



HAL
open science

Etude de dégradations des performances de Piles à Combustible PEM BT alimentées en H₂/O₂ lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement

Malik Tognan

► **To cite this version:**

Malik Tognan. Etude de dégradations des performances de Piles à Combustible PEM BT alimentées en H₂/O₂ lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2018. Français. NNT : 2018INPT0047 . tel-04206499

HAL Id: tel-04206499

<https://theses.hal.science/tel-04206499>

Submitted on 13 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie Électrique

Présentée et soutenue par :

M. MALIK TOGNAN

le mercredi 12 septembre 2018

Titre :

Etude de dégradations des performances de Piles à Combustible PEM BT alimentées en H₂/O₂ lors de campagnes d'endurance: du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

Rapporteurs :

M. FRANÇOIS LAPICQUE, UNIVERSITÉ LORRAINE

M. YANN BULTEL, INP DE GRENOBLE

Membre(s) du jury :

Mme MARIE-CÉCILE PERA, UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE, Président

M. ANDRE RAKOTONDRAINIBE, SOCIETE ORANO, Membre

M. BRUNO AUVITY, UNIVERSITE DE NANTES, Membre

M. CHRISTOPHE COUTANCEAU, UNIVERSITE DE POITIERS, Membre

M. CHRISTOPHE TURPIN, CNRS TOULOUSE, Membre

Résumé de la thèse

Les travaux développés dans cette thèse traitent de la thématique du vieillissement des Piles à Combustible (PàC) à Membranes Echangeuses de Protons Basse Température (PEM BT). L'utilisation d'une PàC dans un contexte stationnaire à l'intérieur d'une batterie H₂ (tandem PàC/Electrolyseur avec un étage de stockage H₂ voire O₂) est envisagée dans le cadre du déploiement d'un micro-réseau insulaire basé sur des sources d'énergie renouvelables (éolien et photovoltaïque). Deux aspects connexes associés à l'utilisation de la PàC et à son vieillissement dans cet environnement sont investigués dans ce travail de thèse : d'une part la manière dont les performances de la PàC et son rendement vont se dégrader au cours du temps et d'autre part les méthodes et outils qui vont être utilisés pour évaluer son état de santé durant sa période d'activité.

La première de ces deux thématiques est abordée via l'étude d'une base de données d'essais en endurance à courant constant effectués sur des prototypes de stack PEM BT fonctionnant en H₂/O₂. L'hétérogénéité du vieillissement pour les différents stacks testés est mise en avant, de même que le découplage entre les pertes d'étanchéité interne et les dégradations des performances en tension au courant nominal durant les différentes campagnes. Une méthodologie proposant une dissociation des dynamiques réversibles et irréversibles de décroissance de la tension de la PàC au cours du temps est ensuite exposée et sert de base à la construction d'un modèle de dégradation de la tension sur un fonctionnement à courant fixe. Le modèle montre des résultats encourageants et une perspective liée à son utilisation dans le cadre du pronostic est suggérée. La question de la sensibilité du vieillissement aux variations dynamiques de la charge est ensuite abordée de manière complémentaire à ces essais d'endurance (effectués à charge constante) via une campagne de vieillissement effectuée sur des monocellules hybridées ou non directement par des supercondensateurs et cyclant sur un profil de courant dynamique. Une comparaison des évolutions des performances des monocellules au cours du temps dans les deux cas (hybridé et non-hybridé) est effectuée et met en avant l'effet du cyclage dynamique sur la dégradation des performances des PàC.

La deuxième thématique touchant les méthodes et outils dédiés à l'évaluation de l'état de santé de la PàC durant son fonctionnement est introduite dans la suite de ces travaux en se penchant notamment sur une des causes majeures de la fin de vie des PàC : l'accroissement du crossover d'H₂ vers l'O₂ lié à la perte d'étanchéité interne de la membrane. Des mesures de tension à vide (OCV) effectuées lors de phases d'arrêt/démarrage sont scrutées a posteriori pour une des campagnes de la base de données d'essais en endurance. L'objectif est de rechercher des éventuelles corrélations entre l'accroissement des fuites internes et l'évolution de ces mesures au cours du temps afin de développer des potentiels indicateurs des fuites internes. Une séquence opératoire de mise en gaz mettant en avant un lien entre le niveau de crossover d'H₂ et la vitesse d'effondrement de l'OCV pour certaines cellules du stack est identifiée et reproduite à l'occasion d'une campagne complémentaire d'essais.

Une dernière partie du manuscrit est finalement consacrée à une approche théorique prospective dédiée à l'intégration d'un phénomène parasite, l'oxydation du Pt, dans la modélisation des performances statiques et dynamiques d'une PàC. Les retombées attendues portent sur l'amélioration de l'interprétation des caractérisations menées régulièrement (EIS, OCV, balayages sinus de forte amplitude aux très basses fréquences...), permettant le suivi du vieillissement.

Mots-clés : Pile à Combustible, PEM, Vieillissement, Dégradation des performances, Etat de Santé, Pertes réversibles, Hybridation directe, Diagnostic, Crossover H₂, Autodécharges, OCV, Caractérisation, Modélisation, Oxydation du Pt

Abstract

This thesis work deals with the thematic of the Low Temperature Proton Exchange Membrane (PEM LT) Fuel Cell (FC) aging. The use of a FC inside a H₂ battery (association of a FC, an electrolyzer and H₂ / O₂ tanks) in a stationary context is considered in an island micro-grid based on renewable energies (wind and solar power). Two axes linked with the FC use and aging in this context are investigated in this work: one of the axes is centered in the study of the FC performance decrease dynamics over time and the other on the development of methods and tools dedicated to the state of health monitoring during the FC operation.

The first thematic is introduced through the exploitation of several aging campaigns performed on PEM FC stack prototypes under constant current solicitations. The stacks considered are fed with pure O₂ on the cathode side. A focus is made on the aging heterogeneity inside the stacks and a decoupling between the nominal voltage degradation dynamics and the development of the H₂ internal leak with time is highlighted for the different stacks and campaigns. A generic methodology dissociating the reversible and the irreversible voltage losses dynamics is proposed and is further used as a basis to model the nominal voltage degradation with time. The model built in this way is showing encouraging results and its potential use for prognostic purpose is suggested. Whereas these investigations focus on the FC performance degradations under constant current solicitation, the impact of load current dynamic variations on the FC aging is also treated with an experimental study performed on single cells. An ageing campaign under a dynamic load profile is performed on several single cells directly hybridized or not by supercapacitors. The hybridized cells are cycling on an almost-constant current profile whereas the non-hybridized cells are cycling on a dynamic one. A comparison of the performances evolution with time in both cases (hybridized and not-hybridized) is done and highlights the effect of the dynamic cycling on the FC performance degradation.

The second thematic dealing with the FC state of health evaluation is introduced with one of the main causes of the FC end-of-life: the development of the H₂ internal leak between the anode and cathode compartments. Open Circuit Voltage (OCV) measurements performed during start-up and shut-down routines phases are scanned a posteriori in one of the aging campaign of the database. The objective is to seek some potential correlations between those OCV measurements and the H₂ internal leak increase over time in order to develop internal leak indicators. A gases introduction operating sequence highlighting a link between the internal leak level and the OCV drift for some stack's cells is identified during some start-up phases and reproduced during a complementary campaign.

A last part of the manuscript is finally dedicated to the integration of a parasitic mechanism (the Pt oxidation) into the FC theoretical quasi-static and dynamic performance modeling. The model integrating this phenomenon is showing some abilities to explain and analyze several experimental features observed on classical performance characterization measurements (EIS, OCV measurements, large amplitude sinus sweep at very low frequency...), opening some perspectives for the FC state of health monitoring.

Key-words: Fuel Cell, PEM, aging, Performances degradation, State of Health, Reversible losses, Direct hybridization, Diagnostic, H₂ crossover, Self-discharge phenomenon, OCV, Characterization, Modeling, Pt Oxidation

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein du Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) à l'École Nationale Supérieure d'Électronique, Électrotechnique, Informatique, Hydraulique et Télécommunications (ENSEEIH) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), au sein du Groupe de recherche en Énergie Électrique et Systémique (GENESYS). Ils ont eu pour cadre un projet FUI (Fonds Unique Interministériel) : le projet Insul'Grid mené par l'industriel Valorem, dans lequel le Laplace, l'ESTIA ainsi qu'Areva Stockage d'Énergie ont pu s'associer.

Le travail d'une thèse n'est jamais le fruit d'une entreprise solitaire et isolée, mais au contraire d'un travail collaboratif, humain et de partage. Je tenais par les quelques lignes qui vont suivre à remercier les personnes qui sont liées de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes tous premiers remerciements vont à monsieur Maurice Fadel (qui a depuis passé la main en tant que directeur adjoint), alors co-directeur du Laplace, pour m'avoir accepté en tant que doctorant au sein du laboratoire, ainsi qu'à Xavier Roboam qui, même s'il a passé la main depuis en tant que directeur (à un certain Christophe Turpin je crois), m'a accueilli au sein de l'équipe Genesys à l'époque pour que j'ai l'opportunité de réaliser ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres du jury de thèse :

- Madame Marie-Cécile Péra, Professeure au FCLab / FEMTO-ST, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse avec équilibre, rigueur et justesse. Merci pour tous les échanges partagés, merci pour la sincérité et la clarté de vos propos.
- Monsieur François Lopicque, Directeur de Recherche au LRGP, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ces travaux avec bienveillance et exigence, et ce malgré la taille du manuscrit... Merci pour tous vos conseils et vos éclairages scientifiques.
- Monsieur Yann Bultel, Professeur au LEPMI, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ces travaux avec rigueur, enthousiasme et clarté. Merci pour tout l'intérêt porté à ce manuscrit, pour toutes les questions et les différents angles d'analyses proposés.
- Monsieur Bruno Auvity, Professeur à Polytech'Nantes, pour toutes les discussions et l'expertise scientifique. Merci pour toutes les remarques, et les échanges autour de l'oxydation du platine en particulier...
- Monsieur Christophe Coutanceau, Professeur à l'IC2MP, pour tout l'intérêt porté à ces travaux. Merci pour tous les enseignements apportés et votre expertise sur la voltammétrie cyclique.
- Monsieur André Rakotondrainibe, Docteur chez ASE, pour sa bienveillance, son expertise et sa gentillesse. Merci pour toutes les discussions et tous les apports à ces travaux.
- Monsieur Christophe Turpin, Directeur de Recherche au Laplace, pour m'avoir fait confiance et m'avoir supporté pendant toute cette thèse. Il est délicat d'exprimer toute ma gratitude en quelques lignes et en essayant d'être succinct (pour changer)... Merci d'avoir su rendre communicative et entraînante toute ta passion autour de l'hydrogène, des piles. Merci pour toute la rigueur scientifique et l'enthousiasme que tu as su amener durant toute la thèse et merci pour le soutien apporté jusqu'à la fin.

Je tiens à présenter des excuses particulières à l'ensemble du jury (et particulièrement aux rapporteurs), concernant la taille (importante) du manuscrit... Merci pour tous les commentaires amenés pendant la soutenance et l'investissement de tous les membres du jury.

Côté ASE, je tiens à remercier Karine Lombard, André Rakotonrainibe encore une fois, et Olivier Verdu pour m'avoir donné accès à toute leur base de données d'essais en endurance ainsi que pour m'avoir aidé à la prendre en main, la comprendre et l'analyser. Merci tout particulièrement à Karine et André pour leur gentillesse, leur pédagogie, leur disponibilité et bien sûr pour la qualité du suivi des campagnes d'endurance.

Merci à l'ensemble du consortium Insul'grid, à Valorem et à l'Estia pour tous les entretiens et réunions. Les échanges ont toujours été extrêmement intéressants et enrichissants, en permettant de replacer ces travaux de thèse dans une perspective beaucoup plus grande.

Côté Laplace, merci à toute l'équipe Genesys bien sûr. Pour ceux qui sont encore là dans les permanents ou non-permanents : merci à Olivier Rallières, pilier de l'activité hydrogène au Laplace, pour sa gentillesse, ses qualités humaines, sa pédagogie... Merci à Eric, pour sa pédagogie, son humour et sa bienveillance. Merci à Nicolas, David, Olivier, Matthieu, Thomas, Loïc, Claude, François, Timothé, Amin, Bruno, Henri, Fabien, Xavier... pour toutes les discussions, et le soutien apporté de près ou de loin. Hors Genesys (mais c'est pas grave, y a quand même des gens supers dans les autres groupes !), merci à Jérémy pour tous les échanges vraiment enrichissants, le soutien apporté, la gentillesse, les discussions (longues) autour des boucles inductives incompréhensibles ; en restant dans le même bureau, merci à Antoine pour toutes les discussions musicales et pour les supers vinyles de Christophe et Bill Evans !

Du bureau E404, merci bien sûr à Thomas qui a été un de mes compagnons de bureau pendant le plus de temps, merci pour tout, des discussions sur la pile aux discussions sur le reste, pour les bières au déli... Merci à Benoît, Isabelle, Mickaël, Maël et Olivier pour tous les supers moments passés au quotidien et parce que c'est ce qui compte le plus quand on jette un regard a posteriori sur les années de thèse après tout. Merci aux autres anciens, Etienne, Sammer, Benedikt, William, Mouss, David, Minh, Joaquin, Maël, Léon, Jeff, Laura... pour toutes les pauses cafés, les bières... Un gros merci pour le groupe des doctorants IRT : Kamil bien sûr pour tout, Alexandra, Sylvain, Sami ; merci à Jonathan, Joseph, Matthieu, Rémy, Yann, Andy, Lucille, Pedro, Kiwi.

Merci à tous les copains qui m'ont soutenus durant ces quelques années : Kevke et Jeanal, parce que la thèse c'est vraiment l'occasion de se faire de bonnes bouffes (et accessoirement quelques contrepets), toute l'équipe de C7 : Riton, Cyril, Vincent : merci pour le soutien ! Un merci spécial à Andrea, qui a été co-doctorant avec moi, co-locataire également, et qui a donc vu de très près tout le déroulement de la thèse, merci pour tout.

Merci à toute la famille, les parents, les frangins, les grands-parents... pour tout le soutien durant cette page qui fut longue, ardue et zombifiante surtout vers la fin.

Enfin, merci à ma compagne Olaia pour m'avoir soutenu et supporté pendant toutes ces quatre années, particulièrement durant la rédaction... Je n'aurais sans doute pas pu en arriver à écrire finalement ces lignes sans elle.

TABLE DES MATIERES

Abréviations et symboles	vii
Introduction Générale	1
Chapitre I – Etat de l’art des mécanismes et modèles de dégradation des Piles à Combustible PEM BT	9
I.1. Introduction du chapitre I	11
I.2. Etat de l’art des mécanismes de dégradation touchant la structure des AMEs en fonctionnement.....	11
I.2.1. Orientation de l’état de l’art en fonction du but poursuivi	11
I.2.2. Liste des mécanismes de dégradation par élément de l’AME.....	12
I.3. Approches de modélisation du vieillissement des PàCs PEM BT	16
I.3.1. Approches théoriques ou mécanistes.....	17
I.3.2. Approches semi-empiriques	20
I.3.3. Approches empiriques	26
I.3.4. Approches couplées / autres approches	33
I.4. Mécanismes associés aux pertes réversibles des performances de PàCs apparaissant durant des périodes longues de fonctionnement.....	34
I.4.1. Gestion de l’eau liquide.....	35
I.4.2. Passivation de la surface active	36
I.5. Conclusion du chapitre I.....	39
Chapitre II - Etude et modélisation de la dégradation des performances de stacks PEM BT H₂/O₂ sur des profils de courant constant	41
II.1. Introduction du chapitre II.....	44
II.2. Description de la base de données des essais en endurance	45
II.2.1. Méthode de traitement de la base de données	45
II.2.2. Paramètres des stacks et conditions opératoires nominales de process.....	46

Table des Matières

II.2.3.	Déroulement et chronologie des campagnes	49
II.2.4.	Données exploitables pour le post-traitement	54
II.2.5.	Mise en forme des données : observation et filtrage des tensions.....	57
II.3.	Analyses de 1 ^{er} niveau sur les causes primaires de fin de vie et les premiers indicateurs de dégradation.....	60
II.3.1.	Pertes de performance au courant nominal entre début et fin de vie.....	60
II.3.2.	Dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne.....	61
II.3.3.	Hétérogénéité des dégradations à l'intérieur des stacks : influence de la position des cellules sur les pertes de performance à la densité de courant nominale et sur la dégradation de leur étanchéité interne	63
II.3.4.	Conditions de process, fréquence des arrêts/démarrages et vieillissement des stacks ..	69
II.4.	Intégration de l'impact des temps d'arrêt/démarrage dans le suivi et l'analyse de la dégradation de la tension nominale au cours du temps	72
II.4.1.	Impact des arrêts/démarrages sur les dynamiques de dégradation de la tension.....	73
II.4.2.	Linéarisation de la tension nominale paramétrée en fonction de Δt	74
II.4.3.	Caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$	77
II.5.	Modélisation de la dégradation de la tension nominale au cours du temps : synthèse d'un modèle intégrant la sensibilité de la dégradation de la tension aux temps d'interruptions	81
II.5.1.	Recomposition de la tension à partir des lois $Td = f(\Delta t)$ et $V0 = f(\Delta t)$	82
II.5.2.	Confrontations modèle / mesure.....	85
II.5.3.	Limites / incohérences du modèle	89
II.5.4.	Bilan et perspectives de l'approche de modélisation développée	90
II.6.	Etude des déviations dans le plan V/J : utilisation de signatures de dégradation théoriques pour identifier la nature physique du vieillissement (campagne C1).....	93
II.6.1.	Allure des dérivées des courbes de polarisation entre début et fin de vie.....	93
II.6.2.	Description du modèle quasi-statique utilisé pour l'analyse des V(J).....	95
II.6.3.	Modélisation des variations des pertes $\Delta\eta(J)$	96
II.6.4.	Séparation des différentes variations des pertes en exploitant les signatures de dégradations théoriques.....	98
II.6.5.	Déviations des courbes de polarisation pour les campagnes C2 et C3.....	101
II.6.6.	Bilan et perspectives de l'analyse des CPLs	104

II.7.	Des causes physiques des pertes réversibles : étude du sens de variation de la tension sur des plages de fonctionnement à courant constant (campagne C3)	105
II.7.1.	Impact de l'historique sur le sens de variation de la tension lors de phases de fonctionnement à courant constant.....	106
II.7.2.	Analyse des dynamiques réversibles et identification d'une piste d'investigation physique..	109
II.7.3.	Bilan de l'analyse	112
II.8.	Conclusion du chapitre II	112
Chapitre III – Analyse et caractérisation de la dégradation des performances de monocellules PEM BT H₂/O₂ hybridées ou non directement par des supercondensateurs sur un profil de courant dynamique		
115		
III.1.	Introduction du chapitre III	117
III.2.	Principe de l'étude expérimentale et conditions opératoires	118
III.2.1.	Contexte de l'étude et objectifs principaux	118
III.2.2.	Dispositif expérimental et conditions de cyclage	119
III.2.3.	Profil de vieillissement	124
III.3.	Méthodes de suivi de l'état de santé des monocellules et chronologie de la campagne..	127
III.3.1.	Chronologie globale de la campagne et cycles quotidiens de fonctionnement	127
III.3.2.	Suivi court terme de l'état de santé des monocellules : indicateurs de 1 ^{er} niveau.....	130
III.3.3.	Suivi long terme de l'état de santé des monocellules : indicateurs de 2 ^{ème} niveau.....	131
III.4.	Déviations des indicateurs de 1 ^{er} niveau avec le temps de cyclage	134
III.4.1.	Evolution des tensions à 1 A/cm ² (courant nominal)	134
III.4.2.	Evolution des balayages sinus de forte amplitude dans le plan V-J	135
III.4.3.	Dérive des paramètres r et c avec le temps.....	139
III.5.	Déviations des indicateurs de 2 ^{ème} niveau avec le temps de cyclage.....	141
III.5.1.	Analyse des courbes de polarisation (CPL).....	141
III.5.2.	Déviations des spectroscopies d'impédance avec le temps	144
III.5.3.	Evolution des indicateurs issus des mesures voltammétriques effectuées à partir de t ₂₅₁	150
III.6.	Conclusion du chapitre III	151

Chapitre IV – Développement d’indicateurs de dégradation pour le suivi de l’état de santé au cours du temps : application au cas du crossover d’H₂ vers l’O₂	155
IV.1. Introduction du chapitre IV	157
IV.2. Recherche a posteriori d’indicateurs potentiels du SOH à partir de mesures routinières de la vie d’un stack (application à la campagne C1).....	158
IV.2.1. Méthodes de diagnostic des fuites internes et tension à vide sous gaz actifs	158
IV.2.2. Mesures de référence pour l’estimation de l’étanchéité interne (campagne C1).....	160
IV.2.3. Mesures de tension à vide disponibles et disparité des conditions opératoires durant les mises en gaz et les inertages.....	162
IV.2.4. Sélection et filtrage des indicateurs potentiels	165
IV.3. Etude de deux indicateurs potentiels extraits sur les phases de mise en gaz $dOCV/dt$ 1 ^{er} min et d’arrêt ($OCV_{\text{pré-inertage}}$) du stack	171
IV.3.1. Analyse d’un indicateur potentiel sur les mises en gaz $dOCV/dt$ 1 ^{er} min	171
IV.3.2. Analyse d’un indicateur potentiel sur les arrêts ($OCV_{\text{pré-inertage}}$)	180
IV.3.3. Bilan des analyses	182
IV.4. Résultats complémentaires et perspectives.....	184
IV.4.1. Campagne complémentaire d’essais sur le stack de la campagne C1 en fin de vie	184
IV.4.2. Résultats et discussion.....	186
IV.4.3. Perspectives	191
IV.5. Conclusion du chapitre IV.....	192
Chapitre V - Analyses théoriques prospectives en vue d’intégrer l’oxydation du Pt dans la modélisation des performances statiques et dynamiques de PàC PEM BT sous gaz actifs (H₂/O₂) et en configuration voltammétrique (H₂/N₂)	195
V.1. Introduction du chapitre V	197
V.2. Description du modèle originellement considéré et de ses limites.....	199
V.2.1. Présentation du modèle phénoménologique pris comme base (rappel chapitre II)	199
V.2.2. Limites et « angles morts » du modèle phénoménologique de la PàC précédemment formulé... ..	201
V.3. Développement du modèle d’oxydation du Pt et couplage avec un modèle classique sous gaz actifs... ..	205

Table des Matières

V.3.1.	Equations d'oxydation du platine développées dans [DAR-03].....	206
V.3.2.	Couplage avec le modèle quasi-statique.....	209
V.3.3.	Impact dynamique sur le modèle d'impédance lors d'une dérivation autour d'un point de fonctionnement en courant (approche petit signal).....	215
V.3.4.	Simulations numériques sur des sollicitations fort signal basse fréquence	221
V.3.5.	Bilan du couplage des deux modèles.....	226
V.4.	Bases du développement d'un modèle voltammétrique intégrant l'oxydation du Pt	228
V.4.1.	Liste des phénomènes occurrents en configuration voltammétrique considérés.....	229
V.4.2.	Equations d'adsorption / désorption des H^+ sur le Pt	230
V.4.3.	Schéma électrique équivalent et résultats de simulations sur des balayages linéaires en tension et en courant.....	231
V.5.	Perspectives d'utilisation du modèle	239
V.5.1.	Interprétation des autodécharges sur des mises en gaz décalées H_2 puis O_2 (cf. chapitre IV).....	240
V.5.2.	Modélisation des pertes réversibles par une oxydation lente du catalyseur	242
V.6.	Conclusion du chapitre V	245
	Conclusion Générale et Perspectives	247
	ANNEXES.....	259
	ANNEXE A : Schéma de certains couplages existants entre les différents mécanismes de dégradation touchant une PàC PEM BT.....	261
	ANNEXE B : Algorithme générique d'extraction des caractéristiques $T_d(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$ pour toutes les campagnes d'endurance	262
	ANNEXE C : Allures de dégradations de la tension recomposables grace au modèle empirique : présentation de plusieurs tracés de principe	264
	ANNEXE D : Organigramme pour la conduite de la campagne de vieillissement sur des monocellules hybrides ou non directement par des supercondensateurs sur un profil de courant dynamique	266
	ANNEXE E : Résultats expérimentaux complémentaires associés à la recherche d'indicateurs du crossover d' H_2 sur les signatures de la tension à vide (chapitre IV)	268
	E-1 Evolution d' OCV_{10s} au cours de la campagne C1	268

Table des Matières

E-2	Détail de l'expression du terme correctif ajouté aux relevés d' $OCV_{\text{pré-inertage}}$	269
E-3	Tracés des chronogrammes des autodécharges provoquées durant la campagne complémentaire (IV.4)	270
ANNEXE F : Démonstration mathématique du modèle d'impédance de la PàC en considérant l'oxydation du Pt (dérivation petit signal).....		274
F-1	Expression de l'impédance faradique de la PàC en négligeant l'influence de l'anode.....	274
F-2	Déclinaison de l'impédance faradique en circuits électriques équivalents (en négligeant les dynamiques diffusives) : présentation de deux propositions et de l'identification des paramètres de ces circuits	279
Références Bibliographiques		283

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviations

A/D	Arrêt/Démarrage
AL	Active Layer (Couche Active)
AME	Assemblage Membrane Electrode
ASE	Areva Stockage d'Energie
BOL	Beginning of Life (début de vie)
BT	Basse Température
C1, C2, C3, C4	Campagne n°1, 2, 3, 4
CPL	Courbe de Polarisation
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique)
EOL	End of Life (fin de vie)
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
EV	Electrovanne
EW	Equivalent Weight (Masse équivalente du polymère en mol d'acide sulfoné par g de polymère)
GDL	Gas Diffusion Layer (Couche de Diffusion)
HR	Humidité Relative
MEA	Membrane Electrode Assembly
OCV	Open Circuit Voltage (Tension à vide)
OCV(ΔP)	Test de détection des fuites internes à l'OCV en imposant un différentiel de pression (ΔP) maintenu entre le compartiment H ₂ et le compartiment O ₂ de 200 mbar
ORR	Oxygen Reduction Reaction (Réaction de Réduction de l'O ₂)
PàC	Pile à Combustible
PEM	Proton Exchange Membrane (Membrane échangeuse de Protons)
PFSA	Polymère acide perfluorosulfoné
PTFE	Polytétrafluoréthylène
S1, S2, S3	Stack n°1, 2 et 3
SC	Supercondensateur
SoH	State of Health (Etat de Santé)
TDFI	Temps de Dépassement du seuil maximal toléré de Fuites Internes
TOR	Tout ou Rien
VC	Voltammétrie Cyclique

Symboles

Symbole	Unité	Description
[X]	mol/L	Concentration de l'espèce X
$\partial V_{\text{PàC}}/\partial J$ = R_{DC}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Dérivée de la tension de la PàC par rapport à la densité de courant sur la caractéristique quasi-statique (pente de la CPL) en valeur absolue
c	V	Partie constante avec la densité de courant de la déviation ΔV
C_{dc}	F/cm ²	Capacité de double-couche électrochimique
C_{diff}	F/cm ²	Pseudo-capacité de diffusion
F (96485)	C/mol	Constante de Faraday
J	A/cm ²	Densité de courant
J_0	A/cm ²	Densité de courant d'échange
J_{lim}	A/cm ²	Densité de courant limite de diffusion
J_n	A/cm ²	Densité de courant de crossover (image de la fuite interne du compartiment H ₂ vers le compartiment O ₂)
k_{Td}	V/h	Pente logarithmique du modèle $Td = f(\Delta t)$
k_{V0}	V	Pente logarithmique du modèle $V0 = f(\Delta t)$
n	-	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction (= 2 dans le cas de l'ORR et de l'oxydation du Pt en PtO)
p_{SEA}	-	Fraction de surface active disponible par rapport à la surface active initiale : ($p_{\text{SEA}}(\text{BOL}) = 1$)
Q_f	$\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$	Débit de fuite sous N ₂ /N ₂ mesuré côté cathodique en maintenant un ΔP de 200 mbar de l'anode vers la cathode
r	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Coefficient directeur de la partie linéaire avec la densité de courant de la déviation ΔV
R (8,314)	J/K/mol	Constante universelle des gaz parfaits
R_{BF} / $R_{\text{BF}}^{\text{1ère inter}}$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Résistance Basse Fréquence (intersection du tracé de Nyquist avec l'axe des réels aux basses fréquences (entre 10 et 0,1 Hz))
R_{cc}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Résistance de court-circuit de la PàC (résistance électronique)

Abréviations et Symboles

R_{ohm}	$\Omega.cm^2$	Résistance ohmique : somme de la résistance de membrane, des résistances de contact et des électrodes
SEA	cm^2_{Pt}/cm^2_{MEA}	Surface électroactive de Pt ramenée à la surface géométrique de l'AME / Facteur de rugosité
T	K	Température
t	h	Temps passé dans les conditions de cyclage (courant constant pour les campagnes du chapitre II - également appelé t_{Jnom} - et sur un profil de courant dynamique pour le chapitre III)
t_0^i	h	Temps/date du démarrage de la $i^{ème}$ plage de fonctionnement continu
Td	V/h	Taux de dégradation de la tension de la PàC
Td ₀	V/h	Taux de dégradation correspondant aux pertes cumulées après chaque arrêts/démarrages (modèle $Td = f(\Delta t)$)
U	V	Potentiel de l'électrode O ₂
V0	V	Ordonnée à l'origine issue d'une régression linéaire sur les mesures de tension
V0 ^{init}	V	Ordonnée à l'origine du modèle $V0 = f(\Delta t)$
V _{balayage}	V/s	Vitesse du balayage linéaire aller et retour en tension lors des mesures de voltammétries cycliques

Alphabet grec

$\alpha (0,5)$	-	Coefficient de transfert généralisé de la réaction d'ORR
$\alpha_{a/c}$	-	Coefficient de transfert de la réaction d'oxydation du Pt dans le sens anodique (a) ou cathodique (c)
β	-	Coefficient de diffusion
γ	-	Ordre de la réaction d'ORR
Γ (210.10^{-6})	C/cm^2_{Pt}	Charge spécifique du polycristallin de Pt pour l'adsorption de l'hydrogène
ΔP	bara / mbar	Différentiel de pression entre les compartiments anodiques et cathodiques ($\Delta P = P_{H_2} - P_{O_2}$)
Δt	h	Temps cumulé aux conditions nominales de cyclage depuis la dernière mise en route de la PàC ($\Delta t = t - t_0^i$)

Abréviations et Symboles

η_0	V	Pertes apparentes lors des démarrages (modèle chapitre II)
η_{act}	V	Pertes d'activation
η_{diff}	V	Pertes de diffusion
η_f	V	Pertes apparaissant lors du fonctionnement de la PàC (modèle chapitre II)
η_{ohm}	V	Pertes ohmiques
η_{PtO}	V	Pertes provoquées par le recouvrement de la surface active de Pt par la couche d'oxyde (PtO)
θ_X	-	Taux de recouvrement surfacique de la surface de Pt par l'espèce X (si rien n'est spécifié : $\theta = \theta_{PtO}$)
λ_X	-	Coefficient de surstoechiométrie de l'espèce X (H ₂ ou O ₂)
ω	J/mol	Paramètre d'interaction énergétique PtO-PtO

INTRODUCTION GENERALE

Le réchauffement climatique et son lien avec l'activité humaine, qui fut pour la première fois évoqué par les travaux de Charles Keeling en 1958, interroge profondément les sociétés humaines depuis maintenant quelques décennies. Les différents modes de transport, de consommation, de communication, de même que les process de production industriels et, de manière plus générale encore, les structures institutionnelles des pays et sociétés sont tous, à des degrés divers, parts de l'engrenage global entraînant l'accroissement des températures via l'émission des gaz à effet de serre. Le recours aux énergies fossiles ainsi que l'accroissement de la demande mondiale en énergie constituent le tandem des causes du réchauffement climatique.

Dans ce contexte, la transition progressive de modes de production énergétique basés sur ces ressources fossiles et fissiles vers des sources d'énergie renouvelables semble primordiale afin de limiter les rejets de gaz à effet de serre et l'emballement climatique. Une des problématiques principales liée à la pénétration de ces sources d'énergie renouvelables dans les réseaux électriques est liée au caractère intermittent de leur production énergétique, opérant un changement de paradigme du point de vue du système de distribution de l'énergie électrique puisque la production n'est plus directement ajustable à la demande et doit intégrer la variabilité de ces sources. La question du stockage de l'énergie vient alors s'insérer de manière très forte à celle du déploiement des énergies renouvelables, puisqu'elle permet d'envisager une valorisation (au rendement du stockage près) de l'ensemble de l'énergie produite.

Dans cette perspective, l'hydrogène (H_2) en tant que vecteur énergétique se pose comme un des candidats les plus prometteurs pour le stockage et la valorisation de l'énergie d'origine renouvelable en particulier pour des stockages intersaisonniers mobilisant des volumes énergétiques très importants. Ce stockage peut de manière concrète s'opérer via un étage de conversion électrochimique et l'emploi d'un électrolyseur stockant l'énergie électrique sous forme d' H_2 . L'hydrogène peut ensuite être utilisé via de multiples applications et notamment réemployé pour générer de l'énergie électrique via l'utilisation d'une Pile à Combustible (PàC).

Le cadre des travaux menés dans cette thèse s'inscrit autour d'un projet de déploiement d'un micro-réseau insulaire se basant sur des sources d'énergies renouvelables éolienne et photovoltaïque (projet Insul'Grid). Afin d'hybrider ces sources intermittentes pour garantir un certain lissage de la production fournie par le micro-réseau, deux étages de stockage sont envisagés : un stockage de type « puissance » (palliant aux variations rapides de la puissance en sortie des sources renouvelables) constitué de batteries d'accumulateurs Li-ion, et un stockage de type « énergie » (dédié au filtrage des variations plus lentes de la puissance) formé d'une batterie hydrogène.

La batterie hydrogène en question correspond à l'association de deux cœurs de conversion électrochimiques ici indépendants, une PàC et un électrolyseur de technologie PEM (Membrane Echangeuse de Protons) BT (basse température), couplés à des réservoirs d' H_2 et d' O_2 sous pression ainsi qu'à un réservoir d'eau (Green Energy Box développée par Areva Stockage d'Energie). Du fait de la récupération de l' O_2 généré par électrolyse de l'eau, la partie PàC est adaptée à un fonctionnement avec de l' O_2 pur. Dans le cadre de ces travaux, toutes les PàCs considérées (monocellules et stacks) présentent donc cette particularité.

Dans le cadre de ce projet, une pré-étude technico-économique est menée afin de dimensionner le micro-réseau insulaire et ses différentes composantes de manière optimale. Un nombre exhaustif de paramètres sont considérés dans cette recherche d'optimum global de dimensionnement, notamment des variables d'ordre économique (telles que les coûts d'installation et de maintenance associés aux différentes technologies envisagées) et technique (rendements des différentes briques entre autres). L'idée est de simuler le comportement du micro-réseau sur des temps longs (10 à 15 ans) et de mettre en regard les choix de dimensionnement d'une part et la balance économique globale d'autre part (coûts d'installation et d'entretien du micro-réseau et revente de la production) sur la fenêtre temporelle de la simulation.

Parmi les multiples paramètres considérés, l'usure des deux briques de stockage est en particulier un des éléments susceptibles d'impacter de manière notable les résultats finaux de l'étude de dimensionnement, à cause des coûts découlant des baisses des performances des stockeurs et des remplacements de leurs éléments défectueux durant leur fonctionnement. Afin de simuler le vieillissement des deux stockeurs, des outils de modélisation des dégradations des performances avec le temps sont donc requis pour estimer ces nombres de maintenances nécessaires, ainsi que les baisses de rendement sur ces simulations.

A l'échelle systémique, le vieillissement des batteries d'accumulateurs Li-ion peut notamment être modélisé à travers l'exploitation de courbes expérimentales de type « cycle to failure » fournies par le fabricant. Ces courbes sont à même de recomposer le lien entre la stratégie d'utilisation et de pilotage du composant d'une part et la dégradation de son état de santé d'autre part en liant, en particulier, le nombre de cycles de charge-décharge réalisables à la profondeur de décharge du composant. C'est à travers l'exploitation de ce type de courbes, combinée à l'utilisation de modèles recomptant les cycles de charge-décharge à partir d'un profil de puissance donné ou bien en raisonnant en termes d'énergie maximale échangeable par la batterie durant sa vie (comme décrit dans [RIG-14]) que la dégradation de la brique de stockage Li-ion est prise en compte dans le cadre de cette étude de dimensionnement ([HEN-16]).

Du point de vue de la batterie hydrogène et des cœurs de conversion électrochimique PàC et électrolyseur, il n'existe pas d'équivalent (au sens large) à la courbe « cycle to failure » des batteries d'accumulateurs Li-ion sur lequel se baser pour modéliser le vieillissement à l'échelle macroscopique. Les données des fabricants en termes de durabilité sont en général limitées à un taux de dégradation en tension sur un point nominal de fonctionnement en courant (ou bien un nombre d'heures d'utilisation garantie en dessous d'une certaine perte de rendement – en général de 10 % – par rapport au rendement initial).

Ce taux de dégradation en tension peut éventuellement être utilisé pour modéliser la décroissance des performances de la PàC ou de l'électrolyseur au cours du temps (comme fait dans [GAR-14] et [GUI-15] dans un contexte similaire), cependant il ne consiste au final qu'en un simple compteur d'heures de fonctionnement et n'apporte aucune information sur la manière dont l'utilisation de la PàC / de l'électrolyseur (à travers par exemple le courant de charge) peut impacter les dynamiques d'usure des assemblages membrane électrode (AMEs).

Dans l'optique de proposer une approche un peu plus développée que l'emploi d'un taux de dégradation fixe de la tension au cours du temps pour simuler le vieillissement, un premier objectif général a donc été défini pour ces travaux sur le **développement d'outils de modélisation de la dégradation des performances pour la batterie hydrogène.**

Un second objectif, lié à l'utilisation concrète de la batterie hydrogène et portant sur le **développement d'indicateurs de l'état de santé envisageables pour le suivi du vieillissement de la PàC** / de l'électrolyseur, a également été formulé en parallèle du premier objectif. En définitive, **seule la partie PàC a été prise en compte** dans nos travaux, en considérant qu'elle constituait la part la plus critique de la batterie hydrogène en termes de durabilité.

Deux thématiques ont donc structuré la thèse avec d'une part, l'étude et la modélisation des dégradations des performances au cours du temps de PàC PEM BT fonctionnant en H₂/O₂ (thématique 1) et d'autre part, la synthèse et construction d'outils pour suivre l'état de santé de la PàC durant sa période de fonctionnement (thématique 2).

Pour chacune des deux thématiques, les stratégies d'investigation initiales ont consisté en particulier en des approches reposant sur l'exploitation de données de campagnes d'endurance.

De manière plus précise, une base de données d'essais en endurance constituée sur plusieurs années par Areva Stockage d'Energie a notamment servi de support au déploiement des travaux de thèse. Ces essais d'endurance ont en particulier été menés sur des prototypes de stacks PEM BT H₂/O₂ sur des profils de courant constant, donc dans des conditions proches de celles des applications stationnaires et du contexte du projet. Deux paramètres centraux susceptibles de constituer des critères d'arrêt des campagnes, et donc de fin de vie pour les stacks, ont été suivis et contrôlés systématiquement durant ces campagnes. Les tensions des stacks et de leurs cellules, donnant une image directe de la dégradation du rendement au cours du temps (toutes les conditions opératoires étant figées par ailleurs, y compris le courant), ont ainsi été supervisées, de même que le niveau des fuites internes (plus précisément du compartiment H₂ vers le compartiment O₂) des différents stacks.

En parallèle, l'étude d'une autre campagne expérimentale d'endurance réalisée au laboratoire Laplace sur des monocellules PEM BT H₂/O₂ (développées par ASE) hybridées ou non directement par des supercondensateurs (SCs) et cyclant sur un profil de courant présentant de fortes variations dynamiques a également été envisagée pour ces investigations (en guise d'ouverture sur la sensibilité des dégradations aux variations rapides de la charge). Cette dernière campagne a été également motivée par des travaux antérieurs réalisés au laboratoire Laplace sur l'hybridation directe entre PàCs et SCs ([MOR-13]). La validation de l'effet bénéfique d'une telle hybridation sur la durée de vie de la PàC a donc été une des raisons poussant à la réalisation de cette campagne.

Afin de servir de support aux investigations menées sur la base de données disponible, une idée initiale a été de chercher à **exploiter le modèle phénoménologique de la PàC** développé au laboratoire Laplace ([FON-05], [RAL-11], [LAB-16]). Ce modèle entend décrire les différents phénomènes occurrents durant la conversion électrochimique en identifiant, entre autres, la nature et l'amplitude des différentes pertes de la PàC apparaissant durant son fonctionnement, de même que certaines de ses dynamiques (associées par exemple aux phénomènes de double-couche électrochimique et de diffusion / transport des espèces à l'intérieur de l'AME).

L'utilisation de ce modèle est notamment envisageable dans le cadre de la première thématique développée dans ces travaux, à travers la recomposition de lois de dégradation empiriques pour chacun des paramètres du modèle de manière rétroactive à partir de l'exploitation de phases de caractérisation (courbes de polarisation, spectroscopies d'impédance électrochimique, voltammétries cycliques...) répétées le long des campagnes d'endurance. Autrement dit, les paramètres physico-chimiques du modèle identifiés lors de ces phases de caractérisation seraient ainsi mis en regard du temps de cyclage afin de reconstituer ces lois empiriques a posteriori, avant de pouvoir potentiellement les associer à un stress donné dans un second temps.

De manière plus directe, le modèle peut également être utilisé en tant que base analytique pour poser un diagnostic de l'état de santé de la PàC à partir des phases de caractérisation à un instant t donné (identification de la nature des pertes de la PàC ou bien d'un paramètre particulier utilisé comme indicateur de l'état de santé), dans le cadre de la deuxième thématique.

Lors de l'exploitation des données des différentes campagnes d'endurance, certains verrous limitant l'application de cette démarche ont cependant été identifiés.

Premièrement, les phases de caractérisation échantillonnées n'ont pas toujours été effectuées de manière répétée et reproductible le long des campagnes d'endurance (ce qui rend problématique leur utilisation) ou bien ne sont tout simplement pas disponibles. Le positionnement par rapport à ce verrou a été de proposer une exploitation des phases de caractérisation a minima quand elles se présentaient et, dans le cas contraire, de se pencher sur les informations les plus abondantes contenues dans la base de données : **les mesures de tension sur le point nominal de fonctionnement en courant.**

L'intérêt des investigations s'est alors focalisé sur les dynamiques de dégradation de la tension des différents stacks durant les campagnes d'endurance, en examinant notamment la sensibilité de ces dynamiques aux interruptions opérées lors des phases d'arrêt et de démarrage. De manière plus spécifique, il est apparu intéressant de se pencher sur la présence de certaines pertes réversibles apparaissant lors de longues phases d'utilisation continue des stacks (quelques dizaines à quelques centaines d'heures), ainsi que sur l'impact spécifique de ce type de pertes sur l'ensemble des dégradations des performances visibles durant l'endurance.

Afin de répondre au premier objectif général des travaux, et compte tenu de la présence partielle voire de l'absence de phases de caractérisation durant certaines campagnes, une approche empirique de modélisation des dégradations des performances en tension a finalement été privilégiée.

Outre la problématique de la disponibilité des mesures de caractérisation exploitables sur les données expérimentales, un **deuxième verrou** lié à l'utilisation du modèle phénoménologique de la PàC a été identifié. Plus précisément, certains doutes sont apparus quant à la capacité du modèle utilisé à identifier et décrire tous les différents phénomènes impliqués dans la conversion électrochimique du composant de manière robuste et fiable, à partir des mesures de caractérisation. Durant les travaux de thèse d'Isabelle Labach menés au sein du laboratoire Laplace ([LAB-16]), qui ambitionnaient notamment de décrire le comportement de la PàC à l'intérieur de différents domaines de caractérisation (électrique, fréquentiel et thermodynamique) avec un jeu unique de paramètres, plusieurs incohérences du modèle ont été soulignées en croisant certaines phases de caractérisation entre elles.

En particulier, le modèle utilisé en l'état actuel ne permet pas d'expliquer de manière physique la différence existant entre la résistance basse fréquence de la PàC identifiée à partir des spectroscopies d'impédance et la pente de la courbe de polarisation. Plusieurs phénomènes ont été évoqués durant les travaux déployés dans [LAB-16] afin d'expliquer ces incohérences, notamment la présence d'une oscillation de la concentration en O_2 dans les canaux à la cathode durant la spectroscopie d'impédance ou bien l'occurrence de réactions parasites comme l'oxydation du catalyseur (Pt) pour expliquer la différence entre la résistance basse fréquence et la pente de la courbe de polarisation.

La présence potentielle de ces phénomènes physiques non pris en compte par le modèle peut particulièrement biaiser l'identification des phénomènes que le modèle entend considérer, limitant

ainsi son utilisation et exploitation pour effectuer un diagnostic à un instant donné et pour recomposer a posteriori des évolutions temporelles de paramètres afin de modéliser le vieillissement (l'incertitude sur les paramètres identifiés est problématique dans le cas des approches que l'on souhaite déployer).

Le positionnement pris par rapport à ce verrou a donc été d'**utiliser le modèle seulement en tant que support qualitatif pour étudier des déviations de performances au cours du temps** à partir de mesures de référence initiales sur les campagnes d'endurance (celles où des phases de caractérisation étaient disponibles), mais **sans proposer des identifications de paramètres du modèle à partir d'une étape d'optimisation par rapport aux mesures**.

En parallèle, il est apparu également intéressant de proposer une **approche théorique prospective** en vue d'intégrer de nouveaux phénomènes dans le modèle et de le rendre plus robuste et cohérent physiquement. Un phénomène en particulier a été ciblé, en se basant sur des retours d'expérience internes et des travaux de la littérature ([SUB-12], [ROY-07]) : **l'oxydation du Pt à la cathode**.

Outre les retombées attendues en termes d'interprétation et de modélisation des phases de caractérisation de la PàC, certains travaux de la littérature établissant un lien étroit entre la présence de ce phénomène et plusieurs mécanismes de dégradation des performances réversibles ou irréversibles des PàCs ont également motivé cette approche. De manière plus précise, il est possible que la présence d'oxydes de Pt entraîne des pertes réversibles en tension (comme montré dans [BOR-16]) et joue un rôle clé dans le mécanisme de dissolution du Pt, cause irréversible de perte de surface active et de baisse des performances en tension ([DAR-03]). Une utilisation potentielle de ces analyses théoriques prospectives dans le cadre de futurs travaux de modélisation physique des phénomènes de dégradation a donc également motivé ce point.

En dehors de la volonté de s'intéresser de manière fine aux dynamiques de dégradation de la tension à courant constant et de cet aspect théorique prospectif lié au développement du modèle phénoménologique de la PàC, une autre idée a également été de chercher à valoriser la base de données des essais d'endurance en donnant un retour d'expérience sur les **capacités des mesures routinières de la vie des stacks à fournir un premier niveau de diagnostic de leur état de santé** (dans le contexte de la deuxième thématique). L'objectif derrière cette idée a été d'investiguer sur la possibilité d'extraire une estimation de l'état de santé de la PàC à partir de données non issues de séquences opératoires provoquées intentionnellement, et de développer des méthodes d'estimation de l'état de santé peu voire non contraignantes du point de vue de l'utilisation de la PàC.

Dans le cadre de cette démarche, on s'est penché plus particulièrement sur un phénomène à la fois indicateur et cause de la dégradation de l'état de santé des PàCs : le crossover d' H_2 vers l' O_2 .

Pour toutes les campagnes de la base de données, la dégradation de l'étanchéité interne et le développement du crossover d'hydrogène ont été la cause principale d'arrêt sur les différents stacks, ce qui souligne le caractère crucial que revêt le diagnostic des fuites internes et en quoi il est primordial d'en assurer le suivi durant la vie du composant. Plutôt que de faire une revue des différentes méthodes de diagnostic des fuites internes existantes et de les éprouver une à une, ce qui a par ailleurs déjà été fait en partie dans [GEN-16], l'option choisie a donc été celle de chercher à exploiter les mesures routinières de la vie de la PàC, et en particulier les mesures de tension à vide lors des arrêts et démarrages, pour chercher à développer d'autres indicateurs des fuites internes. Deux aspects ont sous-tendu le développement de tels indicateurs : la volonté d'améliorer la fiabilité et la robustesse de la méthode de diagnostic et de l'indicateur extrait d'une part, et la facilité d'implémentation de la méthode dans un contexte réel d'autre part.

Les travaux présentés durant ce manuscrit seront finalement articulés autour de cinq chapitres distincts, axés pour les trois premiers autour de la thématique de l'étude et de la modélisation des dégradations performances de PàCs au cours du temps et, pour les deux derniers, autour du développement d'outils pour évaluer l'état de santé de la PàC durant son fonctionnement.

Le **premier chapitre** viendra proposer un état de l'art des mécanismes de vieillissement principaux occurrents dans les PàCs PEM BT ainsi que de plusieurs approches de modélisation des dégradations des PàCs (mécanismes de dégradation et dégradation des performances). Les objectifs du chapitre seront notamment de synthétiser les principales causes de limitation de la durée de vie de la PàC d'une part, ainsi que de lister plusieurs approches de modélisation des dégradations des performances de la PàC potentiellement utilisables et transposables à notre cas d'autre part. Une section sera consacrée à un petit état de l'art des mécanismes physiques attribués aux pertes réversibles apparaissant lors des phases de fonctionnement continu longues (de quelques heures à quelques centaines d'heures).

Durant le **chapitre II**, une étude exhaustive de la base de données d'essais en endurance d'ASE sera faite. Les résultats en termes de durabilité seront analysés en regardant les déviations des deux grandeurs susceptibles d'être des critères de fin de vie pour les différents stacks : la tension nominale et son écart par rapport à sa valeur en début de vie au cours du temps et l'évolution de l'étanchéité interne. Seront mis en avant en particulier : l'hétérogénéité des dégradations en tension à l'intérieur des différents stacks entre le début et la fin de vie ainsi que l'impact des conditions opératoires sur les vitesses de décroissance de la tension et de dégradation de l'étanchéité interne durant les campagnes.

Une analyse fine des dynamiques de dégradation de la tension au cours du temps sera ensuite menée en prêtant une attention particulière à l'impact des temps d'arrêts/démarrages sur l'évolution des pertes réversibles. Un outil analytique sera développé pour dissocier les pertes apparaissant durant le fonctionnement à courant continu des pertes apparentes après chaque démarrage de la campagne. En se basant sur cet outil analytique, un modèle de dégradation de la tension de la PàC sur un point de courant nominal en fonction du temps sera proposé et sa robustesse sera testée sur les campagnes de la base de données. En complément, une étude des déviations de certaines courbes de polarisation sera proposée pour tenter de remonter aux causes physiques des dégradations des performances dans le cas d'une campagne. Une analyse des dynamiques réversibles et de l'impact de l'historique de fonctionnement du stack sur le comportement de la tension durant l'une des campagnes sera ensuite exposée afin de soulever une piste physique cohérente susceptible d'expliquer les allures expérimentales.

Le **chapitre III**, introduira la thématique de l'impact des dynamiques de courant sur le vieillissement des PàC à travers une campagne d'endurance menée sur des monocellules (campagne menée au laboratoire Laplace). L'évolution des performances de ces piles, hybridées ou non directement par des SCs et ayant cyclé sous un profil de courant présentant des variations assez violentes, sera exposée en détail. Les piles hybridées, du fait du filtrage des harmoniques de courant par les SCs connectés directement à leurs bornes, voient un profil quasi-constant en courant quand les piles non-hybridées cyclent sur le profil entier présentant toutes les sollicitations dynamiques. Cette étude expérimentale, en plus de mettre en regard l'évolution de performances de PàCs sur deux profils de charge différents (filtré et non-filtré), permettra également de donner une première information sur le caractère bénéfique ou non de l'hybridation directe dans ces conditions, à l'échelle élémentaire de la monocellule.

Le **chapitre IV** viendra ensuite se consacrer au développement d'indicateurs de l'état de santé de la PàC pour le suivi du vieillissement en cours de fonctionnement. Une campagne de vieillissement de la base de données (la plus longue) sera en particulier utilisée afin d'investiguer sur les potentialités des mesures à vide effectuées lors des phases transitoires d'arrêt/démarrage à donner une première information sur l'état de santé de la PàC et, plus précisément, sur l'amplitude et l'identification des fuites internes et du crossover d' H_2 vers l' O_2 . L'ambition de l'étude sera de s'appuyer sur le retour d'expérience de cette campagne afin d'identifier, parmi plusieurs mesures non-intentionnellement provoquées pour évaluer l'état de santé de la PàC, des candidats potentiels pour le suivi des fuites internes. Une méthodologie générique d'exploitation des mesures routinières a posteriori, dans l'optique de rechercher des candidats intéressants pour le suivi des fuites internes, sera notamment décrite et appliquée. Des séquences opératoires originales visant à extraire un ou plusieurs indicateurs des fuites internes seront également testées expérimentalement et analysées.

Enfin le **chapitre V**, se concentrera non plus sur les séquences opératoires à appliquer en elles-mêmes pour extraire un indicateur de l'état de santé, mais sur des analyses théoriques prospectives visant à continuer de développer le modèle semi-empirique de la PàC. En particulier, le but sera d'examiner l'impact de l'introduction du phénomène d'oxydation du platine dans la modélisation des performances statiques et dynamiques de la PàC et d'observer si l'introduction de ce phénomène permet d'améliorer la cohérence physique de l'ensemble du modèle ainsi que sa fiabilité. Une première base pour construire un modèle de la PàC en configuration voltammétrique (H_2/N_2 humidifié) sera également initiée toujours dans l'optique de servir de support à un diagnostic robuste et cohérent physiquement.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART DES MECANISMES ET MODELES DE DEGRADATION DES PILES A COMBUSTIBLE PEM BT

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

I.1.	Introduction du chapitre I.....	11
I.2.	Etat de l'art des mécanismes de dégradation touchant la structure des AMEs en fonctionnement	11
I.2.1.	Orientation de l'état de l'art en fonction du but poursuivi	11
I.2.2.	Liste des mécanismes de dégradation par élément de l'AME	12
I.3.	Approches de modélisation du vieillissement des PàCs PEM BT.....	16
I.3.1.	Approches théoriques ou mécanistes	17
I.3.2.	Approches semi-empiriques	20
I.3.3.	Approches empiriques.....	26
I.3.4.	Approches couplées / autres approches.....	33
I.4.	Mécanismes associés aux pertes réversibles des performances de PàCs apparaissant durant des périodes longues de fonctionnement.....	34
I.4.1.	Gestion de l'eau liquide	35
I.4.2.	Passivation de la surface active	36
I.5.	Conclusion du chapitre I.....	39

I.1. Introduction du chapitre I

Les objectifs de ces travaux de thèse orientés sur le vieillissement des piles à combustible (PàC) à membranes échangeuses de protons basse température (PEM BT) sont séparés en deux axes liés d'une part, à l'étude et modélisation des dynamiques de dégradation des performances de stacks et monocellules PEM BT H₂/O₂ à travers des analyses expérimentales (chapitres II et III) et d'autre part, au développement d'outils de diagnostic dédiés au suivi des dégradations au cours du temps (chapitre IV et V).

Ce chapitre introductif propose de réaliser un premier inventaire des mécanismes de dégradation les plus recensés dans la littérature pour les PàCs PEM BT, ainsi que de parcourir différentes approches consacrées à la modélisation des dégradations des PàC durant leur fonctionnement afin de servir de support aux travaux présentés dans les chapitres II et III. Pour chacun des chapitres IV et V, les contextes bibliographiques, spécifiques aux investigations menées en leur sein, seront resitués au début de chacun d'entre eux.

Une liste des phénomènes responsables de l'usure des différentes couches de l'AME est en particulier proposée dans un premier temps, avant de lister plusieurs démarches de modélisation des mécanismes de dégradation de la PàC et/ou de la dégradation de ses performances par la suite.

Une section consacrée aux pertes réversibles pouvant apparaître lors de fonctionnement en endurance de PàCs est également développée, dans un dernier temps, afin de recenser plusieurs mécanismes qui leur sont attribués et des facteurs pouvant affecter leurs dynamiques.

I.2. Etat de l'art des mécanismes de dégradation touchant la structure des AMEs en fonctionnement

L'objectif de cette partie est de présenter une courte synthèse des mécanismes principaux de dégradation touchant les différentes couches de l'assemblage membrane électrode (AME) durant le fonctionnement de la PàC.

Les différentes classifications envisageables pour effectuer une revue des dégradations occurrentes sur les PàCs durant leur utilisation sont d'abord présentées, avant que ne soient listés par élément de l'AME certains des mécanismes dégradants les plus référencés dans la littérature.

I.2.1. Orientation de l'état de l'art en fonction du but poursuivi

Plusieurs manières de faire le recensement des différents mécanismes de dégradation sont envisageables en fonction de l'objectif poursuivi (Tableau I-1) :

- En privilégiant une classification par champs disciplinaires liés à la nature physique de la dégradation (dégradation mécanique, chimique, électrochimique ou thermique).
- Par zone de l'AME impactée par le mécanisme de vieillissement.
- Par mode opératoire de la PàC (vision utilisateur) : reconstitution partielle ou complète de la causalité entre le cycle de fonctionnement imposé à la PàC et le/les mécanisme(s) de dégradation sollicités.
- Par effet mesurable (symptôme) de la dégradation sur les performances de la PàC.

Type de classification	Par nature physique des dégradations	Par élément de l'AME impacté	Par mode opératoire de la PAC	Par symptôme / effet mesurable de la dégradation
Exemples	<ul style="list-style-type: none"> • Chimique : attaque du Nafion (membrane) par les radicaux libres • Electrochimique : dissolution / migration Pt • Mécanique : cyclage hydrique et dégradation de la membrane 	<ul style="list-style-type: none"> • Membrane : cyclage hygrothermique et dégradation chimique • AL : dégradation du catalyseur (Pt) et du support carboné • GDL : corrosion, perte d'hydrophobicité • Plaques bipolaires, joints : corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> • Arrêts/démarrages : corrosion du carbone en présence du front H₂/Air • Cyclage dynamique en courant-tension : dissolution-agglomération Pt • OCV : dégradation chimique de la membrane - corrosion du carbone 	<ul style="list-style-type: none"> • Crossover H₂ • Evolution des pertes dans le plan V(J) • Evolutions des résistances sur les EIS • Analyse des effluents de la PàC (rejet de HF) • Perte de surface active mesurée par voltammétrie cyclique
Objectif recherché	Classification par champ disciplinaire	Localisation de la dégradation / Classement des composants en fonction de la criticité de leur vieillissement	Etablir des arbres de causalité en partant de la manière d'utiliser la PAC vers l'impact sur les mécanismes de dégradation	Partir des outils disponibles pour évaluer le SOH de la pile en conditions réelles et recenser les effets répertoriés des dégradations avec les mesures associées
Perspective	Vision scientifique / pédagogique	Amélioration / Développement des AMEs	Développement de stratégies d'utilisation de la PAC pour limiter les différents mécanismes de dégradation	Développer / utiliser des outils de caractérisation des dégradations - suivi du SOH / Thématique outils de diagnostic on-line des dégradations

Tableau I-1 – Différents axes de classification des dégradations occurrentes sur les PàCs durant leur fonctionnement

Plusieurs travaux proposent une revue exhaustive des différents mécanismes de dégradation en adoptant principalement l'axe de classification des mécanismes par élément de l'AME impacté ([BOR-07], [SCH-08(1)], [BRU-08], [WU-08], [BUC-09], [MEN-12] ou encore [DUB-14]). C'est en majorité sur ces travaux que se basera la synthèse des différents mécanismes de vieillissement proposée dans la section suivante.

1.2.2. Liste des mécanismes de dégradation par élément de l'AME

Les dégradations mentionnées dans les prochains paragraphes concernent, sauf mention contraire, l'usure irréversible des matériaux et des propriétés intrinsèques de chacun des éléments de l'AME.

Les mécanismes relatifs aux empoisonnements causés par la présence d'impuretés dans le combustible (CO, H₂S...) ou l'oxydant (NO_x, SO₂...) ne seront pas détaillés ici (plus de renseignements sont disponibles dans [CHE-07]), de même que ceux causés par les cycles de gel/dégel (auxquels un chapitre entier est consacré dans [MEN-12]).

1.2.2.1 Membrane

Les membranes échangeuses de protons des piles à combustible basse température de type polymères acides perfluorosulfonés (PFSA) peuvent être, durant la vie de la PàC, sujettes à des dégradations d'ordre chimique, mécanique et thermique. Les dégradations thermiques ne seront pas détaillées ici mais apparaissent, en général, quand l'état de dégradation de la membrane est déjà assez avancé (plus d'informations sont disponibles dans [WU-08]).

- Dégradation chimique

Le polymère de la membrane peut se décomposer durant le fonctionnement de la PàC du fait de la présence de radicaux libres hydroxyles et hydroperoxydes (OH° et OOH°) dans la membrane. Cette décomposition entraîne une perte massique du polymère et l'affinement de la membrane, favorisant l'apparition de cracks et de fêlures.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la présence de ces radicaux libres, impliquant notamment la présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions métalliques (Fe^{2+} ou Cu^{2+}) dans la membrane ([BRU-08]).

Le peroxyde d'hydrogène peut être formé directement à la cathode et également à l'anode par réaction de l' O_2 passant par crossover à travers la membrane avec l'hydrogène adsorbé sur le Pt ([MIT-07]).

L' H_2O_2 migre ensuite dans la membrane pour réagir avec les ions métalliques (dont la présence peut résulter de la corrosion des plaques bipolaires comme mentionné dans [WU-08]) pour former les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes qui seront responsables de la décomposition du polymère. La présence d'ions métalliques dans la membrane, en plus de favoriser la formation de radicaux libres, peut également diminuer la conductivité protonique ([BRU-08]).

Le suivi d'espèces telles que le fluorure ou bien les ions sulfates (qui sont des produits de la décomposition du PFSA) dans les effluents de la PàC peut fournir des informations sur la dynamique globale de la dégradation chimique de la membrane même si, du fait d'une inhomogénéité de l'affinement, la dégradation puisse être très localisée ([SHA-09]).

Un fonctionnement à l'OCV, de même qu'une humidité relativement faible et une température élevée sont par ailleurs souvent considérés comme des facteurs favorisant largement ce mécanisme (les tests de vieillissement accéléré dédiés à la dégradation chimique de la membrane se déroulent d'ailleurs souvent à l'OCV comme rappelé dans [BOR-07]).

- Dégradation mécanique

Le cyclage mécanique amené par les variations d'humidité relative et de température dans l'AME peut fragiliser la membrane et provoquer, à terme, la formation de cracks et de pinholes et sa rupture ([WU-08], [KUN-05]), de même que des sollicitations mécaniques trop brusques amenées par les variations dynamiques de pression entre les compartiments H_2 et Air/ O_2 ([BRU-08]).

Kundu et al. ([KUN-05]) ont mis en avant en particulier la sensibilité des propriétés mécaniques des membranes aux variations d'humidité et le raidissement de la membrane au cours du temps.

Le couplage des deux cyclages (mécanique et chimique) peut par ailleurs accélérer très largement la dégradation de la membrane et avancer l'apparition des premiers pinholes et des premières ruptures mécaniques ([LIM-14]).

- Crossover d'H₂ vers l'O₂ (crossover H₂)

Bien que le crossover d'O₂ et d'N₂ (dans le cas de fonctionnement en air) de la cathode vers l'anode soient présents durant le fonctionnement de la PàC, le crossover d'H₂ vers l'O₂ (noté crossover H₂ par la suite) est en général considéré comme étant le plus prépondérant ([INA-06]).

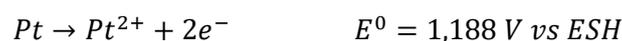
L'amplitude du crossover H₂ est à la fois un symptôme de la dégradation de la membrane et de la perte de son aptitude à assurer l'étanchéité entre les compartiments anodiques et cathodiques entre eux, mais également un des facteurs de sa dégradation (l'H₂ passant par crossover peut réagir directement avec l'O₂ par combustion catalytique et favoriser la création de « hot spots » et la génération de radicaux libres ([INA-06])). Son développement est donc autocatalytique et son allure souvent exponentielle dans le temps ([INA-06], [CLE-03]).

1.2.2.2 Couches catalytiques

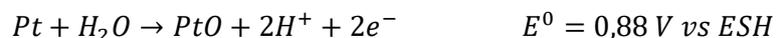
Plusieurs mécanismes dégradants peuvent toucher les couches catalytiques durant le fonctionnement de la PàC et en particulier le catalyseur et son support carboné ([BRU-08], [DUB-14]) :

- La dissolution des nanoparticules de Pt et leur redéposition dans la membrane (précipitation avec l'H₂ passant par crossover et formation d'une bande de Pt) ou évacuation dans les effluents de la PàC.
- La dissolution des nanoparticules de Pt et leur redéposition sur les particules plus grandes (maturation d'Ostwald).
- Agglomération des nanoparticules de Pt par coalescence (mouvement Brownien). Même si l'effet sera le même que pour la maturation d'Ostwald (perte de surface active de Pt), la cause physique est de nature différente et l'effet sur la distribution des rayons de particules de Pt est sensiblement différent de celui de la maturation d'Ostwald. La présence de ce mécanisme et son importance dans la perte de surface active est parfois remise en question ([BRU-08]).
- Corrosion du support carboné.

Les particules de Pt peuvent se dissoudre en Pt²⁺ aux potentiels explorés par la cathode durant le fonctionnement de la PàC selon la réaction suivante :



Cette réaction est fortement couplée avec la réaction d'oxydation du Pt en PtO ([BRU-08]) :

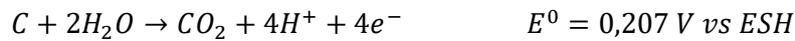


Si cette deuxième réaction (oxydation du Pt en PtO) est importante dans le mécanisme global de dissolution du Pt (les variations de la couche d'oxydes ont un impact sur la première réaction de dissolution), elle n'est en revanche pas directement dégradante pour le Pt (le film d'oxydes agissant même comme un frein à la première réaction de dissolution en formant une couche protectrice selon [ZIH-16]).

Les particules peuvent ensuite précipiter dans la membrane et entraîner la formation d'une bande de Pt ([BOR-07], [DUB-14]) ou bien se redéposer sur des particules plus grosses lors du processus de maturation d'Ostwald (la dissolution est favorisée pour les particules ayant les rayons les plus petits). Les deux cas vont avoir pour conséquence une diminution de la surface active de Pt disponible pour la réaction principale avec ou sans pertes massiques de Pt selon que le Pt²⁺ va se précipiter dans la membrane ou bien se réduire sur des particules plus larges.

Les facteurs favorisant la dissolution du Pt généralement évoqués sont les niveaux de potentiels, l'humidité relative et les cycles de tension ([BOR-06], [ZIH-16]).

La corrosion du carbone peut également se produire aux potentiels classiques explorés par la cathode :



Dû à sa cinétique très lente, son impact durant le fonctionnement habituel de la PàC est en général négligé pour les potentiels inférieurs à l'OCV. En revanche plusieurs phases de fonctionnement peuvent la favoriser de manière assez importante en particulier à la cathode dans le cas de la présence d'un front Air/H₂ à l'anode durant les phases de purges ou de mises en gaz comme mis en évidence dans [LIN-12] ou [LEE-07]. Une starvation H₂ peut également provoquer la corrosion du carbone avec la présence de potentiels élevés localement à la cathode et d'un courant inverse sur une portion de la surface de l'AME ([DAR-06]). Dans le cas d'une inversion de tension consécutive à une starvation H₂ trop sévère, la corrosion du carbone peut également se produire à l'anode ([TAN-04]).

La corrosion du support carboné va entraîner le détachement des nanoparticules de Pt de leur support et donc causer une perte de surface active supplémentaire, mais également entraîner une perte de porosité et d'hydrophobicité dans la couche active ([DUB-14]).

La perte de surface active causée par l'agglomération des particules de Pt entre elles lors de la maturation d'Ostwald peut également avoir un effet sur la résistance de transport de l'O₂ au plus près des particules de Pt comme développé dans [JOM-12].

1.2.2.3 GDL

Les GDL (Gas Diffusion Layer) peuvent être sujettes à la corrosion et voir leurs propriétés hydrophobes décroître au cours du temps (l'oxydation des atomes de carbone en groupes carboxyles et phénols qui sont hydrophiles est en particulier mentionnée dans [BOR-07]). La perte du PTFE qui est l'agent hydrophobe de la GDL peut entraîner une augmentation conséquente des pertes diffusives en fonctionnement par une tendance à l'engorgement ([SCH-04]).

Park et al. ([PAR-15]) effectuent une revue des dégradations occurrentes sur les GDLs en les divisant en deux catégories : mécaniques et chimiques. Les dégradations mécaniques mentionnées peuvent provenir des fluctuations de la compression de la GDL ainsi que des cycles de gel/dégel. L'érosion de la GDL est également mentionnée dans le cas de forts débits (donc particulièrement côté Air) causant des pertes massiques affectant la structure de la GDL avec une diminution de l'angle de contact et du caractère hydrophobe de la couche de diffusion.

1.2.2.4 Plaques bipolaires et gaskets

La corrosion et la dégradation de la résistance interfaciale entre la plaque bipolaire (BP) et la GDL sont des mécanismes pouvant causer le vieillissement des plaques bipolaires ([BRU-08], [JAH-16]). Durant le fonctionnement de la PàC, les conditions oxydantes à l'anode et réductrices à la cathode amènent la formation d'une couche d'oxyde et la corrosion de la plaque bipolaire ([JAH-16]). L'humidité, le milieu acide de la pile ainsi que les tensions élevées favorisent et promeuvent cette corrosion (de la même manière que pour les électrodes et sur la GDL).

Les dégradations des PB peuvent également avoir un impact indirect sur la durabilité dans le cas de plaques métalliques : la migration de certains ions peut avoir des conséquences sur la dégradation de la membrane comme mentionné au I.2.2.1.

Pour les stacks considérés dans ces travaux de thèse (chapitre II), cet impact indirect n'est cependant pas présent dû à l'utilisation de plaques bipolaires en composite.

Les gaskets sont également sujets à la corrosion et leurs résidus peuvent empoisonner les différentes couches de l'AME. Dans un milieu acide tel que celui de la PàC, la dégradation du silicone est favorisée et le couplage des stress d'ordre chimique et mécanique peut entraîner une augmentation de la rigidité de l'élastomère précédant la rupture mécanique du joint ([TAN-07]). Les résidus de la dégradation des joints peuvent en outre migrer dans les couches actives et agir comme un poison sur le catalyseur ainsi qu'altérer les propriétés diffusives de l'électrode ([SCH-04]).

1.2.2.5 Couplage des différents mécanismes entre eux et hétérogénéité des dégradations

Si ces mécanismes ont été détaillés couche par couche et comme se produisant de manière indépendante, ils sont en réalité souvent couplés et leurs développements peuvent se promouvoir entre eux ([FRA-09]). La corrosion des plaques bipolaires métalliques peut ainsi promouvoir la dégradation chimique de la membrane via la migration de certains ions dans la membrane.

De même, la présence de hot spots causés par un crossover local important d'H₂ peut favoriser la dissolution du Pt et la corrosion du carbone ([SCH-08(1)]). Un schéma non exhaustif de ces couplages est présenté en Annexe A.

En outre, ces mécanismes de dégradation vont fortement dépendre des conditions opératoires locales de fonctionnement de la PàC comme rappelé dans [DUB-14]. Les variations d'humidité et de concentration des gaz dans le plan de l'AME, de même que les inhomogénéités surfaciques de courant, peuvent par exemple promouvoir localement et de manière très forte certains mécanismes, rendant la dégradation très localisée et le vieillissement fortement hétérogène.

1.3. Approches de modélisation du vieillissement des PàCs PEM BT

Il existe un large panel d'approches dédiées à la modélisation des mécanismes de dégradation occurants dans les piles à combustible PEM BT ainsi qu'à la modélisation de la dégradation de leurs performances au cours du temps. Ces approches vont de la description mécaniste d'un phénomène de vieillissement à l'échelle du nanomètre/micromètre, aux taux de dégradations en tension de la PàC estimés expérimentalement pour un fonctionnement à un courant donné.

Les objectifs poursuivis par les différentes modélisations du vieillissement des PàCs peuvent également varier d'un modèle à un autre : une prévision de la baisse du rendement de la PàC à partir d'un certain profil de la charge, ou bien une compréhension plus fine de la sensibilité d'un mécanisme donné à tel ou tel paramètre opératoire en vue de modifier la composition d'un AME peuvent par exemple motiver différentes approches de modélisation.

Cette partie, loin d'amener une revue exhaustive des modèles de vieillissement des PàCs existant dans la littérature, propose plutôt de **lister plusieurs axes notables de modélisation des mécanismes de dégradation et des pertes de performance des PàCs** afin de servir de support aux analyses déployées dans les chapitres II et III.

Contrairement à la partie précédente où l'inventaire des mécanismes de dégradation a été proposé par élément de l'AME, les différentes approches de modélisation du vieillissement des PàCs seront décomposées ici en trois axes : approches mécanistes, approches semi-empiriques et approches empiriques. Cette séparation arbitraire provient de la volonté de classer les différents modèles développés en fonction d'une part, de la base physique sous-tendant la description du ou des

mécanismes de vieillissement (que l'on retrouve plutôt du côté des approches de modélisation mécanistes), et d'autre part, de la capacité du modèle à décrire fidèlement le comportement de la dégradation des performances pendant le fonctionnement de la PàC (que l'on retrouve plutôt du côté des approches de modélisation empiriques).

On précise à ce stade que les expressions (avec leurs paramètres) tirées des travaux cités dans les prochains paragraphes sont reprises ici telles que formulées dans les travaux d'origine. Ces équations ne seront pas réutilisées, du moins pas sous cette forme, dans la suite du manuscrit et n'ont vocation qu'à illustrer des points particuliers.

1.3.1. Approches théoriques ou mécanistes

Sous cette appellation, on regroupe les démarches proposant une description théorique au plus près de la réalité physique du ou des phénomènes de dégradation considérés avec une modélisation physique explicitant de manière exhaustive la dépendance des mécanismes modélisés à des paramètres fins d'ordres structurels (propriétés des milieux), opératoires (températures, débits, humidité locales) et à des grandeurs physiques et thermodynamiques.

Les modèles déployés se concentrent en général sur un seul mécanisme de dégradation sans forcément intégrer les couplages entre les mécanismes de dégradation de différentes natures (à l'exception du modèle développé par Franco et al. dans [FRA-09] par exemple où le couplage entre plusieurs mécanismes de dégradation est explicité et analysé finement).

Les approches de modélisation seront donc listées par mécanisme concerné en se focalisant sur trois mécanismes : les dégradations chimiques et mécaniques de la membrane (décomposition du polymère par les radicaux libres), la dissolution/agglomération des particules de Pt et perte de surface active et la corrosion du support carboné.

- Dégradation chimique de la membrane :

Différents travaux ([SHA-09], [COU-12], [WON-14]) proposent des modélisations complexes et exhaustives de mécanismes de formation des radicaux libres et de scission des chaînes principales et pendantes du polymère constituant la membrane (PFSA) et conduisant à son affinement.

Dans [SHA-09], deux mécanismes potentiels de formation de l' H_2O_2 respectivement à l'anode et à la cathode sont considérés, alors que dans [COU-12] et [WON-14], seul le mécanisme de formation de l' H_2O_2 à l'anode est modélisé (la formation d' H_2O_2 à l'anode provenant du crossover d' O_2 vers l' H_2 à travers la membrane dans ce cas).

L'impact de la concentration de certains ions métalliques (tels que les ions Fe^{2+}) sur la formation des radicaux libres est également pris en compte. Plusieurs paramètres liés aux propriétés des matériaux constitutifs de l'AME sont considérés afin de décrire la diffusion des différentes espèces impliquées dans le mécanisme de dégradation du polymère dans les différents milieux.

En outre, [COU-12] met en relation dans ses travaux de thèse le lien existant entre la dégradation chimique de la membrane et sa perte de conductivité. Dans [WON-14], les auteurs modélisent un mécanisme de dégradation différent de [SHA-09] et [COU-12] où la scission du polymère est initiée au niveau des chaînes pendantes avant que les produits de la décomposition de ces chaînes latérales ne viennent attaquer la chaîne principale.

Les modèles développés dans ces travaux peuvent simuler le rejet de produits de la décomposition de la membrane tels que le fluorure ainsi que l'amincissement de la membrane, l'accroissement du crossover et l'impact sur l'OCV.

- Dégradation mécanique de la membrane

Burlatsky et al. ([BUR-12]) proposent, dans leurs travaux, un couplage de plusieurs modèles en vue d'estimer la durée de vie d'une membrane en fonction des cycles d'humidité et de température qui lui sont appliqués. Un premier modèle permet d'évaluer la distribution de l'humidité relative (HR) le long des canaux de distribution des gaz en fonction de la géométrie du stack et des canaux ainsi que de la température et des cycles de HR en entrée.

Un deuxième modèle évalue les contraintes mécaniques découlant des inhomogénéités d'hydratation de la membrane et de ses propriétés mécaniques (module d'Young) quand un troisième modèle (dont le développement constitue le cœur de l'article) évalue les déformations irréversibles cumulées lors de ces cycles amenant in fine l'apparition du crack et la rupture mécanique de la membrane. Le modèle permet in fine de tracer, entre autres, des courbes de durée de vie en nombre de cycles de RH en fonction de la limite basse d'humidité de ces cycles de manière théorique.

- Dissolution du Pt / migration dans la membrane / maturation d'Ostwald et coalescence (couche catalytique) :

De nombreux travaux se sont penchés sur la modélisation des mécanismes de dissolution / redéposition du Pt dans les électrodes. Dans [DAR-03] et [DAR-05], les auteurs modélisent le mécanisme de dissolution du Pt et son interaction avec la formation d'oxydes de Pt lors de cycles de tension. La dépendance du mécanisme de dissolution au potentiel de l'électrode cathodique ainsi qu'au rayon moyen des particules de Pt est explicitée, de même que le rôle de la couche d'oxydes sur la stabilité du Pt (la couche de PtO agit comme un film protecteur aux forts potentiels en inhibant la dissolution du Pt en Pt^{2+}).

La transition, lors de cycles de tension par exemple, des faibles potentiels vers les forts potentiels provoque un état d'instabilité du catalyseur qui voit la vitesse de dissolution du Pt augmenter de manière importante.

La Figure I-1 reprise de [DAR-05] illustre l'impact de ces cycles de tension sur la couverture d'oxydes et la concentration de Pt dissout : le couplage entre les deux réactions (oxydation du Pt en PtO et dissolution du Pt en Pt^{2+}) est bien mis en lumière ici, avec un pic de concentration de Pt dissout lors du front montant de tension, et lorsque la couverture d'oxydes n'est pas encore stabilisée.

Dans [BI-07], les auteurs (en utilisant un modèle du même type) prennent en compte deux groupes de particules de Pt (petit rayon et grand rayon) et reproduisent par simulation le mécanisme de dissolution des particules possédant un petit rayon et leur redéposition sur les particules plus grosses (maturation d'Ostwald). L'impact du crossover H_2 sur la précipitation des ions Pt^{2+} migrant dans la membrane est également modélisé.

De manière encore plus poussée, [HOL-12] proposent dans leur modélisation de prendre en compte une distribution entière de particules (N groupes de particules de Pt de rayons différents) et d'analyser l'impact de la distribution initiale des particules de Pt sur la dynamique de perte de surface active. Les auteurs sont en mesure de simuler d'une part, la diminution de la surface active causée par la perte de matière par dissolution et migration du Pt hors du support carboné (et à sa précipitation dans la

membrane avec l' H_2 passant par crossover) et d'autre part, la diminution de la surface active causée par la redéposition des petites particules de Pt sur les plus grosses.

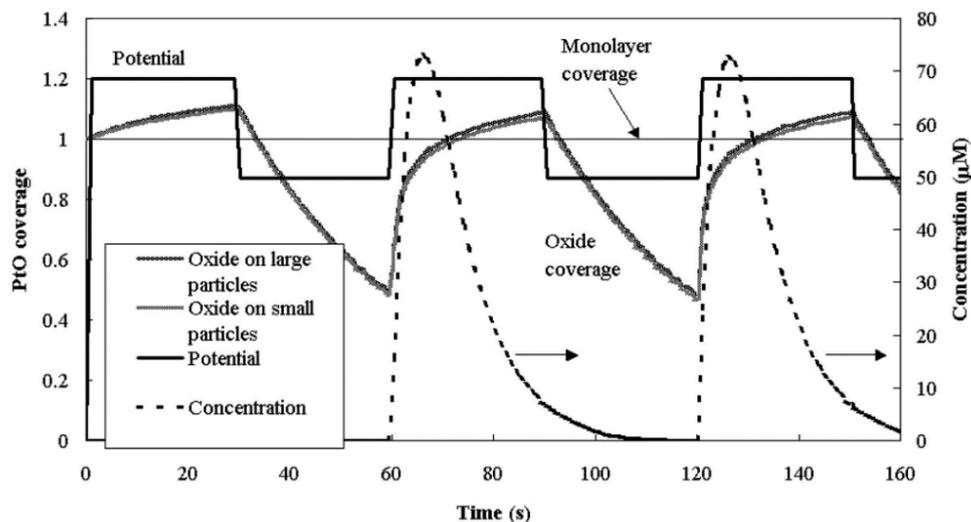


Figure I-1 - Impact de cycles de tension sur la dissolution du Pt (résultats de simulation) - Repris de [DAR-05]

Le mécanisme dominant dans la perte de surface active (entre perte massique de Pt par dissolution et migration dans la membrane et perte par agglomération des particules entre elles) est, d'après les auteurs (toujours dans [HOL-12]), fortement lié au crossover d' H_2 qui impacte le gradient de concentration de Pt^{2+} des sites actifs jusque dans la membrane et donc la concentration de Pt^{2+} susceptible de se redéposer sur les particules plus larges au niveau du support carboné. Dans [LI-15], les auteurs utilisent un modèle similaire et prennent également en compte l'impact de l'épaisseur de la couche catalytique dans la dynamique de perte de surface active.

Le mécanisme de coalescence des particules entre elles (différent de la maturation d'Ostwald) est modélisé dans [AHL-14] en plus de la dissolution / redéposition du Pt. Les auteurs montrent qu'il est possible de n'expliquer la perte de surface active que par la maturation d'Ostwald, mais que l'ajout du mécanisme de coalescence dans la modélisation permet d'obtenir des résultats plus cohérents du point de vue de la valeur des paramètres de leur modèle et en particulier des constantes de dissolution du Pt.

Alors que le lien des différents modèles présentés précédemment avec les performances de la PàC n'est pas forcément explicité, un couplage d'un modèle de l'agglomérat avec une modélisation de la dissolution/migration du Pt et de la maturation d'Ostwald est proposé dans [LI-17]. Ces travaux mettent en avant l'impact direct du mécanisme de dégradation de la surface active sur les performances en tension de la PàC. Les auteurs montrent en particulier, à travers leurs simulations, que la perte de surface active via ces deux mécanismes n'a pas seulement un impact sur la cinétique de la réduction de l' O_2 (ORR), mais également sur l'accroissement de la résistance de diffusion au plus près des particules de Pt, comme proposé d'ailleurs dans [JOM-12].

Dans [FRA-07], les auteurs présentent un couplage de deux modèles, l'un à l'échelle microscopique et l'autre à l'échelle nanoscopique, pour simuler les interactions entre les phénomènes liés au fonctionnement de la pile (double-couche électrochimique, ORR) et la dissolution/migration du Pt et agglomération des particules de Pt à la cathode.

La chute du potentiel de l'électrode au cours du temps causée par la perte de surface active est simulée pour différentes charges en Pt initiales, ainsi que la réponse impédante de la PàC à différents temps sur ces simulations.

- Corrosion du carbone (couche catalytique) :

Plusieurs travaux se concentrent également sur la modélisation de la corrosion du carbone dans les deux cas où cette corrosion sera favorisée : starvation H_2 à l'anode en fonctionnement et front H_2 /Air ou O_2 sur les mises en gaz/purges du compartiment anodique avec de l'air. Des modèles susceptibles de simuler la corrosion du carbone à la cathode lors de phases transitoires, telles que les mises en gaz et purges avec de l'air à l'anode, et lors de phases de fonctionnement en régime permanent où une portion de l'électrode peut fonctionner avec un courant inverse dans le cas d'une starvation H_2 partielle (la starvation est à l'anode et le carbone est consommé à la cathode) sont développés notamment dans [DAR-06] et [HU-09].

Dans [FRA-08], les auteurs présentent de la même manière que dans [FRA-07] un couplage entre un modèle à l'échelle nanoscopique et un autre à l'échelle microscopique et modélisent directement le lien entre le mécanisme de dégradation et la performance de la PàC à chaque instant.

En conclusion, les modèles développés par ces auteurs présentent une grande maturité du point de vue de la description et de la compréhension des différents mécanismes de dégradation, mais nécessitent d'avoir une connaissance fine des paramètres structurels de l'AME ainsi que de prendre en compte un nombre relativement élevé de paramètres tels que des grandeurs cinétiques et thermodynamiques dont les valeurs sont, pour certaines d'entre elles, a priori inconnues (ce qui est problématique dans le cas où l'on aurait à paramétrer le modèle à partir de mesures in situ et sans informations sur la structure interne des AMEs envisagés).

1.3.2. Approches semi-empiriques

Dans cette catégorie, on regroupe les approches pour lesquelles une partie de la modélisation physique des phénomènes est conservée, mais où certains termes empiriques peuvent venir se greffer. Le niveau de complexité est en général moins élevé que pour les modèles mécanistes et le nombre de paramètres considérés également.

On distinguera deux types d'approches semi-empiriques : celles dédiées à la modélisation d'un mécanisme de vieillissement en particulier, proposant ou pas un lien entre la dynamique de dégradation propre au mécanisme modélisé et la dynamique de dégradation des performances de la PàC, et celles partant d'un modèle de fonctionnement de la PàC en adjoignant à ce modèle des termes dépendant du temps pour modéliser le vieillissement.

1.3.2.1 Modèles semi-empiriques de mécanismes de dégradation

De la même manière que pour la partie 1.3.1, ces approches de modélisation sont listées par mécanisme et par zone de l'AME impactée.

- Dégradation chimique de la membrane :

Dans [KUN-08(1)] et [KUN-10], les auteurs développent un modèle à une dimension corrélant la fraction de ionomère consommé au taux de crossover. Le modèle fait l'hypothèse que la dégradation se fait à la cathode et donc à travers le crossover d' H_2 vers l' O_2 . Sans expliciter le mécanisme précis de formation des radicaux libres, la quantité de radicaux est considérée proportionnelle au flux d' H_2

passant par crossover et le taux de consommation du ionomère est considéré également proportionnel à la quantité de radicaux libres formés. Les évolutions du rejet de HF, du courant de crossover ainsi que de la tension à vide montrent des allures cohérentes avec les données expérimentales.

Chandesris et al. ([CHA-17]) développent dans leur travail plusieurs lois semi-empiriques pour modéliser l'affinement de la membrane et le mécanisme chimique qui en est responsable en faisant l'hypothèse que la formation des radicaux se fait à l'anode et est fortement dépendante de la pression partielle d'O₂ à la cathode, ainsi que du potentiel de la PàC (qui va de manière indirecte impacter la concentration des ions ferreux dans la membrane qui sont pour partie responsables de la génération des radicaux libres). La dépendance de la dynamique de dégradation de la membrane à ces deux paramètres, ainsi qu'à l'humidité relative, est explicitée par le modèle, de même que l'impact de l'apparition d'un pinhole sur cette dynamique.

- Dégradation mécanique de la membrane et accroissement du crossover d'H₂

Dans leurs travaux, Zhang et al. ([ZHA-12(2)]) utilisent une formule semi-empirique simple pour modéliser l'accroissement des fuites internes en se basant sur un modèle de propagation de crack générique à différents matériaux et explicité dans [NEW-81].

La formule proposée fait l'hypothèse que ce sont les amplitudes des domaines de variation de température de la PàC (ΔT_{fc}) et de chargement en eau de la membrane ($\Delta \lambda_m$) qui sont au premier ordre les causes du développement des fuites internes :

$$\frac{di_{leak}^{ref}}{dt} = C * [\Delta T_{fc} * \Delta \lambda_m]^{m_1} * (i_{leak}^{ref})^{m_2} \quad (I-1)$$

Avec i_{leak}^{ref} la densité de courant de crossover, ΔT_{fc} et $\Delta \lambda_m$ les amplitudes des variations en température et chargement en eau de la membrane et C, m_1 et m_2 des paramètres empiriques.

- Corrosion du carbone :

En se basant sur une campagne de vieillissement accélérée simulant les niveaux de tension explorés par la PàC durant certains arrêts / démarrages entre 1 et 1,4 V et en exploitant des mesures de voltammétries cycliques échelonnées le long de la campagne, [YOU-13] développe un modèle de corrosion du carbone en deux étapes (oxydation du carbone dans un premier temps, puis corrosion en CO₂ dans un deuxième temps) à partir de lois semi-empiriques :

$$S_{C,gr} = S_{C,gr}^0 * e^{-k_{gr}*t} \quad (I-2)$$

$$S_{C,ox} = S_{C,gr}^0 * \frac{k_{gr}}{k_{gr} + k_{ox}} * (e^{-k_{gr}*t} - e^{-k_{ox}*t}) \quad (I-3)$$

Avec $S_{C,gr}$ et $S_{C,ox}$ respectivement les surfaces de carbone graphitisées et oxydées ($S_{C,gr}^0$ la surface graphitisée initiale) en m²_{carbone}/m²_{géométrique} et k_{gr} et k_{ox} les constantes de vitesse correspondant aux deux réactions (en s⁻¹).

Ces lois sont paramétrées à partir des mesures voltammétriques en intégrant également la perte de surface active liée à la dissolution du Pt et à sa recombinaison en particules plus importantes (maturation d'Ostwald).

- Perte de surface active sur un cyclage en tension (dissolution / migration du Pt, agglomération...):

Une loi liant la perte de surface active S (normalisée par rapport à sa valeur initiale) au nombre de cycles de tension N cumulés par la pile avec une équation différentielle du premier ordre est proposée dans [DEB-06] :

$$\frac{dS}{dN} = -k * S(N) \quad \text{avec} \quad k \equiv G * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \quad (\text{I-4})$$

La formule est enrichie d'un terme de type loi d'Arrhénus liant la constante de vitesse k à une énergie d'activation E_a (en kJ/mol) afin d'exprimer la dépendance de la perte de surface active à la température T et à cette énergie d'activation E_a que les auteurs associent à une moyenne des contributions des différents mécanismes de perte de surface active. Les auteurs font également le constat expérimental qu'une fraction de la surface active totale (notée S_{min}) semble épargnée par les différents mécanismes de dégradation, ce qui les amène à modifier leur première expression :

$$\ln\left(\frac{S - S_{min}}{1 - S_{min}}\right) = -k * N = -G * e^{-\frac{E_a}{R*T}} * N \quad (\text{I-5})$$

Cette expression sert ensuite de support à l'analyse comparée de deux types de couches catalytiques (Pt/C et NSTF) utilisées sur plusieurs monocellules ayant cyclé sur des tests en H_2/N_2 conduits à différentes températures. La dépendance de la perte de surface active à la température semble bien valider la loi d'Arrhénus employée, et les auteurs mettent ainsi en regard les énergies d'activation associées aux mécanismes de dégradation et identifiées lors de ces tests d'endurance pour les deux types de catalyseurs. Cette loi empirique est également utilisée dans [BI-09] dans le cadre d'analyses sur la sensibilité de la perte de surface active à l'humidité et à la pression partielle d' O_2 .

1.3.2.2 Modèles physiques (ou semi-empiriques) intégrant des dynamiques ou des termes liés au vieillissement de manière empirique

Les travaux mentionnés par la suite proposent, en prenant pour base un modèle quasi-statique, d'introduire un ou plusieurs termes dépendant du temps et de modéliser ainsi les dynamiques de dégradation des performances de la PàC dans le plan V/J.

Dans [FOW-02], les auteurs proposent d'introduire deux termes exprimant d'une part, la dégradation de la conductivité de la membrane au cours du temps et d'autre part, la perte d'activité dans la couche catalytique. La modélisation de la perte de conductivité dans la membrane avec le temps se fait à travers une loi linéaire : le chargement en eau de la membrane λ (et à travers lui la conductivité de la membrane) est considéré comme décroissant linéairement avec le temps d'opération.

Le terme exprimant la perte d'activité du catalyseur est modélisé également par une loi linéaire avec un coefficient également fonction de la température ($\mu V/K/h$). Le modèle se base sur les résultats d'une campagne expérimentale conduite à courant constant sur une monocellule et où la résistance ohmique était mesurée le long de la campagne afin d'isoler la dynamique de son accroissement.

A travers le paramètre p_{SEA} , exprimant la fraction de surface active disponible à un instant t par rapport à la surface active initiale, Liu et al. ([LIU-06] et [LIU-06(2)]) intègrent la perte de surface active à l'intérieur de leur modèle quasi-statique pour décrire la déviation des performances du stack sur un cycle automobile (profil de courant) à plusieurs instants différents.

Les auteurs font une distinction entre le courant de charge délivré par la PàC « i_{app} » et la densité de courant locale « i » (différente de la densité de courant ramenée à l'aire géométrique de l'AME) :

$$i = \frac{i_{app} + i_n}{p_{SEA}} \quad (I-6)$$

Avec i_n le courant de crossover d' H_2 vers l' O_2 et i la densité de courant locale au niveau de l'interface membrane/catalyseur. En « modulant » ainsi le courant dans l'expression du modèle quasi-statique en fonction de la fraction de surface active disponible, l'ensemble des pertes du modèle est impacté et les performances consécutives à une perte de surface active peuvent être simulées. Les auteurs ne proposent en revanche pas l'introduction d'une dynamique liée à une évolution de p_{SEA} au cours du temps.

Dans le but de prédire les dégradations des performances d'un stack dans le cadre d'une application automobile (bus), une campagne d'endurance est menée sur un stack de 5 kW cyclant sur un profil de courant fluctuant dans [LU-07].

Plusieurs phases de caractérisation des performances permettent aux auteurs de séparer l'évolution des différentes pertes (en faisant notamment varier les coefficients de stœchiométrie et températures) à chaque étape de caractérisation et ainsi de proposer une modélisation des dynamiques d'accroissement de chacun des termes de l'équation quasi-statique en incorporant des paramètres empiriques dépendant du temps dans l'expression de la tension finale.

Un terme de dégradation de la résistance ohmique linéaire avec le temps est en particulier rajouté dans l'expression des pertes ohmiques, de même que deux autres dynamiques dans les pertes d'activation, dont une associée à un accroissement du courant de crossover linéaire avec le temps (ce qui peut paraître surprenant étant donné les allures exponentielles traditionnellement relevées pour le développement des fuites internes – [INA-06], [CLE-03]).

L'expression mathématique des pertes ohmiques et d'activation est finalement formulée ainsi :

$$V_{ohm} = (7 * 10^{-8} * T^2 - 4,6 * 10^{-5} * T + 8,2 * 10^{-3} + 2,5 * 10^{-7} * t) * I \quad (I-7)$$

$$V'_{act} = 3,3 * 10^{-4} * T + (-1,7 * 10^{-6} * T + 6,4 * 10^{-4} + 2,7 * 10^{-8} * t) * T * \ln[i + (9,9 * 10^{-4} * T^2 - 0,7 * T + 127 + 0,00576 * t)] \quad (I-8)$$

Les pertes par diffusion sont identifiées comme constantes lors des différentes phases de caractérisation et par conséquent aucun terme lié à une dynamique de dégradation n'est rajouté dans leur expression.

En utilisant non seulement un modèle quasi-statique mais également un modèle d'impédance, Lechartier et al. ([LEC-16]) proposent de modéliser les variations en fonction du temps de certains paramètres de leurs modèles de performances statiques et dynamiques par des lois exponentielles.

En se basant sur des phases de caractérisation régulièrement réalisées le long d'une campagne de vieillissement sur un stack cyclant sur un profil de courant constant, une première évaluation des évolutions des paramètres avec le temps est effectuée, avant que ces évolutions ne soient, pour une partie des paramètres, modélisées par des termes variant exponentiellement avec le temps.

L'utilisation de ces lois exponentielles est ensuite mise à l'épreuve de plusieurs autres essais d'endurance afin de confirmer les potentialités du modèle à prédire les déviations des comportements statique et dynamique de la PàC.

Dans [JOU-15(1)], les auteurs développent un modèle de vieillissement à partir d'une expression théorique de la tension donnée par un modèle quasi-statique dans le cadre d'une utilisation liée au pronostic.

Les auteurs proposent un ajout conséquent de dynamiques de dégradation dans l'expression du modèle quasi-statique (les notations des paramètres sont conservées par rapport à la référence) :

- L'augmentation du courant de crossover avec le temps est modélisée par un terme exponentiel : $i_{loss}(t) = i_{loss,0} * e^{b_{loss}*t}$ avec $i_{loss,0}$ le courant de crossover en début de vie et b_{loss} un paramètre empirique.
- La résistance ohmique, séparée en résistance de contact et résistance des électrodes d'une part, et résistance ionique d'autre part, voit sa dérive au cours du temps modélisée par deux termes : un, linéaire avec le temps, associé à l'augmentation de la résistance de contact et de la résistance électronique (les deux variables sont fusionnées) et un autre variant de manière exponentielle avec le temps lié à l'évolution de la résistance ionique ($R_0 + b_R * t + R_{ion,0} * e^{b_{ion} * t}$ avec R_0 et $R_{ion,0}$ les valeurs de résistances initiales et b_R et b_{ion} les paramètres empiriques liés à leurs augmentations respectives).
- La dérive dans le temps des pertes diffusives est modélisée à travers une augmentation linéaire avec le temps du paramètre B_c (facteur du logarithme associé aux pertes de diffusion dans le modèle quasi-statique) ainsi que d'une augmentation linéaire de la diffusivité D_{O_2} dans la GDL : $B_c(t) = B_{c,0} + b_B * t$ et $D_{O_2}(t) = D_{O_2,0} + b_D * t$ ($B_{c,0}$ et $D_{O_2,0}$ étant les valeurs initiales des paramètres et b_B et b_D les coefficients linéaires empiriques).
- Enfin, de la même manière que dans [LIU-06(1)], la densité de courant est ajustée par rapport à la surface active de l'électrode : $i(t) = \frac{I(t)}{A(t)}$ avec $I(t)$ le courant imposé au stack et $A(t)$ la surface active de l'électrode.
- Une loi du même type que celle employée dans [DEB-06] (équation (I-4)) est utilisée pour modéliser la dynamique de perte de surface active en adjoignant un terme supplémentaire corrigeant, d'après les auteurs, les erreurs pouvant exister dans l'évaluation de la surface active : $A(t) = A_0 * e^{b_{A1}*t} + A_1 * e^{b_{A2}*t}$ (A_0 étant la surface active initiale).

Comme le modèle se veut adapté au cas de la modélisation d'un stack, un paramètre p est finalement rajouté à l'équation globale de décroissance de la puissance au cours du temps pour tenir compte des dynamiques de dégradation hétérogènes à l'échelle des cellules constituant le stack.

Les différentes lois modélisées sont, dans le cas de l'évolution du crossover, de la surface active et des résistances ionique et de contact, inspirées de résultats de la littérature, quand les termes modélisant l'accroissement des pertes par diffusion sont, pour leur part, donnés sans justification particulière.

Au final, 10 paramètres sont utilisés pour modéliser la décroissance de la tension et de la puissance au cours du temps. Le modèle sert de base pour prédire, à partir d'une période d'apprentissage donnée

(sur laquelle le modèle est paramétré), la dynamique de dégradation de la tension sur un horizon de fonctionnement avec un certain profil de charge. Les capacités prédictives du modèle sur un profil de courant constant exploité dans cet article sont assez satisfaisantes et le modèle est plutôt fidèle aux mesures avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,9.

Alors qu'aucun des modèles précédents n'intégrait dans les termes modélisant les dynamiques de dégradation une sensibilité au profil de la charge, Hu et al. ([HU-18]) proposent d'introduire en partie cette sensibilité dans leurs travaux.

Les auteurs proposent une construction a posteriori d'un modèle de vieillissement d'après une base de données issue d'un stack ayant fonctionné dans un bus durant plusieurs mois. Après avoir analysé le cycle de fonctionnement quotidien du bus et la répartition statistique des mesures de tension, deux modes de dégradation majoritaires sont considérés : un attribué aux arrêts/démarrages et aux périodes où la tension est supérieure à 0,7 V et un autre lié au fonctionnement sur des densités de courant supérieures à 0,4 A/cm².

Une première formule empirique est proposée dans un premier temps pour synthétiser la dépendance de la décroissance de la tension à ces deux modes de dégradation :

$$U = U_0 - n_1 * t_1 - n_2 * t_2 \quad (\text{I-9})$$

Avec U la tension du stack, U₀ la tension initiale, t₁ et t₂ respectivement les temps passés au-dessus de 0,7 V et à des densités de courant supérieures à 0,4 A/cm² et n₁ et n₂ les taux de dégradation liés aux deux modes de dégradation.

En se basant sur les dégradations des performances en tension du stack sur différentes densités de courant pour identifier les paramètres n₁ et n₂ en fonction de la densité de courant, deux particularités se dégagent : n₁ montre une sensibilité linéaire avec la densité de courant et n₂ montre une allure plutôt constante avec la densité de courant.

Les auteurs déduisent de ce fait que le temps passé au-dessus de 0,7 V provoque une dégradation des performances qui est linéaire avec la densité de courant et donc d'ordre résistif, alors que le temps passé au-dessus de 0,4 A/cm² provoque une chute de tension indépendante de la densité de courant qui peut être attribuée pour les auteurs à une perte de surface active.

Après cette formulation empirique et ce premier lien reconstitué entre les temps passés dans des modes opératoires distincts et la dépendance aux densités de courant des taux de dégradation, un modèle quasi-statique est proposé en intégrant deux termes dépendant des temps t₁ et t₂.

La perte de surface active est modélisée en reprenant la loi utilisée dans [DEB-06] et [BI-09] (comme pour [JOU-15(1)]) et en la reformulant en fonction du temps t₂, alors qu'un terme associé au temps t₁ modélise l'augmentation de la résistance ohmique avec une loi linéaire.

L'expression finale de la tension donnée par les auteurs prend cette forme (en reprenant littéralement la formulation des auteurs) :

$$U(I) = [U_{eq}|_0 - I * R_0 - A * \ln(I)] - A * k_c * t_2 - I * k_R * t_1 \quad (\text{I-10})$$

Avec $U_{eq}|_0 = E_{rev} + A * \ln(i_0 * S_0)$, A étant le coefficient d'activation, E_{rev} la tension réversible, i_0 la densité de courant d'activation spécifique, S_0 la surface active initiale, R_0 la résistance interne initiale, k_c la constante de vitesse de la loi empirique modélisant la perte de surface active (similaire à celle introduite dans l'équation (I-4)), k_R le coefficient d'accroissement de la résistance interne et I le courant de la charge. Comme la zone de fonctionnement en tension et courant traitée dans la base de données exclut les fortes densités de courant, le terme diffusif n'est pas considéré dans le modèle par les auteurs.

De la même manière que pour [JOU-15(1)], les capacités prédictives du modèle sont ensuite testées sur l'ensemble de la base de données de mesures de tension en faisant varier la fenêtre d'apprentissage sur laquelle les paramètres du modèle sont identifiés et en observant les erreurs de la projection du modèle par rapport aux mesures (les résultats se montrent encourageants avec des erreurs moyennes entre 10 et 15 mV sur la projection avec des horizons d'apprentissage assez réduits).

En résumé, les approches semi-empiriques introduites ici ont été classées en deux catégories :

- Une catégorie de travaux proposant des modèles semi-empiriques de mécanismes de vieillissement tels que la dégradation chimique de la membrane au cours du temps, la corrosion du carbone sur de forts potentiels, ou bien la perte de surface active sur des cycles de tension par dissolution / redéposition des particules de Pt ([KUN-08(1)], [CHA-17], [YOU-13], [DEB-06]). Le lien direct des mécanismes modélisés avec la dégradation des performances en tension de la PàC n'est en revanche pas toujours explicité.
- Une série de modèles plus génériques proposant des lois dynamiques d'évolution de paramètres à l'intérieur d'un modèle quasi-statique, soit issues de retours expérimentaux lors de campagnes d'endurance (analyse de la déviation des performances au cours du temps dans le plan V/J et décomposition des évolutions des différentes pertes dans [LU-07] par exemple), soit en partie inspirées de résultats de la littérature ([JOU-15(1)]).

Le caractère « semi-empirique » de ces modélisations provient du mélange entre la base physique du formalisme quasi-statique avec l'utilisation de certains paramètres structurels comme la surface active de Pt par exemple et des dynamiques d'évolution de ces paramètres reconstituées de manière empirique.

1.3.3. Approches empiriques

Sous cette appellation, on regroupe les approches où la description du vieillissement se fait sans autre support que l'observation expérimentale de la dérive des performances de PàC dans le temps. Aucune loi physique ou base théorique ne vient a priori appuyer ces approches qui ont pour premier objectif de reproduire fidèlement le comportement observé.

Cet ensemble sera divisé en deux parties : une introduisant les approches qui, de manière similaire à [HU-18], tentent d'introduire une sensibilité de la modélisation des dégradations au profil d'utilisation de la PàC et une s'intéressant aux descriptions empiriques des dynamiques réversibles de dégradation des performances en tension.

1.3.3.1 Prise en compte de la sensibilité des dégradations au profil de la charge

Dans [PEI-08], les auteurs développent une approche expérimentale pour estimer la contribution de différents modes de fonctionnement au vieillissement de la PàC dans le cadre d'une application

automobile (bus). En se basant sur un profil de cyclage réel extrait de mesures directes de tension et courant d'un stack dans un bus, quatre de ces modes sont identifiés : arrêt/démarrage, proche de l'OCV (« idling »), forte puissance et puissance fluctuante.

Dans un premier temps, les auteurs font cycliser un stack en laboratoire sur le profil de cyclage réel du bus afin de comparer les différences en termes de vitesse de dégradation (chute moyenne de la tension au cours du temps s'exprimant en $\mu\text{V/h}$) entre le stack ayant cyclé dans le bus et celui ayant cyclé en laboratoire. Le taux de dégradation en tension du stack est évalué à la densité de courant correspondant à une tension de cellule moyenne de 0,7 V en début de vie, soit environ 0,36 A/cm². Un facteur 1,72 (noté k_p) est estimé entre les deux vitesses de dégradation (le taux de dégradation de la tension dans les conditions réelles de fonctionnement est 1,72 fois le taux de dégradation de la tension en laboratoire sur le même cycle).

Les auteurs estiment dans un deuxième temps les taux de dégradation associés à chacun des quatre modes de fonctionnement identifiés par des campagnes d'endurance dédiées. Un taux de dégradation global est extrait par recombinaison linéaire des quatre taux en faisant une hypothèse de linéarité et la formule finale exprimant la durée de vie de la PàC est formulée de la sorte :

$$T_f = \frac{\Delta P}{k_p * (P'_1 * n_1 + P'_2 * n_2 + P'_3 * t_3 + P'_4 * t_4)} \quad (\text{I-11})$$

Avec T_f la durée de vie, ΔP la perte maximale autorisée par rapport aux performances en début de vie (fixée à 10 % dans ces travaux), k_p le facteur estimant le biais entre les résultats issus des essais en laboratoire et dans une application réelle, n_1 et n_2 respectivement le nombre d'arrêt/démarrage et de cycle de variation de la charge, t_1 et t_2 les temps passés respectivement à très faible courant et à fort courant et P'_1, P'_2, P'_3 et P'_4 les facteurs de dégradation associés à chacun des quatre modes (exprimés en %/h ou %/cycle).

En se basant sur cette formule paramétrée à partir des campagnes de vieillissement dédiées à chacun des modes de fonctionnement, les auteurs estiment une durée de vie de 1000 h sur le cycle de fonctionnement du stack quand la durée de vie réelle était de 1100 h, ce qui leur permet de valider la démarche globale déployée.

En outre, 300 h de tests ont été nécessaires au total, ce qui met en lumière les gains de temps potentiellement envisageables en termes de déploiement de campagnes d'endurance en comparaison d'un cyclage sur un profil inchangé.

Le point fort de cette approche est la mesure explicite et directe de la sensibilité du vieillissement au mode de fonctionnement via une campagne d'endurance spécifique pour chacun des modes. Malgré tout, l'aspect temporel est réduit à l'emploi de taux de dégradations fixes et l'hypothèse de linéarité néglige les potentiels couplages issus du mélange des différents stress.

La même équipe de recherche propose dans [CHE-15] d'utiliser cette méthode dans un cadre lié au pronostic (estimation de la durée de vie restante de la PàC) en fixant a priori les valeurs des coefficients P'_i et en donnant un degré de liberté au paramètre k_p , réévaluable de manière régulière durant le fonctionnement de la PàC.

Une étude récente ([ZHA-17]) propose de prendre en compte le profil de la charge dans la modélisation du vieillissement en associant au profil une valeur caractéristique (notée ϕ), calculée à

partir du spectre de la charge (identifié par une transformée de Fourier directe – FFT – du profil temporel en courant), de la répartition statistique des tensions à l'intérieur du profil et de fonctions de pondération associées respectivement à ces deux paramètres.

Les fonctions de pondération en question résultent de plusieurs a priori sur l'impact du profil de la charge sur le vieillissement issu d'une revue assez exhaustive des dégradations des PàC dans des conditions automobiles : les variations dynamiques en courant, comme les fonctionnements à fort courant et proches de l'OCV sont identifiés comme étant parmi les paramètres dégradants principaux.

La Figure I-2 présente les tracés de ces fonctions de pondération superposées respectivement sur la FFT du profil de courant et sur l'histogramme des mesures de tension.

La première fonction de pondération associée au spectre de courant est linéaire avec la fréquence (plus les variations de la charge par rapport au temps seront importantes, plus le vieillissement sera élevé), quand la deuxième est quadratique par morceaux. Deux paramètres seulement permettent d'ajuster les deux lois (respectivement k_1 et k_2 pour les deux fonctions de pondération).

En intégrant les produits des courants et tension avec leurs fonctions de pondération respectives sur le profil de charge considéré, les auteurs définissent la valeur caractéristique φ comme le produit des deux intégrales (intégrale du produit des tracés du graphe de gauche en fonction de la fréquence fois l'intégrale du produit des tracés du graphe de droite en fonction de la tension).

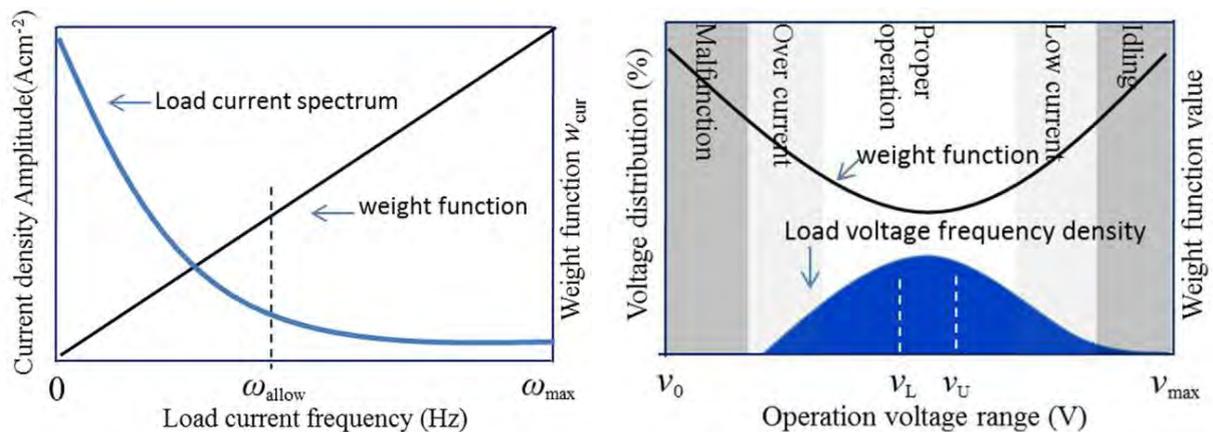


Figure I-2 - Tracés de la FFT du courant de la charge (graphe de gauche) et de l'histogramme de répartition des tensions (graphe de droite) pour un profil donné avec leurs fonctions de pondération respectives (repris de [ZHA-17])

Dans un deuxième temps, les auteurs proposent d'associer à plusieurs paramètres d'un modèle quasi-statique de la tension de la PàC plusieurs lois de dégradation dépendantes de ce paramètre φ : un terme lié aux pertes d'activation et un terme liés aux pertes ohmiques. L'expression du taux de dégradation donnée par les auteurs devient alors :

$$\dot{v}(\varphi) = \frac{dv_{cell}}{dt} \Big|_i = \delta_a(\varphi) + i * \delta_R(\varphi) \quad (I-12)$$

Avec i la densité de courant, et $\delta_a(\varphi)$ et $\delta_R(\varphi)$ des fonctions de φ non explicitées et à déterminer expérimentalement. Les auteurs proposent pour estimer ces fonctions de se baser sur des données expérimentales issues de campagnes d'endurance de la littérature ainsi que des campagnes menées dans leur propre laboratoire (plusieurs taux de dégradation sur divers profils de cyclage sont finalement recensés à cet effet).

Les auteurs, en ne considérant que les taux de dégradation de campagnes conduites à $0,5 \text{ A/cm}^2$, parviennent à mettre en regard la valeur de φ avec les taux de dégradation relevés et identifient une loi linéaire entre les deux. En revanche aucune expression de $\delta_a(\varphi)$ et $\delta_R(\varphi)$ n'est donnée du fait du nombre réduit de données expérimentales disponibles.

Au final, en incluant les travaux de [HU-18] introduits auparavant, on peut résumer ces approches expérimentales tentant de reconstituer le lien entre le profil de la mission et la dégradation des performances en plusieurs axes :

- Une identification des différents modes de fonctionnement / dégradation de la PàC, par type de cycle ([PEI-08]), par répartition fréquentielle du profil de courant et statistique des valeurs de tension ([ZHA-17]), par classification du temps passé de part et d'autre de certaines valeurs seuils en courant ou tension ([HU-18]).
- Une reconstitution de la causalité entre les modes de fonctionnement et la vitesse de dégradation par des campagnes de vieillissement dédiées ([PEI-08]), par des a priori sur les zones opératoires dégradantes avec l'utilisation de fonctions de pondération pour caractériser un profil donné ([ZHA-17]), et par des hypothèses issues de résultats expérimentaux associant un temps passé dans telle ou telle condition à un mécanisme de vieillissement physique ([HU-18]).
- Une expression du taux de dégradation ou de la tension dépendante du temps en fonction ou pas de la densité de courant et reposant sur une expression quasi-statique ([ZHA-17], [HU-18]).

1.3.3.2 Modèles empiriques de dégradation de la tension intégrant des dynamiques réversibles

Lorsque la PàC voit ses performances se dégrader au cours du temps, certaines pertes apparentes apparaissant durant le fonctionnement peuvent être récupérées à l'occasion de phases particulières d'utilisation de la PàC (caractérisations, excursions autour d'autres points de fonctionnement, arrêt/démarrage...) : on parle alors de pertes réversibles par opposition aux pertes irréversibles qui ne sont jamais récupérées au cours du temps et évoluent donc de manière monotone.

La réversibilité de ces pertes, dont la nature sera discutée au I.4, pose un problème de premier ordre dans la quantification et l'évaluation des dynamiques de dégradation de la PàC puisque les dynamiques réversibles et irréversibles sont entremêlées et que l'évolution des performances au cours du temps est fortement non monotone et dépend de l'historique de fonctionnement.

Partant de ce constat, et sachant que l'objectif d'un modèle de vieillissement est, in fine, d'estimer les dynamiques de décroissance des performances au cours du temps, il apparaît alors nécessaire d'intégrer ces phénomènes réversibles dans la modélisation du vieillissement de la PàC. Il est cependant rare de voir figurer dans les approches de modélisation du vieillissement des termes exprimant de manière explicite la présence de ces dynamiques, en particulier parce que leur nature est souvent sujette à débat et dépendante des conditions de fonctionnement et d'utilisation de la PàC.

Dans [JOU-15(2)] et [GAZ-16], les auteurs proposent de séparer et de modéliser de manière empirique l'évolution des dynamiques réversibles apparaissant dans des conditions de fonctionnement à courant constant ([JOU-15(2)]), mais également à courant variable ([GAZ-16]).

Jouin et al. ([JOU-15(2)]) développent un modèle de dégradation de la tension à courant constant, dans un cadre lié au pronostic et à l'estimation de la durée de vie restante de la PaC, en se basant sur des méthodes à base de filtres particulières.

Une campagne d'endurance à courant constant menée sur un stack, et lors de laquelle des phases de caractérisation sont régulièrement effectuées, sert de base expérimentale à l'étude. Les auteurs proposent pour modéliser la dynamique de dégradation de la tension au cours du temps d'inclure l'influence des perturbations amenées par la réalisation de ces caractérisations à travers plusieurs expressions :

- La dégradation de la puissance lors des phases de fonctionnement continues non interrompues par une phase de caractérisation est modélisée par un terme de ce type :

$$P(t) = -a * \ln(t) - b * t + c \quad (I-13)$$

Avec P la puissance du stack, a et b des termes empiriques et c la puissance initiale du stack sur la période de fonctionnement considérée (au début de chaque période de fonctionnement, les performances sont supérieures à celles de la fin de la période précédente). Le temps noté t fait référence au temps à l'échelle de la période considérée.

- Après chaque interruption lors des phases de caractérisation, la puissance initiale au début de la période de fonctionnement continue (paramètre c dans l'équation précédente) voit sa valeur diminuer au cours du temps :

$$Rec(t) = r_1 * e^{r_2*t} + r_3 * e^{r_4*t} \quad (I-14)$$

Avec r_1 , r_2 , r_3 , et r_4 des paramètres empiriques et t le temps cumulé depuis le début de la campagne (sans tenir compte des interruptions). Les notations des paramètres sont conservées par rapport à celles du travail original.

Comme la puissance décroît de plus en plus rapidement sur les périodes de fonctionnement continues le long de la campagne, les auteurs proposent des lois d'évolution des paramètres a et b en fonction du temps :

$$a(t) = a_1 * e^{a_2*t} + a_3 * e^{a_4*t} \quad (I-15)$$

$$b(t) = -b_1 * e^{b_2*t} + b_3 \quad (I-16)$$

Avec a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , b_2 , b_3 , et b_4 des paramètres empiriques et t le temps cumulé depuis le début de la campagne. Ces deux lois (équations (I-15) et (I-16)) sont introduites après avoir observé l'évolution au cours du temps des paramètres a et b identifiés sur chacune des plages de fonctionnement ininterrompues de la campagne.

La Figure I-3 reprise de [JOU-15(2)] présente les confrontations des mesures et du modèle sur une identification paramétrique réalisée sur l'ensemble des données de la campagne d'endurance. L'allure en dent de scie de la puissance causée par le caractère réversible de certaines pertes disparaissant après les phases de caractérisation est particulièrement visible ici. Le modèle présente des performances très

intéressantes en terme de fitting puisque l'erreur moyenne du modèle par rapport aux mesures sur l'ensemble de la campagne est inférieure à 0,5 %.

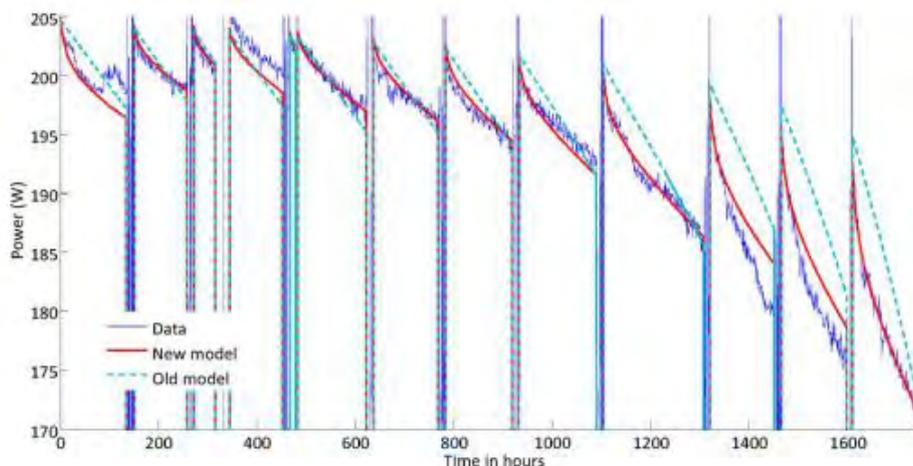


Figure I-3 – Evolution de la puissance du stack au cours du temps ; comparaison du modèle (en rouge) et de la mesure (en bleu foncé) ; tiré de [JOU-15(2)]

L'objectif poursuivi par les auteurs dans [GAZ-16] n'est pas de construire un modèle de vieillissement utilisable pour le pronostic, mais de se baser sur des lois empiriques pour déployer une analyse des dynamiques de dégradation réversibles et irréversibles de la tension observables dans une campagne d'endurance réalisée sur plusieurs monocellules.

A la différence de [JOU-15(2)], le profil en courant durant le cyclage de la PàC est dynamique et plusieurs paliers de courant (de 0 jusqu'à 1 A/cm²) sont explorés durant chaque cycle, permettant aux auteurs de suivre la dynamique de décroissance des tensions de la PàC à plusieurs courants au cours du temps. Les relevés de tension sur ces paliers mettent en évidence la présence de ces dynamiques réversibles alors que le profil de courant est fluctuant, soulignant que la problématique de leur présence se pose aussi dans un contexte autre qu'à charge constante.

Après chaque période de fonctionnement où le cycle de courant est répété continuellement pendant une semaine, une procédure de récupération des pertes réversibles est effectuée avec un cycle de caractérisation / arrêt (inertage) / repos sous gaz inerte (un jour) / démarrage (mise en gaz) / caractérisation.

Les auteurs proposent de modéliser la tension (pour un courant figé) par une expression exponentielle-linéaire sur chaque séquence de fonctionnement ininterrompu :

$$U_i(t) = a_i - b_i * (t - t_i) + c_i * e^{-\lambda_i * (t - t_i)} \quad (I-17)$$

Avec $a_i + c_i$ la tension au début de la $i^{\text{ème}}$ séquence, t_i le temps de la $i^{\text{ème}}$ séquence en h, λ_i une constante de temps en h, c_i l'amplitude du terme exponentiel en V, b_i la pente du terme linéaire en V/h et t le temps en h. Une comparaison du modèle et des mesures est donnée pour les tensions mesurées à 1 A/cm², de même que l'évolution des paramètres du modèle sur les cinq séquences sur la Figure I-4 (reprise de [GAZ-16]).

Les auteurs associent aux dynamiques de dégradation irréversibles la pente prise par la tension mesurée au début de chaque séquence après la phase de récupération des pertes en fonction du temps.

Ainsi le paramètre b_i est divisé en deux termes : un réversible et un irréversible ($b_i = b_{i,rev} + b_{i,irrev}$) avec $b_{i,irrev}$ obtenu par régression linéaire des tensions mesurées au début de chaque séquence par rapport au temps.

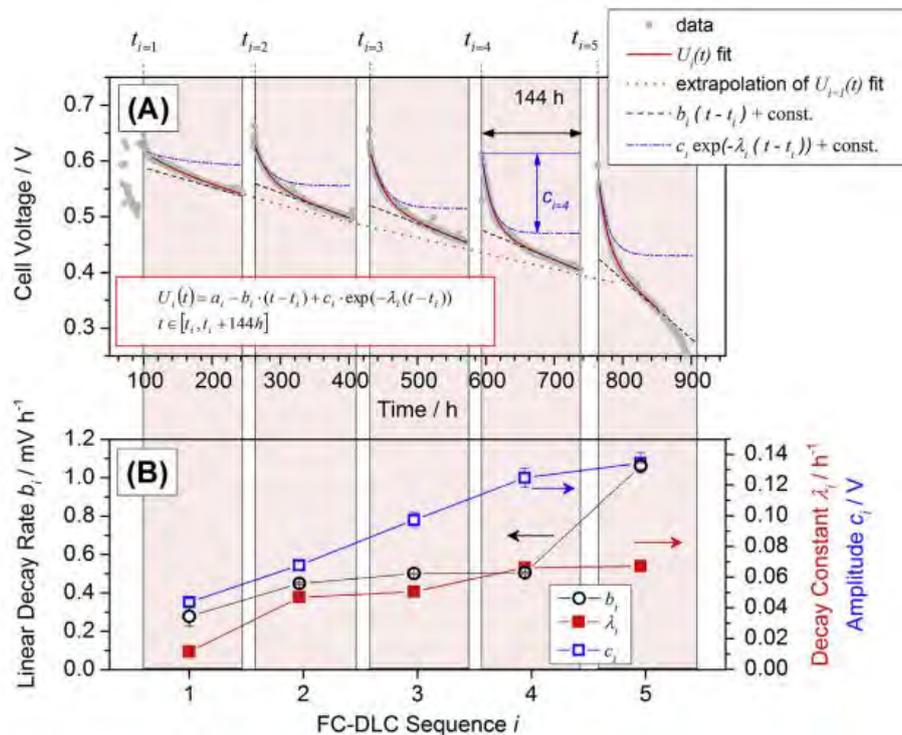


Figure I-4 - Evolution de la tension PàC sur le palier à 1 A/cm² le long des cinq séquences ; évolution des paramètres du modèle de tension au cours du temps (repris de [GAZ-16])

Contrairement à [JOU-15(2)], les auteurs ne vont en revanche pas jusqu'à proposer des lois d'évolution des paramètres de l'équation (I-17) en fonction du temps (l'objectif n'est pas dans ce cas d'utiliser le modèle pour prédire l'évolution des performances).

Ces deux travaux proposent, dans deux contextes différents (profils à courant constant et variable), des expressions empiriques pour modéliser les dynamiques des pertes réversibles. Ces pertes présentent une part prépondérante des pertes totales durant les tests d'endurance considérés et amènent plusieurs défis quant à la modélisation et à la prédiction du vieillissement :

- L'identification des phases susceptibles d'amener une récupération de ces pertes.
- La séparation et l'identification de leurs dynamiques durant le fonctionnement de la PàC.

Si ces travaux permettent a minima de donner une formulation empirique de ces dynamiques réversibles, il est en revanche plus délicat de trouver dans la littérature des approches semi-empirique ou mécanistes consacrées à leur modélisation.

Pour conclure, cette section a permis d'introduire plusieurs approches empiriques de modélisation des dégradations des performances de la PàC au cours du temps :

- Des approches proposant d'intégrer une dépendance de la vitesse de dégradation en tension au profil de la charge avec, ou pas, une prise en compte de la signature de la dégradation dans le plan V/J. Les dynamiques de dégradation des performances sont en revanche restreintes à l'expression

de termes linéaires avec le temps « concaténant » les pertes réversibles et irréversibles en une seule information.

- Des approches proposant une expression fine des dynamiques réversibles et irréversibles de dégradation de la tension au cours du temps et de l'impact d'interruptions du fonctionnement. Le lien entre le profil de cyclage et les dynamiques de dégradation n'est en revanche pas explicité.

1.3.4. Approches couplées / autres approches

La section développée ici propose de se pencher sur des approches mixtes de modélisation des dégradations couplant notamment l'utilisation de modèles mécanistes avec des modèles semi-empiriques.

Dans [ROB-13], un couplage indirect est réalisé entre le modèle développé dans [FRA-07] et un modèle quasi-statique semi-empirique pour estimer un optimum en termes de conditions opératoires et de profil de charge global en considérant un mécanisme de vieillissement isolé (dissolution du Pt). Pour un jeu de conditions opératoires données, la constante de temps associée à la perte de surface active par dissolution du Pt est évaluée puis réinjectée dans le modèle semi-empirique quasi-statique pour évaluer l'évolution des performances au cours du temps.

Les mêmes auteurs dans [ROB-16] proposent une démarche du même type en comparant les résultats de leur modélisation avec des résultats expérimentaux issus d'une campagne d'endurance.

Deux méthodes sont déployées pour paramétrer leurs modèles : une première paramétrisation du modèle de dissolution/agglomération du Pt est effectuée à partir des mesures de surface active extraites par voltammétrie cyclique durant la campagne et cette perte est ensuite retranscrite en termes de performances quasi-statique. La perte de performance est estimée à travers le modèle semi-empirique via un module de dégradation noté τ_{degr} impactant les pertes d'activation mais également la conduction protonique dans les couches actives.

Une deuxième paramétrisation du modèle semi-empirique issue directement des mesures de polarisation estime ensuite la perte de surface active et la met en regard des mesures voltamétriques expérimentales. Un écart important entre les deux estimations apparaît et est attribué aux dynamiques réversibles.

Dans la même philosophie mais sans détailler autant le mécanisme de dégradation, [ZHA-12(2)] présente un couplage entre un modèle de dissolution/agglomération du Pt et un modèle quasi-statique de la PàC pour simuler la perte de performance dû à la diminution de la surface active.

Dans [PAU-12], les auteurs se penchent sur la question du vieillissement des GDL et de l'impact de la perte d'hydrophobicité de ces couches sur la dégradation des performances de la PàC au cours du temps. Les auteurs présentent une combinaison d'un modèle de réseau de pores avec un modèle de performance de la PàC et proposent une estimation de l'impact de la perte d'hydrophobicité (perte de PTFE) sur la fraction de pores hydrophiles et de la fraction de pores hydrophiles sur la diffusivité et les performances de la PàC.

Un effet de seuil sur l'accroissement de la surface engorgée, et en retour sur la baisse des performances en tension quand la fraction de pores hydrophiles augmente, est mis en évidence.

En simulant une perte de PTFE linéaire avec le temps, les auteurs montrent qu'une fois que la fraction de pores hydrophiles franchit un certain seuil de percolation, la tension peut s'effondrer brusquement ;

ainsi, la perte d'hydrophobicité peut être un bon candidat pour expliquer une perte de performance soudaine de la PàC lors d'un fonctionnement en endurance.

Les précédentes pages ont finalement exposé un panel d'approches dédiées au vieillissement des PàCs assez large sans pour autant être totalement exhaustif.

Parmi les différentes catégories dans lesquelles ont été classées les différentes approches de modélisation, les approches semi-empiriques et empiriques, bien que moins riches et précises en termes de connaissance et de compréhension des différents phénomènes que les approches mécanistes, semblent a priori les plus adaptées pour modéliser les dynamiques de dégradation dans les cas où les paramètres d'entrée du modèle restent relativement restreints et où les informations sur les paramètres structurels de la PàC sont limitées.

1.4. Mécanismes associés aux pertes réversibles des performances de PàCs apparaissant durant des périodes longues de fonctionnement

Comme introduit au I.3.3.2, certaines pertes apparaissant lors de phases de fonctionnement longues de la PàC peuvent être récupérées à l'occasion d'interruptions ou de sollicitations particulières de la PàC. Cette section propose de faire une petite revue des mécanismes physiques attribués à ces pertes à l'occasion de différents travaux expérimentaux.

Les pertes réversibles consécutives à un engorgement/assèchement de la PàC ne sont pas a priori pas incluses dans cette catégorie étant donné que l'on s'intéresse à des dynamiques dont les constantes de temps sont plus importantes que celles des défauts mentionnés (de quelques heures à quelques dizaines voire centaines d'heures).

De même, certaines dégradations temporaires des performances pouvant également être le fruit d'un empoisonnement par des contaminants provenant de l' H_2 ou l'Air/ O_2 alimentant la PàC tels que le CO à l'anode ou bien d'un mode opératoire favorisant un fonctionnement dégradé du composant (comme par exemple le mode bouché côté H_2 qui peut amener la stratification de l' N_2 passant par crossover à l'anode) ne seront pas évoqués ici.

Dans leurs travaux, Gazdzick et al. ([GAZ-16], [GAZ-17]) se penchent sur la nature physique des pertes réversibles cumulées lors des phases de cyclages ininterrompues sur des campagnes d'endurance sur des monocellules.

Après avoir constaté une récupération systématique de certaines pertes après les phases d'arrêt/démarrage, les auteurs testent différentes procédures expérimentales en vue d'isoler entre eux les potentiels mécanismes responsables de l'annulation de ces pertes et de les identifier (Figure I-5).

Plusieurs familles de candidats sont recensées : **l'impact d'eau liquide accumulée** dans les électrodes à l'anode ou à la cathode, de même que le rôle de l'humidité sur l'état de la membrane et le crossover H_2 d'une part et **l'occupation des sites actifs de Pt**, soit par des contaminants (comme le CO à l'anode par exemple), soit par la formation d'oxydes de Pt à la cathode d'autre part.

Dans le cas des travaux de ces auteurs, l'effet de la condensation de l'eau consécutif à un abaissement de la température est identifié, parmi les autres candidats, comme étant le paramètre clé de la récupération des pertes réversibles. Un impact de l'eau liquide sur le crossover d' H_2 à travers un effet de bouchon de l'eau sur d'éventuels pinholes présents au niveau de la membrane est en particulier invoqué pour expliquer la récupération des performances.

Recovery test	Intention	Recovered voltage @ 0.2 A cm ⁻²	Recovered voltage @ 0.8 A cm ⁻²
Purging anode with dry H ₂	Remove water from anode	-28 %	-20 %
Purging cathode with dry air	Remove water from cathode	19 %	-10 %
Reduction of cell temperature	Increase humidity and decrease mechanical membrane stress	38 %	68 %
OCV-Test	Drying of MEA and increase of cathode potential	0 %	0 %
Purging anode with air	Increase anode potential to remove contaminants	19 %	20 %
Stopping gas flow	Increase anode potential to remove contaminants	0 %	10 %
Purging cathode with N ₂	Decrease cathode potential to reduce platinum oxide	14 %	21 %

Figure I-5 - Liste des mécanismes envisagés pour expliquer la présence des pertes réversibles et tests de régénération associés effectués ; tiré de [GAZ-17]

I.4.1. Gestion de l'eau liquide

Dans plusieurs travaux ([SCH-06], [GER-11], [CLE-03], [PRA-08]), les auteurs évoquent pour expliquer la présence de ces pertes la formation d'une barrière d'eau liquide apparaissant durant le fonctionnement de la PàC et limitant l'accès des gaz jusqu'aux sites actifs. L'eau liquide serait ensuite évacuée lors des phases d'arrêt ou par un passage à l'OCV.

Schultze et al. ([SCH-06]) associent les dynamiques réversibles apparaissant lors de campagnes d'endurance à courant constant à la décomposition du PTFE des électrodes, par ailleurs constatée expérimentalement durant l'endurance : à mesure que les propriétés hydrophobes des électrodes diminuent, la quantité d'eau liquide accumulée durant le fonctionnement augmente et, avec elle, les pertes diffusives. Les auteurs mentionnent que ces pertes peuvent être récupérées en adaptant les temps des purges et leurs durées.

Dans [GER-11], les auteurs analysent l'évolution de spectroscopies d'impédances réalisées avant et après la récupération de pertes réversibles sur des essais d'endurance avec un profil de courant constant sur lequel une composante haute fréquence de faible amplitude est superposée. Les auteurs constatent qu'aucune évolution de la résistance de la membrane n'est visible, mais que l'amplitude de l'arc principal du tracé de Nyquist se réduit fortement.

Les auteurs suggèrent que l'accumulation d'eau liquide dans les micro-pores de la couche active à la cathode est responsable de l'accroissement de ces pertes et est cohérent avec les mesures spectroscopiques. Une sensibilité des dynamiques réversibles à un abaissement temporaire de la température (effet bénéfique de la baisse de température) est également mise en évidence expérimentalement.

Prasanna et al. ([PRA-08]), expliquent également ces pertes (apparaissant lors de tests de durabilité conduits sur différents AMEs) par l'accumulation et les changements dans la distribution d'eau liquide dans les couches actives et diffusives (les auteurs constatent que ces pertes disparaissent lors des phases de caractérisation et en attribuent la cause au passage par l'OCV).

Kundu et al. ([KUN-08(2)]), lors de tests d'endurance à l'OCV, suggèrent également que la gestion de l'eau est un des paramètres cruciaux impactant l'allure de ces pertes réversibles. L'impact de l'humidité sur le crossover H₂ est en particulier évoqué : comme dans [GAZ-16] et [GAZ-17], les auteurs suggèrent que les changements d'humidité, causés par exemple par une réduction de la température, peuvent changer le niveau de la fuite interne qui impacte en particulier la tension à l'OCV.

Un effet « bouchant » de l'eau liquide sur d'éventuels pinholes est évoqué pour expliquer cet effet de l'humidité sur le crossover H₂ (cet effet a par ailleurs été analysé expérimentalement dans [KRE-12]).

1.4.2. Passivation de la surface active

L'occupation des sites actifs de Pt à la cathode par des espèces adsorbées de différentes natures est également un mécanisme mentionné de manière récurrente pour expliquer la présence de ces pertes ([SUG-09], [ZHA-12(1)], [JOM-13], [ZHA-15]).

Plusieurs phénomènes sont évoqués dans ces différents travaux :

- L'adsorption d'espèces issues de la décomposition chimique des membranes (telles que les ions sulfates) ou bien directement du ionomère dans la couche active ([SUG-09], [ZHA-12(1)], [JOM-13]).
- La formation d'oxydes de Pt à la cathode ([JOM-13], [ZHA-15], [BOR-16]), occupant les sites actifs et limitant la réaction principale de réduction de l'oxygène de la même manière que pour les ions sulfates adsorbés.

Dans [SUG-09] et [ZHA-12(1)], les auteurs observent, lors de campagnes à l'OCV, une corrélation entre les dynamiques réversibles d'évolutions de la tension et l'évacuation de certains effluents de la PàC. Alors que les mesures du fluorure rejeté lors de l'évacuation des effluents (baisse de la température, condensation de l'eau et évacuation de l'eau liquide) ne montrent aucun lien apparent avec la récupération des pertes en tension, les quantités d'ions sulfates montrent une corrélation forte avec les pertes récupérées. Zhang et al. suggèrent que la dynamique réversible d'évolution de la tension à l'OCV peut directement être exprimée de la sorte :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV}{d\theta_s} * \frac{d\theta_s}{dt} \quad (I-18)$$

Avec θ_s le taux de recouvrement des ions sulfates adsorbés sur les sites de Pt, V la tension de la PàC et t le temps. Alors que la procédure de récupération des pertes n'est pas détaillée dans [ZHA-12(1)], une purge N₂ à la cathode et un abaissement de la température de la PàC avec évacuation des effluents de la PàC sont indiqués dans [SUG-09].

Jomori et al. étudient de manière très fine les changements d'activité du catalyseur consécutifs à l'historique de fonctionnement de la PàC ([JOM-13]). Plusieurs AMEs sont testés au cours de différentes procédures d'évaluation de l'activité des couches catalytiques afin de mettre en lumière le rôle de l'humidité relative lors de la phase de fonctionnement précédant l'évaluation de l'activité du catalyseur.

Les auteurs, en contrôlant le taux de recouvrement en oxydes de Pt des électrodes des AMEs (estimation de la dynamique d'oxydation du Pt), et en testant plusieurs AMEs de compositions

différentes, suggèrent un mécanisme lié à l'adsorption directe du ionomère au niveau des couches actives sur les sites de Pt. L'hypothèse de l'adsorption des produits de la dégradation chimique de la membrane tels que les ions sulfates, est a priori rejetée par les auteurs, en tout cas sur leurs essais, puisque les AMEs testés ayant un catalyseur enrichi au Cérium censé limiter l'action des radicaux libres sur la dégradation chimique de la membrane montrent des allures identiques avec les autres AMEs. Pour récupérer les performances, les auteurs imposent une tension de $-0,2$ V à la PàC (cathode alimentée en N_2) à 90 % d'humidité relative (HR) durant 8 h.

La formation d'oxydes de Pt pour expliquer ces pertes réversibles est également évoquée dans [ZHA-15], [BOR-16], et est mentionnée dans [URI-02].

Dans [ZHA-15], les auteurs présentent les résultats d'une campagne d'endurance réalisée à tension constante (1,4 V) en H_2/N_2 humidifié (100 % HR).

Des voltammétries cycliques sont réalisées régulièrement, de même que des caractérisations sous gaz actifs (courbes de polarisation et spectroscopies d'impédance). Les auteurs constatent la présence d'un pic de réduction en courant très important lors du premier balayage linéaire en tension de 1,4 V à 0,05 V succédant à la phase d'endurance à tension fixe. Ce pic de réduction s'atténue largement sur les cycles successifs lors des mesures de voltammétries cycliques et les auteurs l'associent à la formation d'oxydes de Pt durant l'endurance.

Les analyses spectroscopiques montrent que les pertes réversibles ont également une signature diffusive que les auteurs attribuent également à la couche d'oxydes formée pendant l'endurance en soulignant que la présence d'oxydes hydrophiles favorisait l'accumulation d'eau liquide et donc l'accroissement de la résistance de transport de l' O_2 jusqu'aux sites actifs.

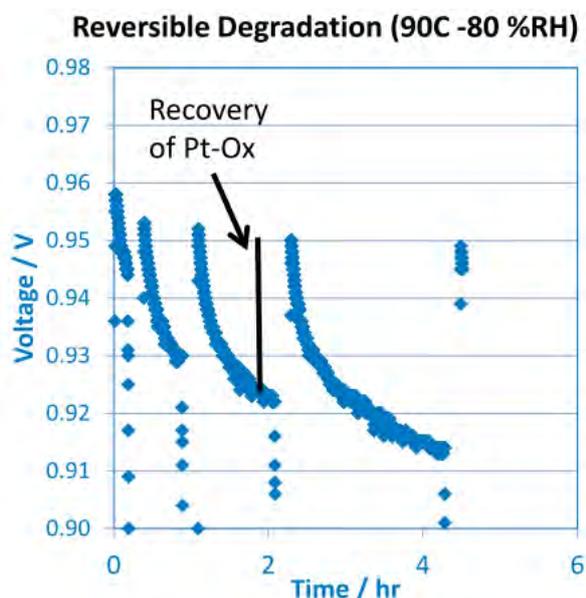


Figure I-6 - Illustration de dynamiques réversibles à l'OCV attribuées à la formation d'oxydes de Pt (mesures) ; tiré de [BOR-16]

Borup et al. ([BOR-16]) mentionnent la présence des oxydes de Pt, de même que l'adsorption de résidus de la décomposition de la membrane pour expliquer la présence de ces pertes réversibles sur des campagnes à l'OCV (cf. Figure I-6).

Plusieurs stratégies sont testées pour récupérer ces pertes, notamment le fait d'imposer des paliers temporaires de tension à des niveaux inférieurs (paliers à 0,6 V de 10 minutes pour la Figure I-6) et de purger la cathode avec de l' N_2 .

Les auteurs soulignent qu'un palier à 0,6 V est suffisant pour réduire la couche d'oxydes, mais qu'il faut descendre en-dessous de 0,3 V pour évacuer les ions sulfates.

Dans [URI-02], les auteurs observent une décroissance de la densité de courant quand la tension de la PàC est maintenue sur un niveau fixe (0,8 V). La dynamique de diminution de la densité de courant est à peu près similaire à celle de la tension (premier ordre) à l'OCV observée Figure I-6 avec une constante de temps de l'ordre de l'heure.

Suspectant la formation d'oxydes de Pt d'être responsable de cet abaissement de la densité de courant (les oxydes réduisant la surface active disponible pour la réaction principale), les auteurs réalisent un essai dans les mêmes conditions en imposant toutes les 100 s une tension de 0,3 V à la PàC pendant une seconde afin d'imposer la réduction des oxydes de Pt se formant à la cathode (Figure I-7).

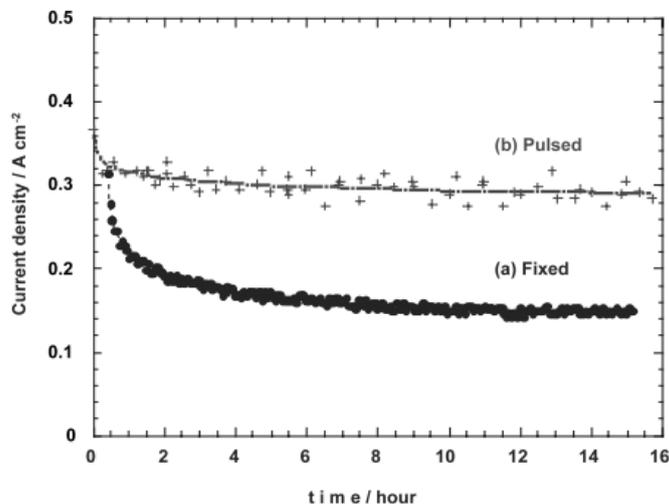


Figure I-7 - Densités de courant mesurées à tension PàC fixe (0,8 V) avec ou sans excursions périodiques vers les basses tensions (1 s toutes les 100 s à 0,3 V) ; tiré de [URI-02]

Les densités de courant mesurées lors de l'essai avec excursion vers les basses tensions montrent bien une allure plus stable dans le temps, validant l'hypothèse des auteurs quant à la formation de ces oxydes.

En résumé, plusieurs causes physiques de natures différentes peuvent être attribuées à ces pertes et leurs effacements ou procédures de récupération suggérées varient en fonction du mécanisme tenu pour responsable (Tableau I-2).

Cause potentielle des pertes réversibles	Actions régénératives associées
Evolution du crossover H ₂	Augmentation de l'humidité relative, diminution de la température ([KUN-08(2)], [GAZ-17])
Eau liquide bloquée dans les couches actives	Purge Air/O ₂ ou H ₂ par un passage par l'OCV par exemple pour évacuer l'eau liquide ([PRA-08], [SCH-06], [GAZ-17])
Oxydation du Pt	Excursion de la cathode vers des bas potentiels (< 0,6 V) ([BOR-16], [URI-02])
Adsorption ions sulfate / ionomère sur le Pt dans la couche active	Excursions de la cathode à des très bas potentiels (< 0,3 V pour [BOR-16] ; - 0,2 V pour [JOM-13]), purge cathode avec N ₂ et abaissement de la température pour condenser l'eau liquide et évacuer les ions sulfates ([SUG-09])

Tableau I-2 - Liste de causes potentielles d'apparition des pertes réversibles durant les fonctionnements en endurance de la PàC et séquences opératoires régénératives associées ; inspiré de [GAZ-17]

On peut noter, que lors des phases d'arrêt et d'inertage de la PàC, plusieurs de ces effets régénératifs peuvent être cumulés (purge des deux compartiments, passage à l'OCV, diminution de la température, diminution du potentiel cathodique), ce qui peut expliquer l'effet régénératif des arrêts sur ces pertes souvent constaté en pratique lors d'essais d'endurance.

1.5. Conclusion du chapitre I

Ce chapitre avait pour objectif d'effectuer un état de l'art des mécanismes de dégradation les plus mentionnés dans la littérature pour les PàCs PEM à basse température, ainsi que d'évoquer les différentes approches de modélisation des dégradations existantes qui leurs sont consacrées.

Un premier inventaire des mécanismes de dégradation irréversibles principaux de la PàC a été présenté dans une section initiale, en listant par élément de l'assemblage membrane électrodes, les principales causes d'usure d'ordre chimique, électrochimique, mécanique ou thermique.

Un inventaire de plusieurs méthodes de modélisation déployées dans la littérature a ensuite été effectué en classant les différentes approches en trois catégories : approches mécanistes, semi-empiriques et empiriques. Bien que moins riches en termes de description et de compréhension des phénomènes que les approches mécanistes, les approches semi-empiriques et empiriques apparaissent les plus appropriées dans le cas du développement d'un modèle de vieillissement pour une approche système vue des bornes ou un certain nombre de paramètres liés à la géométrie du stack ou à la constitution des couches de la PàC ne sont pas forcément connus.

Une section finale a été consacrée aux pertes réversibles pouvant apparaître durant le fonctionnement de la PàC lors de phases d'endurance et aux mécanismes physiques qui leur sont attribués.

Le positionnement par rapport aux pertes réversibles en termes de modélisation est, à cet égard, crucial si l'on veut s'intéresser aux dynamiques de dégradations des performances en fonctionnement, étant donné qu'elles représentent une part importante des pertes totales cumulées durant l'utilisation de la PàC et qu'elles peuvent également présenter une sensibilité aux dégradations structurelles irréversibles des différentes couches de l'AME.

Les travaux présentés dans les prochains chapitres (II et III) s'orienteront, au regard des conclusions de ce chapitre introductif, sur des approches de modélisation des dégradations des performances de la PàC de natures semi-empiriques et empiriques, en adaptant la démarche aux données disponibles sur les campagnes d'endurance considérées. Ainsi, les approches empiriques seront les plus adaptées dans le cas de campagnes où les données se réduiront au suivi de la tension sur un point de fonctionnement particulier. Les possibilités d'utilisation d'un modèle quasi-statique ou d'impédance, afin de se rapprocher des approches semi-empiriques décrites au I.3.2.2, seront envisagées dans le cas où des données issues de caractérisations le permettront.

Un intérêt particulier sera en outre porté aux dynamiques réversibles et à leur modélisation, à l'instar des travaux ayant été introduits au I.3.3.2.

CHAPITRE II

ETUDE ET MODELISATION DE LA DEGRADATION DES PERFORMANCES DE STACKS PEM BT H₂/O₂ SUR DES PROFILS DE COURANT CONSTANT

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

II.1.	Introduction du chapitre II.....	44
II.2.	Description de la base de données des essais en endurance	45
II.2.1.	Méthode de traitement de la base de données	45
II.2.2.	Paramètres des stacks et conditions opératoires nominales de process.....	46
II.2.3.	Déroulement et chronologie des campagnes	49
II.2.4.	Données exploitables pour le post-traitement	54
II.2.5.	Mise en forme des données : observation et filtrage des tensions.....	57
II.3.	Analyses de 1 ^{er} niveau sur les causes primaires de fin de vie et les premiers indicateurs de dégradation.....	60
II.3.1.	Pertes de performance au courant nominal entre début et fin de vie.....	60
II.3.2.	Dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne.....	61
II.3.3.	Hétérogénéité des dégradations à l'intérieur des stacks : influence de la position des cellules sur les pertes de performance à la densité de courant nominale et sur la dégradation de leur étanchéité interne	63
II.3.4.	Conditions de process, fréquence des arrêts/démarrages et vieillissement des stacks ..	69
II.4.	Intégration de l'impact des temps d'arrêt/démarrage dans le suivi et l'analyse de la dégradation de la tension nominale au cours du temps	72
II.4.1.	Impact des arrêts/démarrages sur les dynamiques de dégradation de la tension.....	73
II.4.2.	Linéarisation de la tension nominale paramétrée en fonction de Δt	74
II.4.3.	Caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$	77
II.5.	Modélisation de la dégradation de la tension nominale au cours du temps : synthèse d'un modèle intégrant la sensibilité de la dégradation de la tension aux temps d'interruptions	81
II.5.1.	Recomposition de la tension à partir des lois $Td = f(\Delta t)$ et $V0 = f(\Delta t)$	82
II.5.2.	Confrontations modèle / mesure.....	85
II.5.3.	Limites / incohérences du modèle	89
II.5.4.	Bilan et perspectives de l'approche de modélisation développée	90
II.6.	Etude des déviations dans le plan V/J : utilisation de signatures de dégradation théoriques pour identifier la nature physique du vieillissement (campagne C1)	93
II.6.1.	Allure des dérives des courbes de polarisation entre début et fin de vie.....	93
II.6.2.	Description du modèle quasi-statique utilisé pour l'analyse des V(J).....	95
II.6.3.	Modélisation des variations des pertes $\Delta\eta(J)$	96
II.6.4.	Séparation des différentes variations des pertes en exploitant les signatures de dégradations théoriques.....	98
II.6.5.	Déviations des courbes de polarisation pour les campagnes C2 et C3.....	101
II.6.6.	Bilan et perspectives de l'analyse des CPLs	104

Sommaire du Chapitre II

II.7. Des causes physiques des pertes réversibles : étude du sens de variation de la tension sur des plages de fonctionnement à courant constant (campagne C3)	105
II.7.1. Impact de l'historique sur le sens de variation de la tension lors de phases de fonctionnement à courant constant.....	106
II.7.2. Analyse des dynamiques réversibles et identification d'une piste d'investigation physique..	109
II.7.3. Bilan de l'analyse	112
II.8. Conclusion du chapitre II	112

II.1. Introduction du chapitre II

Le contexte global des travaux présentés dans ce chapitre s'inscrit dans l'étude du dimensionnement d'un micro-réseau insulaire (projet Insul'Grid) basé sur des énergies renouvelables (éolienne et photovoltaïque) et deux briques de stockage. Un conteneur de batteries Li-ion et une batterie H₂/O₂ composée d'un électrolyseur et d'une pile à combustible (PàC) PEM BT sont notamment envisagés dans le cadre du projet pour l'hybridation des sources intermittentes. La recherche d'un dimensionnement optimal des différents composants du micro-réseau intègre de multiples paramètres d'ordre technologique et économique.

Entre autres aspects considérés dans cette étude, une volonté d'intégrer les dynamiques d'usure des différents systèmes de stockage a été mise en avant afin d'incorporer au problème global des éléments tels que la baisse progressive du rendement et les coûts liés aux temps de maintenance des deux briques de stockage dans la recherche d'un optimum en termes de dimensionnement.

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent la dégradation des performances de la partie pile à combustible de la batterie H₂/O₂ et reposent notamment sur l'exploitation d'une base de données d'essais en endurance réalisée par Areva Stockage d'Energie (ASE) sur des prototypes de stacks proches de ceux utilisés pour des applications réelles. Les campagnes d'endurance ont par ailleurs été conduites à densité de courant constante, ce qui est proche des sollicitations habituelles propres aux applications stationnaires.

Les objectifs de ces travaux portent sur la réalisation et la synthèse d'outils de modélisation susceptibles de prédire a priori des tendances de dégradation des performances de la PàC avec le temps pour estimer avec un minimum de paramètres d'entrée une durée de vie et donc un coût de maintenance pour un horizon temporel donné.

Plusieurs approches de modélisation intéressantes dans la perspective de la construction de tels outils ont été mises en avant dans le chapitre précédent. Les approches empiriques et semi-empiriques se sont notamment dégagées en particulier parce qu'elles satisfont les réquisits des outils souhaités que sont l'utilisation d'un nombre restreint de paramètres d'entrée et une échelle de modélisation systémique. L'étude présentée ici expose, avec la volonté de satisfaire les objectifs évoqués plus haut, une exploitation a posteriori de campagnes d'essais en endurance de la base de données d'ASE dans ces philosophies d'analyse et de modélisation.

Le chapitre se décomposera en six parties. On se penchera dans un premier temps sur une description exhaustive de la base de données des essais en endurance afin de délimiter le cadre des analyses qui vont être menées ensuite.

Un premier bilan en termes de résultats de durabilité sera effectué dans un deuxième temps avant de se pencher plus particulièrement sur l'analyse et la modélisation empirique des dynamiques de dégradation des tensions aux conditions nominales de fonctionnement dans les parties 3 et 4. Les impacts des temps d'arrêts/démarrages sur les dynamiques d'évolution des pertes apparaissant avec le vieillissement seront en particulier au centre de la discussion et des analyses.

Pour conclure, les parties 5 et 6 proposeront des investigations liées à l'identification des phénomènes physiques sous-tendant les pertes réversibles et irréversibles apparaissant durant les essais d'endurance. Ces investigations passeront par le biais de l'analyse des caractérisations quasi-statiques pour la partie 5, et par l'analyse des sens de variation de la tension avec le temps sur les phases de fonctionnement continu pour la partie 6.

II.2. Description de la base de données des essais en endurance

Les motivations et objectifs de ces essais d’endurance n’ont pas été au moment de leurs réalisations ceux que l’on poursuit maintenant, c’est-à-dire une modélisation semi-empirique ou empirique des dynamiques de dégradation des performances du stack. Il importe dès lors de saisir le caractère a posteriori de l’exploitation de ces essais présentée dans les prochains paragraphes.

Tout le contenu expérimental sur lequel les prochaines analyses vont être déployées a été constitué au sein d’Areva Stockage d’Energie (ASE) au cours de plusieurs mois d’essais mobilisant différents bancs et stacks et dans des conditions opératoires variant d’un essai à l’autre.

La réalisation des campagnes d’endurance n’a pas été systématiquement automatisée (temps des périodes de cyclage ou bien encore procédures de mise en gaz et d’inertage variables) et pour cela il est peu aisé de donner une vision sommaire de l’ensemble des essais sans rentrer dans un certain niveau de détail.

II.2.1. Méthode de traitement de la base de données

L’objectif de cette partie est de présenter les caractéristiques de la base de données afin de délimiter les contours de l’exploitation qui va en être faite dans les parties suivantes : que peut-on étudier ? Quelles sont les sources de biais susceptibles de fausser les comparaisons entre campagnes ? Quelles mesures sont exploitables et comparables dans le temps ?

Le type de stack et la constitution des AMEs comme les pressions, températures nominales ainsi que la manière dont les phases de fonctionnement sous gaz actifs et de repos sous gaz inerte se sont succédées au cours des essais sont autant de paramètres impactant non seulement le suivi des performances au cours du temps mais aussi les dynamiques de dégradation (cf. Figure II-1).

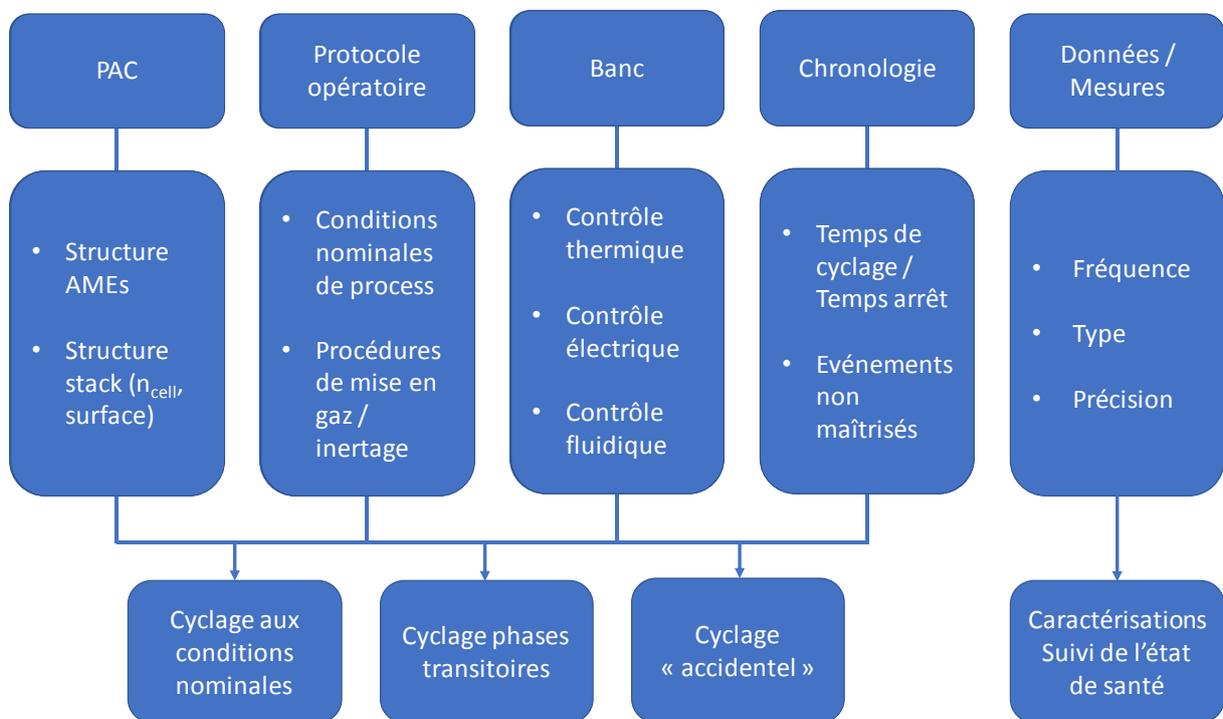


Figure II-1 – Schéma de principe des paramètres variant d'une campagne à l'autre et de leurs potentiels impacts sur le vieillissement (accidentel ou tacite)

Le propos du chapitre n'est pas de proposer une modélisation de l'impact de chacun de ces facteurs sur le vieillissement de la PàC mais d'analyser et modéliser des signatures caractéristiques de la dégradation des performances sur des profils de courant constant. Cependant, sachant que les facteurs présentés Figure II-1 (les procédures d'arrêt/démarrage, la chronologie de la campagne...) sont susceptibles d'impacter ces dynamiques de dégradation de manière indirecte, il est important d'en décrire les variations au sein de la base de données sans a priori.

La méthode employée pour décrire ces différences est de lister par catégorie les éléments variant d'une campagne sur l'autre :

- Les **systèmes étudiés** (plusieurs prototypes de stacks PEM produits par ASE et un module constitué d'un stack et d'un recirculateur) ainsi que les **conditions opératoires** sous lesquelles les différentes campagnes se sont déroulées.
- Le type d'essais en endurance réalisés avec le détail des profils correspondant aux applications stationnaires pour lesquelles les stacks ont été conçus (sous des sollicitations constantes en courant sur de larges périodes temporelles). Les aspects différents en ce qui concerne la **gestion du calendrier** dans la réalisation des différentes campagnes sont également soulignés car susceptibles de changer l'interprétation des résultats de manière non négligeable.
- Les **données exploitables** associées à chacune des campagnes : mesures du banc acquises en continu, mesures de phases de caractérisation de l'état de santé du stack...

L'intérêt d'une telle description, outre qu'elle permet de détailler les différentes conditions de cyclage, est également de reconstituer les méthodologies présentées par ailleurs dans les parties suivantes à partir du point initial qui est le traitement de données brutes associées à l'ensemble des campagnes. De cette manière, les domaines de comparabilité entre les différentes campagnes sont plus clairement délimités et la variabilité des résultats plus facilement analysable et explicable.

II.2.2. Paramètres des stacks et conditions opératoires nominales de process

La base de données expérimentale est constituée de quatre campagnes réalisées sur des profils de courant constant, elles seront définies sous les abréviations C1, C2, C3 et C4 pour le reste de l'étude.

La campagne C3 présente la particularité d'avoir été réalisée avec trois stacks électriquement en série et fluidiquement en parallèle que l'on nommera S1, S2 et S3.

II.2.2.1 Paramètres structurels des stacks et du module

La constitution des AMEs (épaisseur des GDLs, charge en Pt, épaisseur de la membrane, composition des plaques bipolaires...) des cellules des différents stacks n'est pas explicitée ici pour des raisons de confidentialité. Le nombre de cellules ainsi que la surface de chacun des stacks sont cependant détaillés ci-dessous :

Référence campagne	C1	C2	C3 (S1, S2 et S3)	C4 (Module)
N _{cell} (-)	10	10	10	100
Surface (cm ²)	130	130	400	130
Composition des AMEs	Type 1	Type 1	Type 2 / Type 3 / Type 4	Type 1

Tableau II-1 Paramètres des différents stacks par campagne

Les stacks des campagnes C1, C2 et C4 sont constitués d'AMEs similaires de 130 cm² (Type 1) alors que les trois stacks de la campagne C3 ont des AMEs de 400 cm² et de compositions différentes (Type 2, 3 et 4). En outre, les AMEs des trois stacks de la campagne C3 présentent des différences d'un stack à l'autre.

Pour l'ensemble de ces stacks, les entrées et sorties des gaz actifs sont placées sur la même plaque terminale, de même que les entrées et sorties du circuit thermique par où transite le liquide de refroidissement pour le contrôle de la température en opération.

Les références des cellules des différents stacks sont numérotées par ordre décroissant par rapport à cette plaque terminale. Par exemple, la cellule 10 du stack de la campagne C1 est la cellule la plus proche des entrées/sorties des gaz H₂ et O₂ alors que la cellule 1 en est la plus éloignée. Une illustration de ce stack est d'ailleurs proposée Figure II-2.

Le stack de 100 cellules de la campagne C4 est également couplé à un système de recirculation des gaz H₂ et O₂ dans un ensemble appelé « module » (visible sur la photo de droite Figure II-2). Le système de recirculation permet via l'utilisation de deux pompes de réinjecter les gaz (H₂ et O₂) des sorties de pile vers les entrées et ainsi d'augmenter le rendement global de matière (ratio de la quantité de matière convertie en énergie électrique par rapport à celle fournie à l'entrée du stack).

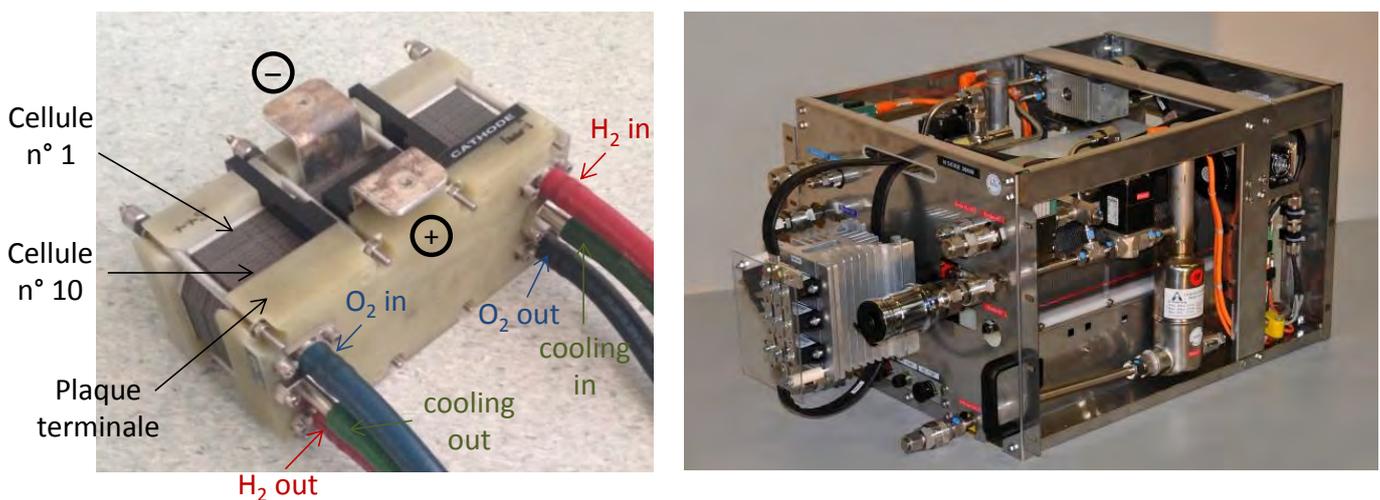


Figure II-2 – Stack 10 cellules – 130 cm² de la campagne C1 (gauche) / Module (stack 100 cellules – 130 cm² avec système de recirculation) de la campagne C4 (droite)

Des électrovannes en aval du circuit de recirculation fermées ou ouvertes (en mode bouché ou purge) complètent le système fluidique du module, les degrés de liberté étant au niveau des temps de purge et des débits de recirculation. Le couplage de quatre de ce type de modules constitue la partie pile à combustible de la Green Energy Box d'ASE.

La structure de ces stacks permet de retirer relativement sans difficulté certaines cellules de l'ensemble initialement contraint mécaniquement. Ce caractère modulaire du stack permet éventuellement lors de phases de maintenance d'isoler et de remplacer les éléments défectueux et ainsi de maximiser l'utilisation des cellules saines et leur durée d'opération (cas de la campagne C3).

II.2.2.2 Conditions opératoires nominales et systèmes d'asservissement des pressions, températures et débits

Trois bancs différents ont été utilisés pour la constitution de cette base de données : les campagnes C1 et C2 ont été réalisées sur le même banc (SP2) et les campagnes C3 et C4 chacune sur des bancs

différents (respectivement B2 et B5). Chacun de ces trois bancs présente des systèmes de contrôle des débits et pressions différents qu'il convient de détailler sommairement :

- Banc SP2 (campagnes C1 et C2) : les pressions H₂ et O₂ sont asservies en entrée de pile via un détendeur différentiel mécanique alors que les débits sont contrôlés par des électrovannes proportionnelles sur les sorties de gaz.
- Banc B2 (campagne C3) : les pressions H₂ et O₂ sont asservies en sortie de pile via des électrovannes proportionnelles et les débits sont asservis en entrée.
- Banc B5 (campagne C4) : les débits sont directement dépendant des paramètres du système de recirculation (débits des pompes de recirculation et temps d'ouverture/fermeture de l'électrovanne en sortie ainsi que son degré d'ouverture) et les pressions sont asservies en amont via des vannes proportionnelles.

On rappelle que les stacks ont été alimentés en H₂ et O₂ pur sur ces campagnes. Le domaine opératoire exploré sur l'ensemble de ces essais d'endurance couvre deux points de température (50 °C pour C1 et 70 °C pour C2, C3 et C4) ainsi que deux points de pression (1,2 bara pour C1 et C3 et 2 bara pour C2 et C4). Aucun système d'humidification n'est utilisé en opération : la pile est humidifiée uniquement par l'eau de la réaction (fonctionnement avec de l'O₂ pur à la cathode).

Les conditions opératoires ont parfois varié au cours des essais de manière intentionnelle (pour tester un point de fonctionnement différent durant quelques dizaines d'heures par exemple). Ne sont précisées ici que les **conditions opératoires majoritaires** (le détail des variations de ces conditions est donné au II.2.3.1).

Les coefficients de surstœchiométrie $\lambda_{H_2}/\lambda_{O_2}$ varient entre 1,2 et 1,5 (côté H₂) et entre 1,4 et 1,5 (côté O₂) sur les campagnes C1, C2 et C3. Pour C4, l'électrovanne en sortie O₂ est majoritairement ouverte durant la campagne, en revanche côté H₂, on est sur des cycles de fonctionnement où la sortie est alternativement bouchée et ouverte lors de temps de purge réguliers.

Connaissant la valeur du débit d'entrée et du débit de recirculation, les $\lambda_{H_2}/\lambda_{O_2}$ peuvent être calculés (en valeur moyenne dans le cas d'un cycle bouché + purge côté H₂) avec des valeurs entre 1,8 – 1,9 pour l'O₂ et 1,28 – 1,42 pour l'H₂.

Le tableau ci-dessous propose de résumer les informations précédemment exposées sur les conditions opératoires majoritaires des différentes campagnes :

Référence campagne		C1	C2	C3 (stacks S1, S2 et S3)	C4 (Module)
Conditions opératoires nominales	T (°C)	50	70	70	70
	P _{H₂} / P _{O₂} (bara)	1,2	2	1,2	2
	$\lambda_{H_2} / \lambda_{O_2}$ (-)	1,2 / 1,4	1,2 / 1,4	1,5 / 1,5	1,28 / 1,86
Densité de courant / Puissance nominale	J _{nom} (A/cm ²)	1	1,5	1	1
	P _{nom} (kW)	~ 1 kW	~ 1,4 kW	~ 2,7 kW	~ 10 kW
Circuit(s) inerté(s) (avec N ₂) lors des arrêts		H ₂	H ₂	H ₂ / O ₂	H ₂ / O ₂
Référence banc		SP2		B2	B5

Tableau II-2 – Récapitulatif des conditions opératoires majoritaires par campagne

Outre les conditions opératoires nominales de process ainsi que les paramètres des stacks, les protocoles de mises en gaz et inertages en particulier n'ont pas été tout à fait identiques d'une campagne à l'autre. En particulier, les inertages ont été réalisés côté H₂ uniquement pour les campagnes C1 et C2 (balayage du compartiment H₂ avec du N₂) alors que les deux compartiments (H₂ et O₂) ont été balayés lors des campagnes C3 et C4.

Dans le cas de toutes les campagnes les inertages ont été fait en utilisant du N₂, notamment pour éviter les fronts H₂/Air à l'anode occasionnés par l'usage d'air pour inerte l'anode et fortement dégradants en particulier pour le support carboné côté cathodique (comme explicité dans [LEE-07] et [LIN-12]).

Comme précisé dans le Tableau II-2, les campagnes se déroulent majoritairement au même courant (1 A/cm² pour C1, C3 et C4 et 1,5 A/cm² pour C2) bien que, par moment, d'autres points de courant puissent être explorés durant les phases d'arrêt et de démarrage par exemple (rampes ascendantes ou descendantes en courant respectivement en succédant à la mise en gaz et en précédant l'inertage).

II.2.3. Déroulement et chronologie des campagnes

Pour chacune des campagnes, le temps de cyclage aux conditions nominales de fonctionnement n'a pas été cumulé de manière continue du début jusqu'à la fin de la campagne mais entrecoupé de phases de repos sous gaz inerte (N₂). La fréquence des interruptions, la durée moyenne de chaque plage de fonctionnement aux conditions nominales, la durée des phases de repos, sont autant de paramètres évoluant d'une campagne à l'autre et il est donc important de donner une vision d'ensemble de leurs variations.

De la même manière, comme précisé auparavant, les conditions opératoires explorées durant chaque campagne n'ont pas été totalement uniformes avec des excursions sur d'autres points de fonctionnement lors de durées non négligeables. Le détail de ces changements de conditions opératoires est donc décrit dans cette partie de manière exhaustive.

II.2.3.1 Variabilité de la durée des périodes de fonctionnement et variation des conditions opératoires à l'intérieur des campagnes

Aucun temps standard de fonctionnement moyen pour chaque plage n'a été fixé a priori pour chacune de ces campagnes et donc on retrouve dans leurs déroulements une dispersion des temps de périodes de cyclage assez importante.

- Variabilité des durées des plages de fonctionnement et des plages de repos sous gaz inerte (N₂) :

Le temps moyen de fonctionnement continu tourne autour de la centaine d'heures pour les campagnes C2, C3 et C4 alors que, pour C1, on a en moyenne fait fonctionner le stack sur des périodes plus importantes (en particulier sur la première plage de fonctionnement correspondant au rodage du stack où l'on a atteint les 554 h de fonctionnement sans interruption).

Les indicateurs liés à l'utilisation du stack durant les essais d'endurance (donnés Tableau II-3) sont à même de fournir certains éléments d'éclaircissement en ce qui concerne l'interprétation des résultats de chacune des campagnes.

En particulier, les pertes de performance moyennées sur la durée de vie et sur le total du nombre d'heures cyclées au courant nominal vont dépendre de la fréquence des arrêts et donc de la durée moyenne de fonctionnement continu à cause de la présence des pertes réversibles cumulées à ces

occasions (la perte de performance sur 500 heures cyclées au courant nominal ne va pas être du même ordre selon qu'on les cumule d'une traite ou bien avec plusieurs interruptions du stack).

L'importance de la durée moyenne des périodes de cyclage n'est donc pas anecdotique au regard de l'analyse des pertes de performances sur un horizon de fonctionnement où l'on a arrêté et redémarré la pile.

Référence campagne	C1	C2	C3 (S1)	C3 (S2)	C3 (S3)	C4
Nombre plages (-)	37	19	38	19	25	21
Temps moyen (h)	218	94	113	108	119	88
Temps min (h)	3,8	0,1	1,5	1,5	1,5	0,2
Temps max (h)	554	169	261	186	186	184
Durée campagne (h)	8072	1795	4307	2045	2966	1839

Tableau II-3 – Caractéristiques des temps des plages de fonctionnement par campagne et par stack

L'enchaînement de chacune de ces plages ne suit pas non plus une logique monotone (des plages les plus longues vers les plages les plus courtes ou inversement) mais chaotique.

L'allure aléatoire (Figure II-3) dans l'enchaînement des temps de périodes est due à des raisons pratiques et matérielles liées au calendrier des opérateurs ou bien à des événements exceptionnels (défaut ponctuel du banc par exemple) amenant l'arrêt prématuré du système.

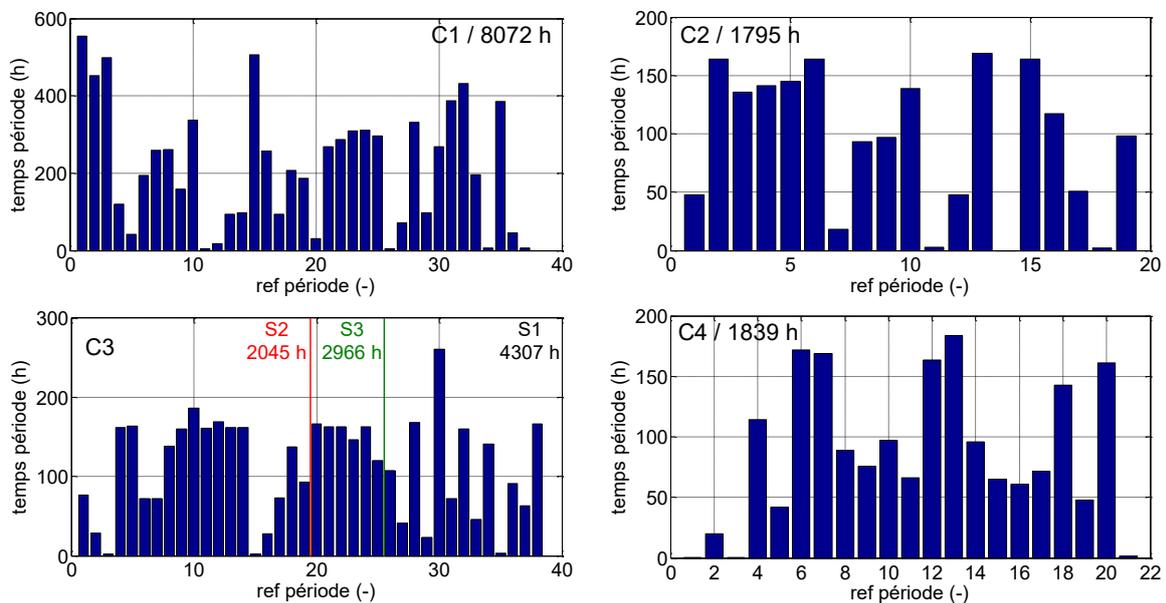


Figure II-3 – Durées des périodes de fonctionnement continu au courant nominal par campagne dans l'ordre chronologique

Les lignes rouge et verte sur le graphique à barre de la campagne C3 correspondent aux dates de première maintenance et de remplacement de cellules défectueuses respectivement pour les stacks S2 et S3. Les cellules défectueuses en question étaient responsables du dépassement d'un certain seuil de fuite interne synonyme de fin de vie.

Les résultats concernant les critères de fin de vie ainsi que les dégradations des performances électriques et de l'étanchéité interne sont présentés plus en détail dans les parties suivantes (cf. II.2.4.2).

Les **phases de repos sous gaz inerte**, quant à elles, représentent une part non négligeable du temps passé par les stacks entre le début et la fin de chaque campagne (de 22% à 40% du temps total). Ce temps ne peut être vraiment comptabilisé comme du temps de vieillissement à proprement parler, les gaz actifs ayant été chassés et l'énergie disponible pour les réactions parasites étant résiduelle. Autrement dit, on considère ici qu'il n'y a pas de vieillissement calendaire (contrairement aux batteries) en inertant (N_2) totalement le composant pour les périodes de stockage.

Malgré cela, il est tout de même intéressant de regarder les durées de ces périodes d'inactivité des différents stacks avant leur remise en opération (Figure II-4) afin de confirmer l'impact négligeable de ce paramètre sur le vieillissement. D'autres effets de dégradation éventuels liés à ces inutilisations prolongées peuvent en effet apparaître en étant liés par exemple à un assèchement prononcé des membranes.

On voit en particulier qu'en moyenne on n'excède pas les 100 – 200 h d'arrêt (4 à 8 jours) sauf cas exceptionnel comme pour la dernière plage de fonctionnement de la campagne C1 où la plage de repos précédente a duré plus de 938 h soit environ 39 journées.

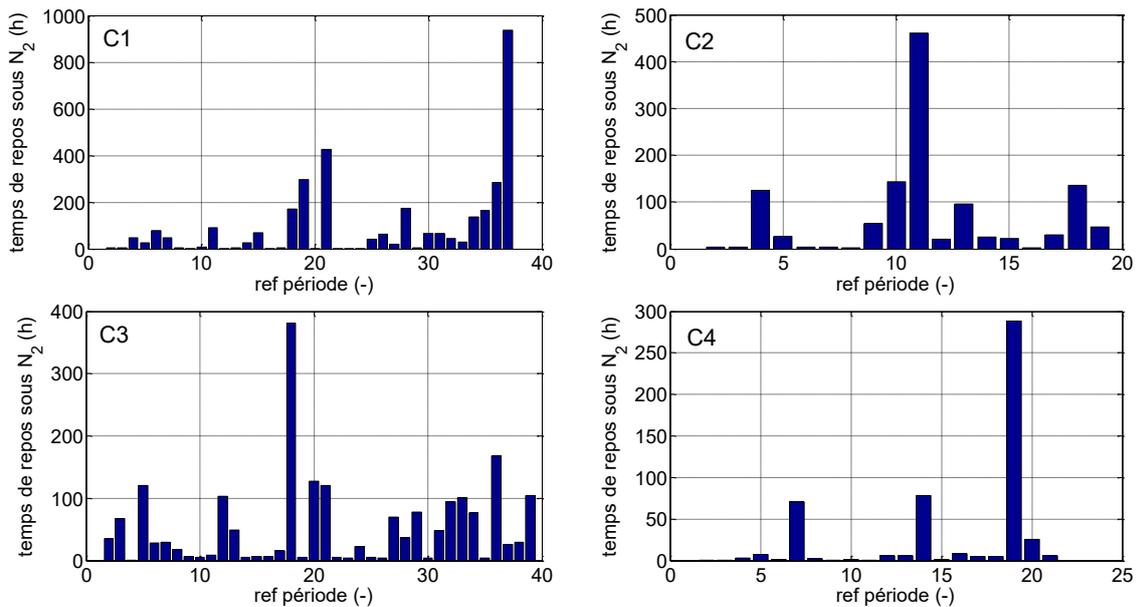


Figure II-4 – Durées des périodes de repos sous N_2 précédant la période de fonctionnement pour chaque campagne dans l'ordre chronologique

- Variabilité des conditions opératoires à l'intérieur des campagnes :

Les conditions opératoires nominales mentionnées au 1.1.2 pour chacune des campagnes ont parfois été amenées à varier (de manière intentionnelle) durant certaines plages de fonctionnement :

- C1 : Durant la phase de rodage (période de fonctionnement n°1), les pressions ont été haussées à 1,4 bara les 20 premières heures. De la période n°14 à la période n°23 (2241 h), le coefficient de surstœchiométrie H_2 a été haussé de 1,2 à 1,4 en raison d'une suspicion d'engorgement côté anodique.

- C2 : Les conditions opératoires ont varié de manière plus importante que dans la campagne C1 et sont présentées dans le Tableau II-4.

	Condition A	Condition B	Condition C (majoritaire)	Condition D
J (A/cm ²)	1	1,5	1,5	1,5
P _{O₂} /P _{H₂} (bara)	2	2	2	1,2
T (°C)	70	70	70	50
λ _{H₂} / λ _{O₂}	1,5 / 1,5	1,5 / 1,5	1,2 / 1,4	1,2 / 1,4
Plages	1	2	3 - 17	18 - 19
temps (h)	48	164	1484	99
% temps campagne	3	9	83	5

Tableau II-4 – Liste des jeux de conditions opératoires explorées durant C2 par plages (ordre chronologique)

- C3 : Les deux premières plages de fonctionnement (rodage) représentant un peu plus de 90 h au courant nominal sont réalisées à 2 bara (alors que les pressions nominales durant la campagne sont à 1,2 bara).

- C4 : Les paramètres variant sont principalement les paramètres liés aux temps des cycles de purge qui ont varié d'une plage sur l'autre (Tableau II-5). Les trois premières plages de fonctionnement (environ 20 h) sont en outre réalisées à une température de 60 °C alors que la température nominale de process est de 70 °C.

		Condition A	Condition B	Condition C	Condition D
Paramètre circuit H ₂	Temps bouché (s)	26	26	26	Ouvert + recirculation
	Temps purge (s)	4	4	4	
	Ouverture vanne proportionnelle de sortie (%)	70	70	70	68
	λ _{H₂} ou λ _{H₂} ^{équivalent} (moyenné sur un cycle)	1,28	1,28	1,28	1,42
Paramètre circuit O ₂	Temps bouché (s)	56	41	Ouvert + recirculation	Ouvert + recirculation
	Temps purge (s)	4	4		
	Ouverture vanne proportionnelle de sortie (%)	54	54	49	49
	λ _{O₂} ou λ _{O₂} ^{équivalent} (moyenné sur un cycle)	1,73	1,74	1,86	1,86
Périodes		1 - 5	6	7 - 19	20 - 21
Temps (h)		249	99,6	1445,8	44,6
% Temps campagne		14	5	79	2

Tableau II-5 - Paramètres de recirculation du module variant durant la campagne C4 (présentés dans l'ordre chronologique)

La valeur de l'ouverture de la vanne proportionnelle en sortie est donnée à titre illustratif pour expliquer les variations des coefficients de surstœchiométrie λ : plus la vanne est ouverte, plus λ est important. La valeur donnée du λ^{équivalent} sur un cycle est une moyenne pondérée par rapport aux valeurs de λ et des temps en mode bouché et en mode ouvert durant le cycle de recirculation.

II.2.3.2 Incidents et événements particuliers (défaillances du banc / arrêts de sécurité)

L'objectif de cette sous-partie, dans un souci d'exhaustivité et pour compléter la partie précédente, propose de mentionner pour chaque campagne des faits marquants liés aux arrêts de sécurité, aux défauts de contrôle des pressions (en particulier des ΔP entre les deux compartiments O_2 et H_2) et de la température.

C1 : Plusieurs arrêts de sécurité (10) ont été causés par des dépassements en température (défauts de la boucle de refroidissement) de faible amplitude (+ 6 °C en moyenne avec tout de même un atteignant les +30 °C) ou bien par des coupures électriques. C'est lors d'un des redémarrages consécutifs à un arrêt de sécurité lié à une coupure réseau que, suspectant un engorgement côté H_2 , les opérateurs ont augmenté le λ_{H_2} (période n°14 à n°23).

Les sollicitations en termes de différentiel de pression (ΔP) entre les compartiments H_2 et O_2 lors des phases d'arrêts/démarrages ou bien en process ont été relativement peu importantes du fait des valeurs des pressions de process assez faibles (1,2 bara).

C2 : De même que pour C1 (même banc utilisé – SP2), plusieurs défauts du circuit de refroidissement entraînant des arrêts de sécurité (4) sont constatés. L'un de ces arrêts entraînera une période d'à peu près 100 h à l'OCV (fin de la période n°3) à température ambiante sur laquelle on reviendra par la suite. Les ΔP occurrence lors des phases transitoires d'arrêts et de démarrages et des passages de la pression atmosphérique à la pression de process (2 bara) et inversement ont été plus importants que pour C1 (lors de 8 arrêts avec un ΔP allant jusqu'à 1 bara).

C3 : L'occurrence d'arrêts de sécurité sur des dépassements de température (de faible amplitude comme pour C1 et C2) dus à des défauts de la boucle de refroidissement (7 dépassements sur des arrêts) peut être mentionnée. En outre, il y a eu trois phases de maintenance durant la campagne pour remplacer des cellules fuyardes sur les stacks S2 et S3.

La première phase de maintenance a eu lieu au bout de 2056 h (fin de la plage 19) pour le remplacement des cellules n°5 et 6 du stack S2, la deuxième à 2977 h (fin de la plage 25) avec le remplacement de la cellule n°1 du stack S3 et enfin la troisième à 3648 h (fin de la plage 31) pour les remplacements des cellules n°2, 3 et 7 du stack S2 et n°6 et 9 du stack S3.

C4 : Peu d'événements sont à relever. Quelques arrêts de sécurité dus à des dysfonctionnements de la charge active peuvent être mentionnés mais ils n'ont pas entraîné une utilisation potentiellement dégradante du stack. A noter que les quatre conditions détaillées Tableau II-5 ont eu pour but de stabiliser le mode de fonctionnement du module pour éviter des situations d'engorgement côté O_2 (passage des conditions A à B puis C) et pour corriger une dérive de plusieurs cellules où les opérateurs suspectaient un engorgement côté H_2 de manière assez forte (passage de la condition C à la condition D) à la fin de la campagne.

Cette énumération des défauts des différents systèmes d'asservissement ou bien des sollicitations engendrées par les systèmes de contrôle des débits / pressions durant les campagnes de la base de données nous permet de percevoir la nature et l'occurrence du cyclage « accidentel » mentionné sur la Figure II-1.

Les dépassements en température dus aux défauts du système de refroidissement et les sollicitations mécaniques dues à des différences de pressions trop importantes entre les compartiments H_2 et O_2 lors des phases d'arrêt / démarrages sont les principaux défauts ou bien sollicitations non-intentionnelles subies par les stacks durant les quatre campagnes.

II.2.4. Données exploitables pour le post-traitement

Les paragraphes précédents ont donné une idée assez générale du type d'essais réalisés et des paramètres variant d'une campagne à une autre ainsi qu'à l'intérieur même des campagnes. Cette sous-partie vise maintenant à préciser le type et la fréquence des mesures disponibles pour les prochaines analyses.

II.2.4.1 Acquisition en continu des paramètres du système de supervision

Les différents bancs sont dotés de systèmes d'enregistrement assurant le suivi de paramètres fluidiques, thermiques et électriques avec une acquisition à la seconde. Entre autres paramètres suivis de manière récurrente durant les campagnes, on retrouve :

- Les tensions cellules, la tension stack et le courant de la charge active assurant le contrôle galvanostatique de la pile.
- Les pressions et débits H₂ et O₂ ainsi que les pertes de charge des deux compartiments (pas de manière systématique pour toutes les campagnes) pour la partie fluidique.
- Les paramètres du circuit de refroidissement : température en entrée et en sortie du stack, températures au niveau des plaques bipolaires (pas de manière systématique là encore).
- Les états des électrovannes d'entrée et sortie H₂, O₂ et N₂ (pour la / les ligne(s) d'inertage).

L'acquisition continue de ces paramètres est disponible pour toutes les périodes où le banc est allumé, ce qui permet de couvrir quasiment l'ensemble des essais. Il est cependant possible que, de manière exceptionnelle (notamment lors de coupures réseau) l'enregistrement de certaines plages temporelles dans les essais n'ait pas pu se faire. Les fichiers de supervision correspondant à l'enregistrement des campagnes (générés quotidiennement) sont ensuite stockés sous forme de fichiers .bin que l'on traite via des routines codées sous Matlab.

Cet échantillonnage à la seconde permet une couverture assez exhaustive du comportement des performances du stack durant les essais. L'enregistrement des tensions des cellules et du stack sert en particulier de matière principale aux analyses déployées dans la suite de ce chapitre.

II.2.4.2 Phases de caractérisation de l'état de santé de la pile

Outre les mesures liées à la supervision, des mesures d'un autre type ont été réalisées durant l'ensemble des essais dans le cadre du suivi de l'état de santé des stacks. Ces mesures peuvent se séparer en deux catégories : les caractérisations des performances sous gaz actifs du stack (type courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance...) et l'évaluation du niveau de fuite interne qui se fait sous environnement inerte (les deux compartiments sont sous N₂).

- Phases de caractérisations sous gaz actifs :

Les phases dédiées aux caractérisations des performances statiques et dynamiques des stacks n'ont été que peu nombreuses durant les quatre campagnes et ont dans la grande majorité consisté en des mesures de courbes de polarisation. Ces mesures de polarisation n'ont par ailleurs pas toujours été réalisées de manière automatisée (différents paliers de courant et temps de stabilisation) ni dans des conditions opératoires similaires, ce qui limite grandement leur exploitation dans plusieurs cas.

En outre le positionnement de ces mesures dans la chronologie globale des campagnes n'a pas toujours été le même, ce qui peut constituer un facteur de biais non négligeable du fait des dynamiques réversibles apparaissant lors des phases de fonctionnement continu.

Tableau II-6 propose une liste des mesures de courbes de polarisation disponibles par campagne.

	C1	C2	C3	C4
Nombre de courbes de polarisation disponibles	2	10	6	4
Variations des conditions opératoires ?	Non	Non	Non	Oui (variation de la température et des conditions de recirculation)
% Couverture de la campagne	100 % (mesures en début – BoL – et fin – EoL – de vie)	90 %	30 % (S1) 60 % (S2) 46 % (S3)	100 %
Fin / début période de fonctionnement continu ?	Début (mesure en BoL à la fin de la période de rodage)	Fin (nombre variable d'heures de cyclage avant mesure)	Fin (idem)	Fin (idem)

Tableau II-6 – Liste des mesures de polarisation disponibles pour chaque campagne

Les mesures de courbes de polarisation couvrent pour C1, C2 et C4 la quasi-intégralité des campagnes mais C1 est la seule campagne où le temps de fonctionnement cumulé avant la mesure est quasi-nul ou bien correspondant à la phase de rodage. Dans tous les autres cas, les tracés de courbes de polarisation ont été effectués à la fin de périodes de fonctionnement continu dont les durées ont été variables. Tous les tracés ont été effectués par paliers et dans le sens décroissant, c'est-à-dire du courant maximal au courant minimal.

Certaines mesures de spectroscopies d'impédance ont également été réalisées :

- C1 : Des mesures à trois courants de polarisation différents (1 A/cm², 0,5 A/cm² et 0,1 A/cm²) en fin de vie ont été réalisées (R_{ohm} qui correspond à l'intersection à haute fréquence du tracé d'impédance avec l'axe des réels est donc identifiable) sur les cellules 1, 6 et 10 ainsi que sur le stack (essais réalisés au laboratoire Laplace).

- C2 : Des mesures en fin de vie ont été effectuées sur trois cellules (1, 4 et 9) ainsi que sur le stack à deux courants différents : 1 A/cm² et 1,5 A/cm² (essais réalisés chez ASE).

Une campagne sur une monocellule saine 130 cm² dont l'AME est similaire à celui des cellules composant les stacks de C1 et C2 est par ailleurs également disponible (données ASE). Cette campagne nous permet de disposer de valeurs standards de performances dans différentes conditions opératoires d'une cellule saine du même type que celles des stacks ayant subi les endurances. Nous avons ainsi l'opportunité de regarder des courbes de polarisation et spectroscopies d'impédances mesurées sur une monocellule saine dans des conditions similaires et d'en faire notre référence.

Des voltammétries cycliques ont également été réalisées au laboratoire Laplace en fin de vie dans le cadre de la campagne C1 sur les 10 cellules du stack (une exploitation de ces mesures et en particulier des courants de crossover est présentée dans le Chapitre IV).

- Evaluation de la fuite interne sous gaz inerte (N₂) :

La dégradation de l'étanchéité interne au cours du temps est la cause d'arrêt majoritaire de chacun des essais d'endurance : au-delà d'un certain seuil de fuite interne du compartiment H₂ vers le

compartiment O₂, la fin de vie est décidée. Le fonctionnement du stack sous gaz actifs avec un tel niveau de fuite interne peut entraîner des problèmes de sécurité provoqués par l'emballement thermique dû à la combustion catalytique de l'H₂ avec l'O₂ à l'endroit de la / des fuite(s) (risque de départ d'incendie).

De plus le fonctionnement avec de l'O₂ pur, et donc avec des débits moins importants que dans le cas de l'utilisation d'air à la cathode, réduit ce seuil limite de fuite interne par rapport à un fonctionnement avec de l'air (les débits plus élevés à la cathode permettent d'évacuer plus d'H₂ passant par crossover).

Deux types d'essais ont été systématiquement réalisés le long des quatre campagnes pour évaluer cette fuite interne lors des périodes de repos (les deux compartiments sont sous N₂) :

Le test de dépressurisation sous 200 mbar : successivement dans le sens H₂ vers O₂, puis O₂ vers H₂, un ΔP de 200mbar est imposé (un des compartiments est à la pression atmosphérique) avant de fermer les entrées et sorties du stack et de regarder à quelle vitesse les deux compartiments voient respectivement leurs pressions diminuer ou augmenter pour retourner à l'équilibre. La vitesse de dépressurisation (en mbar/min) donne une image de la fuite interne. Un test de fuite externe est également réalisé en laissant les deux compartiments isolés mais avec une pression identique : dans le cas d'une dépressurisation rapide, on peut conclure à la présence d'une fuite dirigée vers l'extérieur.

La mesure du débit de fuite noté Q_f sous 200 mbar : un ΔP de 200 mbar est maintenu du compartiment H₂ vers le compartiment O₂ (lissé à la pression atmosphérique) et on mesure sur la sortie côté O₂ le débit de fuite correspondant à la quantité d'N₂ passant par crossover. Le débit mesuré est ensuite normé par le nombre de cellules et par la surface pour obtenir une valeur comparable quel que soit le stack en $\mu\text{l}/\text{min}/\text{cm}^2$. Le schéma de principe est donné ci-dessous (Figure II-5).

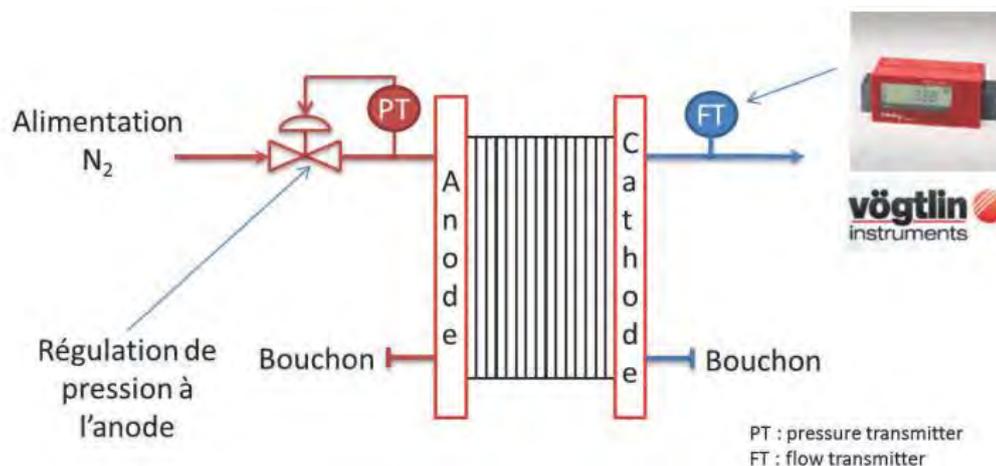


Figure II-5 – Schéma de principe du test de mesure du débit de fuite interne / repris de [GEN-16]

Des mesures régulières effectuées lors des phases de repos permettent de suivre l'évolution de ces deux indicateurs au cours du temps et ainsi d'observer si le seuil maximal toléré de 10 $\mu\text{l}/\text{min}/\text{cm}^2$ est dépassé. La valeur de ce seuil limite de sécurité de 10 $\mu\text{l}/\text{min}/\text{cm}^2$ a été définie par le constructeur (ASE) suite à des essais en interne.

Les deux tests (dépressurisation sous 200 mbar de ΔP et mesure de Q_f en maintenant 200 mbar de ΔP) ont systématiquement été effectués durant le déroulement de toutes les campagnes.

Lors des mesures effectuées pour la **campagne C4**, il est apparu que l'estimation du débit de fuite était biaisée car le débitmètre utilisé n'était pas adapté à la mesure de fuites importantes et il sous-estimait

par conséquent de manière très importante la fuite réelle au-delà d'un certain niveau. Les mesures complémentaires de dépressurisation sous 200 mbar ont cependant montré un accroissement de la fuite interne et servi de signal pour l'arrêt de la campagne.

Une mesure de Q_f avec un autre débitmètre après l'arrêt de la campagne a montré que la fuite avait atteint environ $219 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ soit bien plus que le seuil fixé initialement pour la fin de vie. Le dépassement de la limite des $10 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ s'est donc produit plus tôt qu'au moment de l'arrêt de la campagne. Si l'on applique une règle de proportionnalité entre la mesure de vitesse de dépressurisation et celle de Q_f en fin de vie pour estimer l'évolution du Q_f durant la campagne, le dépassement du seuil limite aurait en fait eu lieu au bout de 1628 h. Cette valeur sera utilisée comme valeur de temps de dépassement du seuil limite de fuites internes dans les prochaines analyses.

Des mesures de Q_f pour chaque cellule des stacks ont été réalisées en fin de vie pour les cellules des stacks des campagnes C1, C2 : les cellules ont été démontées et placées sous presse pour effectuer la mesure du débit de fuite sous 200 mbar. Pour la campagne C4, le Q_f de chaque cellule a pu être évalué de manière différentielle en démontant les cellules une par une et en évaluant la fuite du stack sans les cellules enlevées (par exemple la fuite de la cellule 100 est égale à la fuite du stack avec toutes les cellules moins la fuite du stack une fois la cellule 100 enlevée). Les cellules fuyardes sont ainsi identifiées de manière semblable pour les stacks des campagnes C1, C2 et C4.

Dans le cas de la **campagne C3**, une identification des cellules fuyardes a été réalisée par des tests à l'OCV en imposant un différentiel de pression entre le compartiment H_2 et le compartiment O_2 (le $\Delta P = P_{\text{H}_2} - P_{\text{O}_2} = 200$ mbar est maintenu constant et les cellules les plus fuyardes voient leur tension à vide chuter de manière significative). Ce test n'a été utilisé pour l'identification des cellules fuyardes que durant C3 et sera mentionné par la suite *OCV*(ΔP).

II.2.5. Mise en forme des données : observation et filtrage des tensions

La partie précédente a mis en évidence les paramètres susceptibles d'être systématiquement suivis sur chaque campagne et en lien avec les performances des stacks. La « profondeur d'analyse » des phases de caractérisation et des mesures disponibles ne permet pas, du moins sur chacune des quatre campagnes de déployer systématiquement une approche de modélisation semi-empirique.

Une telle approche est limitée à la fois à cause du nombre réduit et inégal de courbes de polarisation disponibles d'une campagne à l'autre et ensuite par le manque de caractérisations additionnelles de spectroscopies d'impédance ou de voltammétries cycliques susceptibles d'enrichir le suivi des dégradations d'éléments d'investigations plus poussés (telles que des mesures de surface active ou bien d'évolution de la résistance ohmique aux hautes fréquences pour ne citer que deux exemples). Une exploitation partielle de ces résultats sera en partie donnée au II.6 malgré cela.

Le premier paramètre à être une mesure directe de la dégradation des performances est évidemment la **tension du stack** et de ses cellules lors des phases de fonctionnement sous gaz actifs. La mesure exhaustive et complète des valeurs de tensions sur toute la durée de vie des stacks des campagnes constitue le premier matériau et la première richesse de la base de données exploitée.

II.2.5.1 Hypothèses sur les différents stress de vieillissement

Afin de proposer une analyse des dégradations des différents stacks, il importe de faire une première mise en forme des données pour spécifier les causalités que l'on veut mettre en lumière et celles que l'on va négliger voire ignorer.

Dans la même philosophie que le schéma Figure II-1, le schéma présenté Figure II-6 montre de façon très simplifiée la manière avec laquelle l'utilisation du stack va impacter à la fois les mécanismes de dégradation irréversibles et les dynamiques de pertes réversibles à travers les performances en tension du composant.

Nous ne disposons malheureusement pas de campagnes d'endurance dédiées à l'étude de l'impact de chacun de ces modes de fonctionnement sur les dégradations des performances (dans la même philosophie que [PEI-08] ou [CHE-15]). Pour cette raison, il est délicat de mettre en avant la dépendance du vieillissement à l'utilisation d'un de ces modes de fonctionnement indépendamment des autres.

La non-monotonie des conditions de vieillissement de chacun des stacks au cours de leur durée de vie (II.2.3.1) nous amène donc à faire des hypothèses simplificatrices pour hiérarchiser les facteurs de stress entre eux :

- Les phases transitoires d'arrêt et de démarrage des stacks comprenant respectivement le passage des conditions nominales de fonctionnement jusqu'à la phase d'inertage pour l'arrêt et de l'introduction des gaz actifs jusqu'aux conditions nominales de fonctionnement pour le démarrage ne sont pas considérées dégradantes au premier ordre.
- Les phases accidentelles d'utilisation du stack correspondantes à des défauts d'un des systèmes auxiliaires du banc ne sont pas considérées comme dégradantes au premier ordre également.

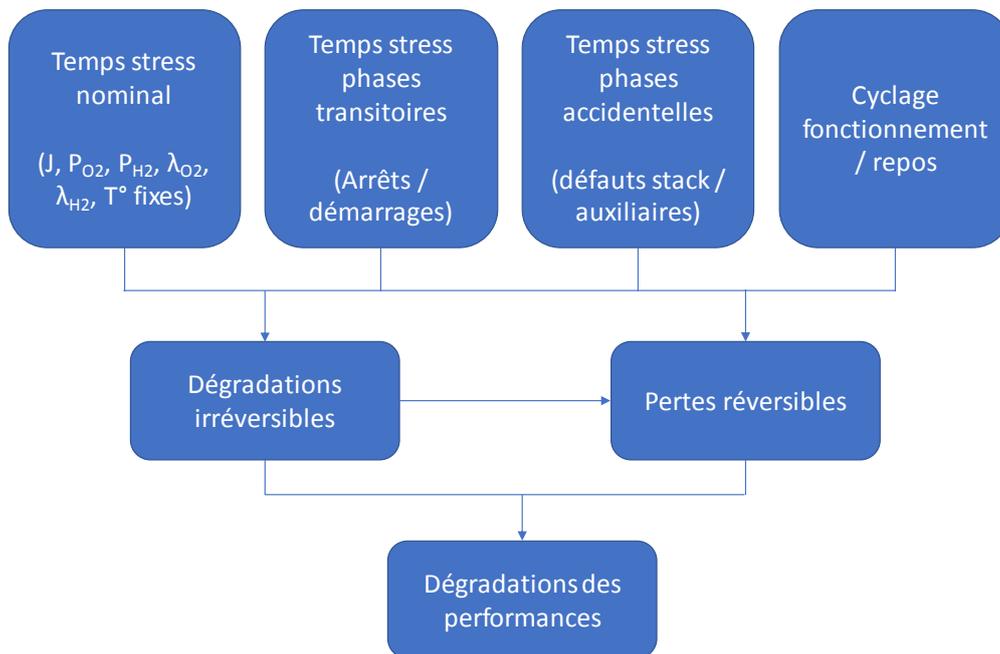


Figure II-6 – Modes de fonctionnement et impact sur les dynamiques de dégradation des performances

Le caractère dégradant des phases transitoires est négligé dans le cas des campagnes de notre base de données en particulier à cause de l'utilisation d'N₂ pour les phases d'inertage limitant la corrosion du carbone à la cathode et du même coup les dégradations en tension (cf. [YU-04]). Pour les phases non contrôlées d'utilisation du stack, mis à part pour l'incident des 100 h passées à l'OCV de la campagne C2, on est sûr des défauts pour la plupart potentiellement peu dégradants, en tout cas du point de vue de l'aggravation des pertes irréversibles au point de fonctionnement nominal.

Une autre hypothèse simplificatrice va également être faite en rapport avec la variation de certaines conditions opératoires au sein des campagnes d'endurance. Comme rappelé dans la partie II.2.3.1, les valeurs des pressions de process, des λ , ou bien des paramètres de recirculation auxquelles les stacks sont utilisés peuvent fluctuer de manière importante (en particulier durant les campagnes C2 et C4 ou respectivement 17 % et 21 % du nombre total d'heures en fonctionnement sont sous des conditions différentes des conditions nominales).

Notre hypothèse va porter sur le stress enduré par les stacks sous ces conditions de fonctionnement différentes de leurs conditions opératoires nominales respectives : on va considérer ce stress proche du stress enduré sous les conditions de fonctionnement nominales.

Le « temps de vieillissement » sera finalement décompté comme le **temps passé au courant nominal de process** (1 A/cm² pour C1, C3 et C4 et 1,5 A/cm² pour C2).

Ce temps correspond, à peu de choses près, au temps passé par les stacks sous gaz actifs, les périodes transitoires ne représentant qu'une fraction très mince de ce temps total. Par ailleurs, la chronologie des campagnes fait qu'il existe une certaine proportionnalité entre le temps cyclé dans les conditions nominales et le nombre d'arrêts/démarrages : à un nombre d'heures de fonctionnement au courant nominal donné correspondent en moyenne un nombre d'arrêts/démarrages, de temps de transitoires... L'étude des dégradations des performances en rapport avec le temps cumulé au courant nominal est donc en moyenne et de manière implicite également en rapport avec le cumul des autres modes opératoires durant la durée de vie du stack, même si la fréquence des arrêts/démarrages varie d'une campagne sur l'autre.

II.2.5.2 Filtrage des mesures de tension au courant nominal

La tension des stacks et de chacune de leurs cellules au courant nominal est amenée à varier au cours du temps non seulement à cause de la dégradation des performances mais également à cause des fluctuations des conditions opératoires tout le long de la durée de vie. Ces variations sont dues non seulement aux changements de consigne mais également aux performances des différents systèmes de contrôle fluidiques et thermiques.

Afin de s'affranchir d'un quelconque biais lié à ces variations, on définit des critères de filtrage des mesures de tension en rapport avec la valeur des paramètres de process au moment de la mesure. Ces critères de filtrage touchent d'abord les températures et pressions de process et dans le cas de C4 par exemple les conditions de recirculation (la tension n'est pas impactée du tout de la même manière selon que l'on est sur des cycles de recirculation ou bien avec la sortie ouverte côté O₂ par exemple).

Les impacts relatifs des variations des paramètres opératoires sur la tension varient également d'une campagne sur l'autre, par exemple une variation des pressions de process d'une amplitude de 0,1 bara n'aura pas le même impact sur les tensions si les valeurs nominales de process sont de 1,2 bara (cas des campagnes C1 et C3) ou bien de 2 bara (cas des campagnes C2 et C4).

Pour cette raison et parce qu'il est malaisé de définir a priori les critères de filtrage de la tension en fonction des conditions opératoires, ces paramètres sont ajustés manuellement d'une campagne sur l'autre. L'enjeu est ici de limiter le plus possible les éventuels biais liés aux fluctuations des paramètres opératoires tout en conservant une quantité de mesures importante.

Par ailleurs, dans les cas où les variations des conditions opératoires n'ont pas été extrêmement significatives (par exemple le changement de λ_{H_2} de 1,2 à 1,4 durant 2000 h dans C1), les mesures de tension ne seront pas filtrées.

II.3. Analyses de 1^{er} niveau sur les causes primaires de fin de vie et les premiers indicateurs de dégradation

Après avoir proposé un résumé détaillé de la base de données de campagnes d'endurance, les premiers résultats en termes de durabilité vont maintenant être exposés.

Il s'agit ici de poser un regard d'ensemble sur la base de données et sur des premiers éléments liés au vieillissement qui sont communs aux quatre campagnes (hétérogénéité de la dégradation, hétérogénéité des fuites à l'échelle des cellules, découplage entre vitesse de dégradation de la tension au courant nominal et fuite interne...).

Les taux de dégradation en tension des différents stacks et cellules ainsi que les dynamiques d'accroissement des fuites internes des stacks sont d'abord exposés avant de regarder si d'apparentes corrélations se dégagent entre le niveau de fuite interne et les pertes de performances au courant nominal à l'échelle des stacks et de leurs cellules.

La problématique de la non-monotonie de l'évolution des pertes avec le temps et donc de l'impact de la durée des périodes de fonctionnement continues sur les résultats finaux en termes de durabilité est également introduite et une confrontation des résultats globaux de la base de données avec des paramètres tels que la température et les pressions nominales de process est ensuite proposée.

II.3.1. Pertes de performance au courant nominal entre début et fin de vie

Deux critères peuvent provoquer l'arrêt des campagnes : un lié à un choix de l'utilisateur sur la perte de performance tolérée dans les conditions nominales de fonctionnement (-10 ou -20 % de pertes par rapport aux performances en début de vie par exemple) et un autre lié au dépassement d'un seuil limite de fuite interne (à l'échelle du stack).

Le premier critère d'arrêt pour les quatre campagnes a été le dépassement du seuil limite de fuite interne. Par ailleurs, les performances en tension aux conditions nominales ont également décliné durant cette fenêtre temporelle comprise le début de vie et le dépassement du seuil limite de Q_f. **Ce temps de dépassement du seuil maximal toléré de fuites internes sera noté TDFI.** Il est donc confondu dans le cas de notre base de données avec la durée de vie de toutes les campagnes.

Etant donné la variabilité des dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne durant les quatre campagnes et donc des durées de vie / TDFI des stacks, le domaine de variation en tension exploré au courant nominal varie de manière importante d'une campagne à l'autre.

Le Tableau II-7 présente une vue d'ensemble de plusieurs paramètres globaux donnant une idée des dégradations des tensions nominales par stack et par campagne à l'échelle de la cellule moyenne équivalente.

Plusieurs éléments de ce tableau peuvent être commentés :

- Les performances en début de vie (BOL) des différents stacks ne sont pas équivalentes, notamment du fait de la variation des conditions opératoires nominales entre les campagnes ainsi que du mode de fonctionnement fluide (avec ou sans recirculation).
- Le domaine de variation représente la différence entre les valeurs maximale et minimale prises par la tension lors de la campagne aux conditions nominales de process.

- Le taux moyen de dégradation correspond à la pente moyenne d'une régression linéaire appliquée au tracé de la variation de la tension aux conditions nominales de fonctionnement en fonction du temps cumulé au courant nominal.
- **Le taux de dégradation n'est pas forcément directement corrélé au domaine de variation en tension durant la campagne ($V_{\max} - V_{\min}$) du fait des dynamiques réversibles** : la tension peut varier fortement lors des plages de fonctionnement continues mais ne dévier en moyenne que faiblement sur l'ensemble de la campagne. Les campagnes C2 et C4 sont illustratives de cette subtilité : toutes deux présentent un domaine de variation du même ordre de grandeur (40 et 34 mV respectivement) alors que leurs taux de dégradation diffèrent largement ($-18,4 \mu V/h$ et $3,2 \mu V/h$ respectivement).

Campagne	C1 (1 A/cm ²)	C2 (1,5 A/cm ²)	C3 (1 A/cm ²)			C4 (1 A/cm ²)
			S1	S2	S3	
Performance @BOL ($V_{cell}^{équivalent}$)	0,710 V	0,729 V	0,701 V	0,705 V	0,706 V	0,778 V
Domaine de variation en tension exploré durant la campagne $\Delta V (= V_{\max} - V_{\min})$	100 mV (14 %)	40 mV (5,5 %)	18 mV (2,6 %)	18 mV (2,6 %)	20 mV (2,8 %)	34 mV (4,3 %)
TDFI	8072 h	1795 h	4307 h	2045 h	2966 h	1839 h
Taux moyen de dégradation au courant nominal [régression linéaire]	- 10,27 $\mu V/h$	- 18,39 $\mu V/h$	- 2,8 $\mu V/h$	- 2,4 $\mu V/h$	- 3,6 $\mu V/h$	- 3,2 $\mu V/h$
Chute de performance moyenne @TDFI [calculé avec la régression linéaire]	-83 mV (-12 %)	-33 mV (-4,5 %)	-12 mV (-1,7 %)	-4,9 mV (-0,7 %)	-11 mV (-1,5 %)	-6 mV (-0,8 %)

Tableau II-7 – Performances en début de vie et amplitude des dégradations des tensions au courant nominal (cellule moyenne équivalente)

La campagne C1 est la seule à dépasser les 10 % de pertes de la tension au courant nominal dans l'enveloppe de variation en tension alors que les autres présentent des variations relativement faibles durant leur durée de vie (entre 2 % et 5 %).

Ce point peut s'avérer problématique pour l'analyse des déviations de la tension au cours du temps durant les campagnes C2, C3 et C4 puisque les domaines de variation en tension de la pile imputables aux variations des conditions opératoires (température, pressions et débits) ont un ordre de grandeur similaire à ceux de la perte de performance durant la campagne. Le choix de critères de filtrage de la tension en fonction des conditions opératoires qui soient pertinents est donc d'autant plus crucial pour l'analyse des déviations de la tension au cours du temps.

II.3.2. Dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne

Comme précisé auparavant, le niveau de la fuite interne et la dégradation de l'étanchéité interne ont été pour l'ensemble des quatre campagnes le critère d'arrêt ainsi que le critère de fin de vie pour tous les stacks concernés. Le dépassement de la valeur de $10 \mu L/min/cm^2$ sur la mesure du débit de fuite Q_f à l'occasion du test présenté Figure II-5 (sous N_2) a constitué le signal de la fin d'opération.

Pour rappel, cette valeur du débit de fuite est normée par rapport au nombre de cellules du stack et à la surface des AMEs pour obtenir une valeur moyenne de la fuite par cm² de membrane et elle est ainsi donnée en μL/min/cm² (si le stack a 10 cellules de 130 cm² la fuite globale mesurée en μL/min sera divisée par 1300 pour la ramener à l'échelle de la surface totale de membrane du stack).

En ce qui concerne la campagne C4, la question du suivi de l'évolution de l'étanchéité interne est un peu plus délicate comme abordé précédemment, car les seules mesures fiables pour l'évaluation de la fuite sont celles effectuées lors du test de dépressurisation sous 200 mbar tout le long de la campagne.

Cette mesure est en général calculée en observant sur 5 minutes la perte en pression ; mais dans le cas où la fuite interne est importante, les deux compartiments peuvent s'équilibrer dans un temps largement inférieur (l'équipression est atteinte au bout de 15 s lors du dernier test de la campagne).

Les vitesses de dépressurisation n'étant pas mesurées dans les mêmes conditions (moyenne sur 5 minutes ou bien sur la durée de la mise à l'équipression), il n'est pas totalement rigoureux de comparer l'évolution de ces valeurs dans le temps. Pour autant, ces mesures étant les seules disponibles pour le suivi effectif de l'étanchéité interne, il est intéressant de regarder à peu près à partir de quelle date une rupture dans les mesures apparaît (1628 h), signe de l'apparition des premières fuites et du début de l'emballement de la dégradation de l'étanchéité interne.

L'évolution de ce paramètre est présentée Figure II-7 avec l'évolution des mesures de Q_f pour les stacks des trois autres campagnes.

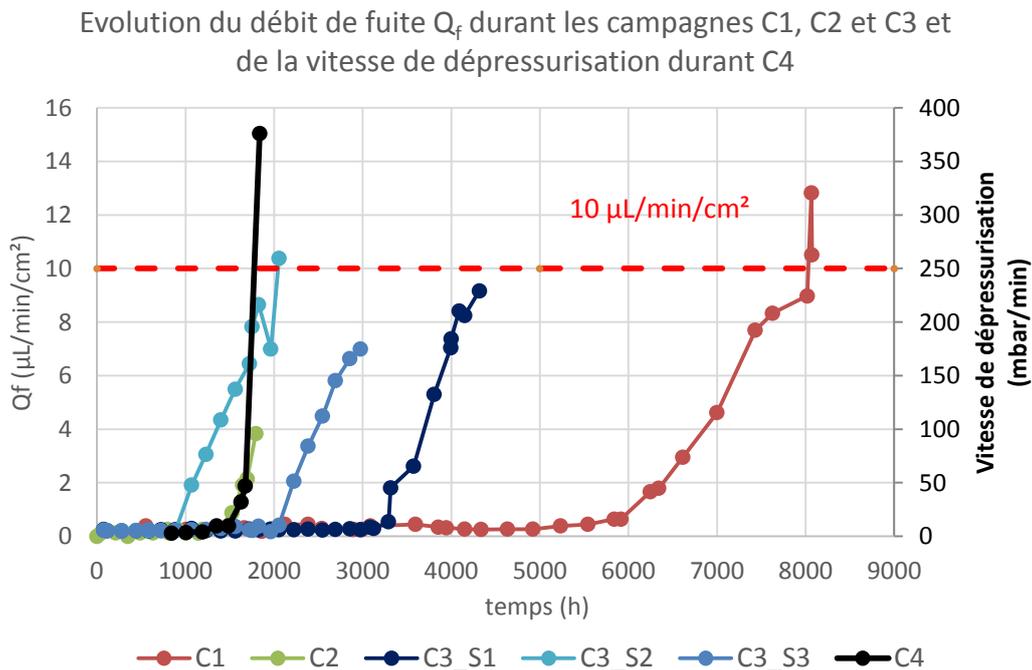


Figure II-7 – Evolution du débit de fuite Q_f lors du test en N₂/N₂ sous 200 mbar de ΔP maintenu de l'anode vers la cathode avec le temps pour les campagnes C1, C2 et C3 (la ligne rouge correspond à la limite de 10 μL/min/cm² – axe de gauche / Evolution des mesures de vitesse de dépressurisations pour le stack de la campagne C4 – axe de droite

Les dynamiques de perte de l'étanchéité interne que l'on peut observer surtout à travers l'évolution du Q_f montrent des évolutions exponentielles avec le temps (comme largement reporté dans la littérature par ailleurs dans [CLE-05] ou [INA-06] entre autres), même si dans notre cas on regarde un stack et donc potentiellement une combinaison de dynamiques exponentielles (correspondant aux dégradations respectives des cellules à l'intérieur du stack).

Le niveau moyen de fuite interne est donc à peu près similaire pour tous les stacks de la campagne en fin de vie (excepté pour le stack de C4), ce qui permet déjà de mettre en évidence un certain découplage entre les vitesses d'abaissement de la tension au courant nominal et les vitesses de dégradation de l'étanchéité interne.

Les performances des stacks des campagnes C2, C3 et C4 sont ainsi encore très bonnes en fin de vie alors que leur fuite interne a déjà dépassé les $10 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$.

II.3.3. Hétérogénéité des dégradations à l'intérieur des stacks : influence de la position des cellules sur les pertes de performance à la densité de courant nominale et sur la dégradation de leur étanchéité interne

Les paragraphes précédents nous ont donné l'occasion d'observer une disparité assez importante à la fois des vitesses moyennes de décroissance de la tension au courant nominal et des dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne sur l'ensemble de la base de données, ce qui montre qu'un stress en apparence identique (courant et conditions opératoires constants) amène d'ores et déjà une certaine variabilité en termes de durabilité.

Par ailleurs, un stack étant constitué d'un empilement de cellules individuelles, il est rare que les dynamiques de dégradation de chacune des cellules du stack soient homogènes entre elles, comme rappelé dans [DUB-14].

Cette variabilité est due non seulement aux AMEs qui ne sont pas toutes strictement identiques entre elles mais surtout au fait que les conditions de fonctionnement et de cyclage ne sont pas identiques à l'intérieur du stack. En particulier, une homogénéité des pressions et coefficients de surstoéchiométrie ainsi que des températures à l'intérieur du stack est difficile à obtenir et à garantir pour l'ensemble des cellules. L'impact sur les dynamiques de dégradation de la position de la cellule par rapport aux entrées et sorties des gaz actifs et du circuit de refroidissement est donc a priori attendu.

II.3.3.1 Dispersion des performances en début de vie et des dégradations des performances entre début et fin de vie

Les figures présentées ci-dessous donnent un aperçu des performances en début (BOL) et en fin (EOL) de vie ainsi que les valeurs des taux moyens de dégradation pour les cellules des différents stacks. Le commentaire des graphes se divisera en deux parties : sera d'abord fait celui des campagnes C1 et C2 où les vitesses de dégradation ont été relativement importantes ($-10,3 \mu\text{V}/\text{h}$ et $-18,4 \mu\text{V}/\text{h}$ respectivement) puis celui des campagnes C3 et C4 où les vitesses ont été faibles (autour de $-3 \mu\text{V}/\text{h}$ en moyenne).

Rappel : pour tous les stacks concernés ici les cellules sont numérotées par rapport aux entrées et sorties d' H_2 et d' O_2 qui sont placées sur la même face du stack : la cellule n°1 est toujours celle **la plus éloignée** de cette face (cf. Figure II-2).

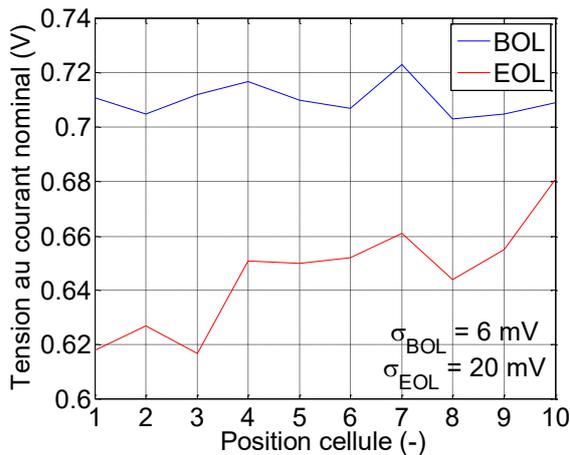
La photographie des tensions en fin de vie correspond par ailleurs aux dernières mesures de tension de la campagne aux conditions nominales avant l'arrêt complet de l'endurance.

Campagnes C1 et C2 (Figure II-8) : les performances en début de vie des deux stacks concernés ne montrent pas une dispersion très importante ni une sensibilité particulière de la performance avec la position dans le stack (les cellules les plus proches des entrées et sorties de gaz n'ont pas une tension plus élevée que celles qui en sont le plus éloigné).

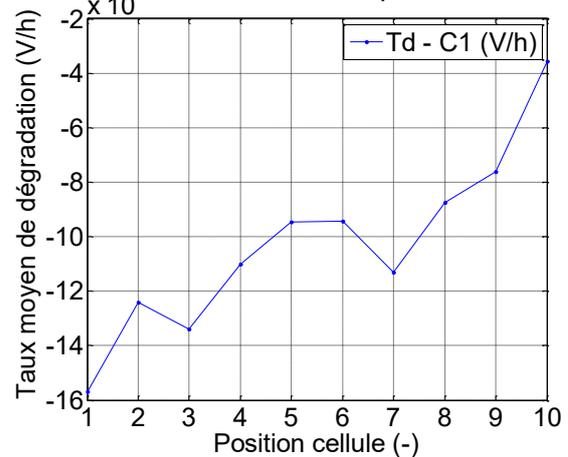
Les écart-types (notés σ_{EOL} et σ_{BOL} dans les graphes de gauche) des tensions des cellules du stack montrent par ailleurs une nette augmentation entre les débuts et fins de vie (de 6 à 20 mV pour C1 et de 9 à 17 mV pour C2). Dans les deux cas, les pertes de performance affichent une hétérogénéité importante renforçant l'idée que la baisse moyenne des performances du stack va de pair avec un accroissement des hétérogénéités à l'intérieur du stack.

De manière intéressante, un effet de la position sur les dégradations des tensions semble se dégager de façon assez marquée pour C1 et un peu plus chaotique pour C2 quand on regarde les évolutions des tensions des cellules du stack entre le début et la fin de vie.

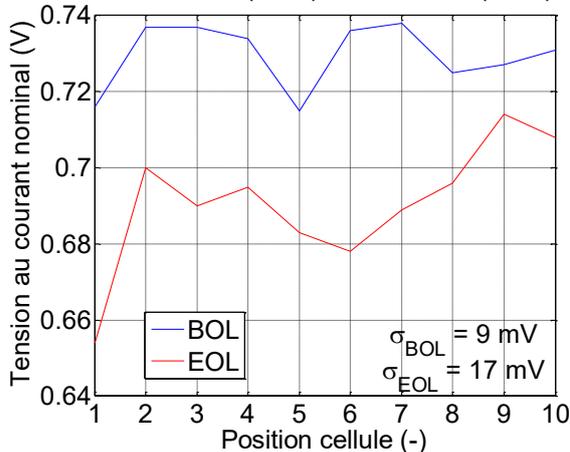
C1 - Déviation des performances au courant nominal entre début (BOL) et fin de vie (EOL)



C1 - Taux moyens de dégradation (Td) en fonction de la position



C2 - Déviation des performances au courant nominal entre début (BOL) et fin de vie (EOL)



C2 - Taux moyens de dégradation (Td) en fonction de la position

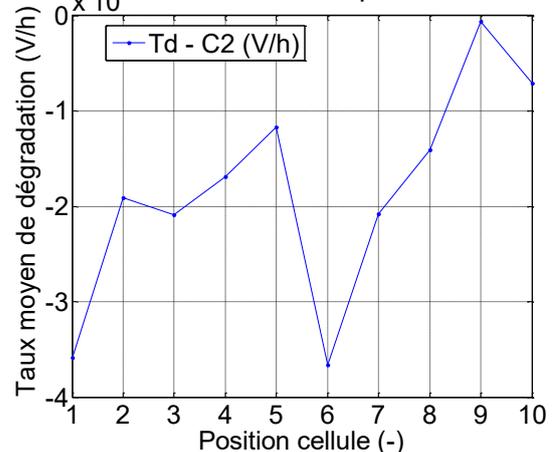


Figure II-8 – Campagnes C1 et C2 : déviations des performances des cellules au courant nominal et taux moyens de dégradation de la tension au cours du temps

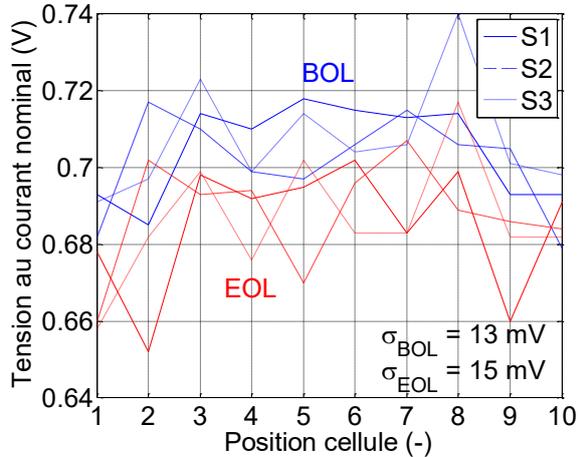
Les taux moyens de dégradation semblent présenter également une dépendance assez marquée aux positions des cellules à l'intérieur du stack surtout pour C1. Cet effet de la position laisse entrevoir une possible cause d'ordre fluide au vieillissement des deux stacks : la non-uniformité des conditions de cyclage à l'intérieur du stack aurait favorisé l'accumulation d'eau liquide pour les cellules s'éloignant des entrées et sorties de gaz entraînant une altération des propriétés hydrophobes des couches diffusives et donc un accroissement des pertes par diffusion.

Cette hypothèse semble plus plausible pour le stack de la campagne C1 ayant cyclé dans des conditions favorisant l'accumulation d'eau liquide (pressions H₂ et O₂ à 1,2 bara et température de process à 50° C).

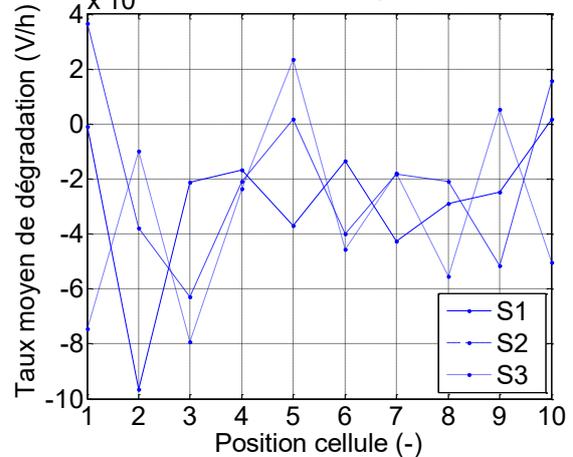
Un développement de cette piste est donné dans la partie II.6 où les déviations des courbes de polarisation entre début et fin de vie sont analysées pour les dix cellules du stack de la campagne C1.

Campagnes C3 et C4 (Figure II-9) : la déviation des performances (Figure II-9) nous donne l'occasion d'observer des allures assez différentes de celles entrevues pour C1 et C2 : les pertes de performances entre début et fin de vie ainsi que les taux de dégradation ont été relativement faibles et les performances au courant nominal restent largement acceptables en fin de vie.

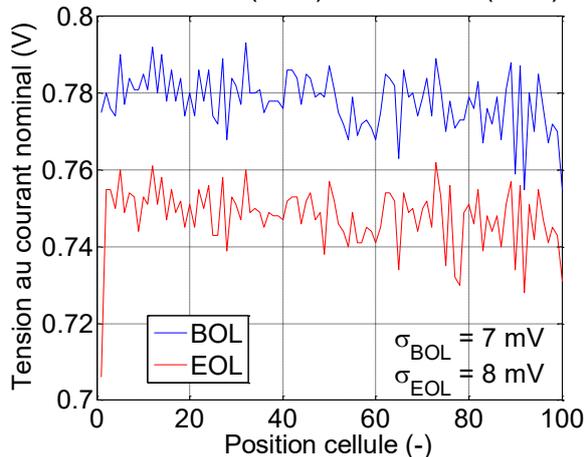
C3 - Déviation des performances au courant nominal entre début (BOL) et fin de vie (EOL)



C3 - Taux moyens de dégradation (Td) x 10⁻⁶ en fonction de la position



C4 - Déviation des performances au courant nominal entre début (BOL) et fin de vie (EOL)



C4 - Taux moyens de dégradation (Td) x 10⁻⁵ en fonction de la position

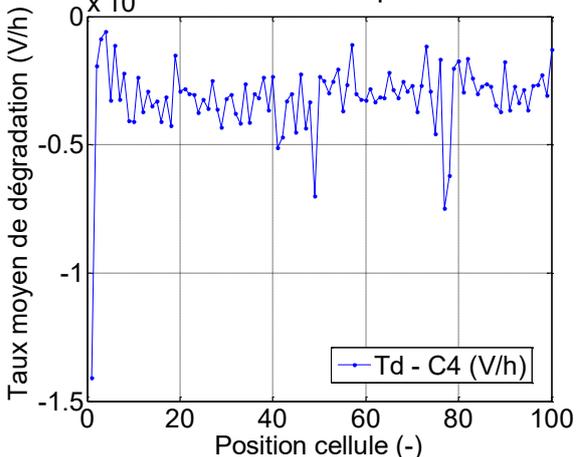


Figure II-9 – Campagnes C3 et C4 : déviations des performances des cellules au courant nominal et taux moyens de dégradation de la tension au cours du temps

En particulier, les trois stacks de C3 ne voient leurs tensions que peu dévier et sans aucun effet apparent de la position sur la déviation. Les écart-types des tensions des dix cellules (la moyenne pour les trois stacks est donnée sur le graphe) sont identiques au début et en fin de vie. A noter que l'écart-type des tensions au courant nominal en début de vie est relativement important comparé à ceux des autres stacks.

Cette dispersion est peut-être due à un effet de surface (400 cm² contre 130 cm² pour les autres stacks) : il est plus difficile de maintenir des conditions de fonctionnement homogènes à l'intérieur du stack (les pressions de process – 1,2 bara – sont de plus plutôt faibles) que pour des surfaces moins importantes.

Les taux de dégradation ne présentent pas non plus de lien particulier avec la position des cellules dans le stack. A noter que la présence étonnante de valeurs positives (cellule 1 su stack S1 et cellule 5 du stack S3 par exemple) illustre peut-être un comportement relevant d'un effet de rodage plus tardif pour certaines cellules.

La campagne C4 présente une homogénéité des performances notable en début et en fin de vie à l'exception de la cellule 1. La déviation plus importante de la cellule 1 apparaît seulement lors de la plage de fonctionnement n°19 en fin de vie (les opérateurs ont d'ailleurs changé les conditions de recirculation – cf. II.2.3.1 – côté H₂ pour rectifier avec succès la dérive de la cellule 1 lors des deux dernières périodes de fonctionnement du stack). Les vitesses de dégradation ne présentent pas non plus de lien évident avec la position de la cellule dans le stack.

Résumé : les stacks présentant des taux moyens de dégradation équivalent importants (cas de C1 et C2) montrent tous deux une dispersion des tensions des cellules au courant nominal plus importante en fin de vie qu'en début de vie, confirmant la nature hétérogène du vieillissement. De manière duale, les stacks des campagnes C3 et C4 ne présentant pas de taux de dégradations importants ne voient pas la dispersion des tensions des cellules augmenter entre le début et la fin de vie.

Un effet de la position sur le vieillissement semble apparaître pour les campagnes C1 et dans une moindre mesure pour C2 : les cellules les plus éloignées des entrées et sorties de gaz sont celles ayant vu leurs performances diminuer le plus durant la campagne.

II.3.3.2 Dispersion des cellules fuyardes en fin de vie

Les tests de Q_f effectués en fin de vie pour les stacks des campagnes C1, C2 et C4 peuvent nous permettre d'observer de manière quantitative la répartition des fuites internes à l'intérieur des stacks et donc d'identifier les cellules fuyardes. Pour ce qui concerne les stacks de la campagne C3, aucune identification cellule par cellule du niveau de la fuite interne n'a été réalisée en fin de vie, cependant les tests de chute de tension à l'OCV sous 200 mbar de ΔP d'H₂ vers l'O₂ (OCV(ΔP)) ont permis d'identifier les cellules fuyardes durant la campagne.

A noter que cette méthode d'identification des cellules fuyardes (OCV(ΔP)) a été validée après leurs remplacements par des cellules saines : les mesures du Q_f consécutives à ces maintenances sur les stacks concernés ont systématiquement affiché des valeurs négligeables, preuve que l'essentiel de la fuite interne du stack provenait bien des cellules identifiées de cette manière.

Les résultats présentés Figure II-10 correspondent aux mesures de fin de vie pour chacun des trois stacks : Q_f pour les campagnes C1, C2 et C4 et ΔV à l'OCV sous 200 mbar de ΔP maintenu d'H₂ vers l'O₂ pour C3.

Les répartitions des fuites à l'intérieur des stacks sont fortement hétérogènes et ne semblent pas suivre de logique particulière : aucun effet de la position de la cellule sur l'état de dégradation de l'étanchéité interne en fin de vie ne peut spécialement être mis en avant sur aucun des stacks.

On peut cependant noter la récurrence de la cellule terminale n°1 dans les cellules fuyardes en fin de vie (dans les stacks de C2, C4 ainsi que S2 et S3 pour C3 soit dans 2/3 des stacks).

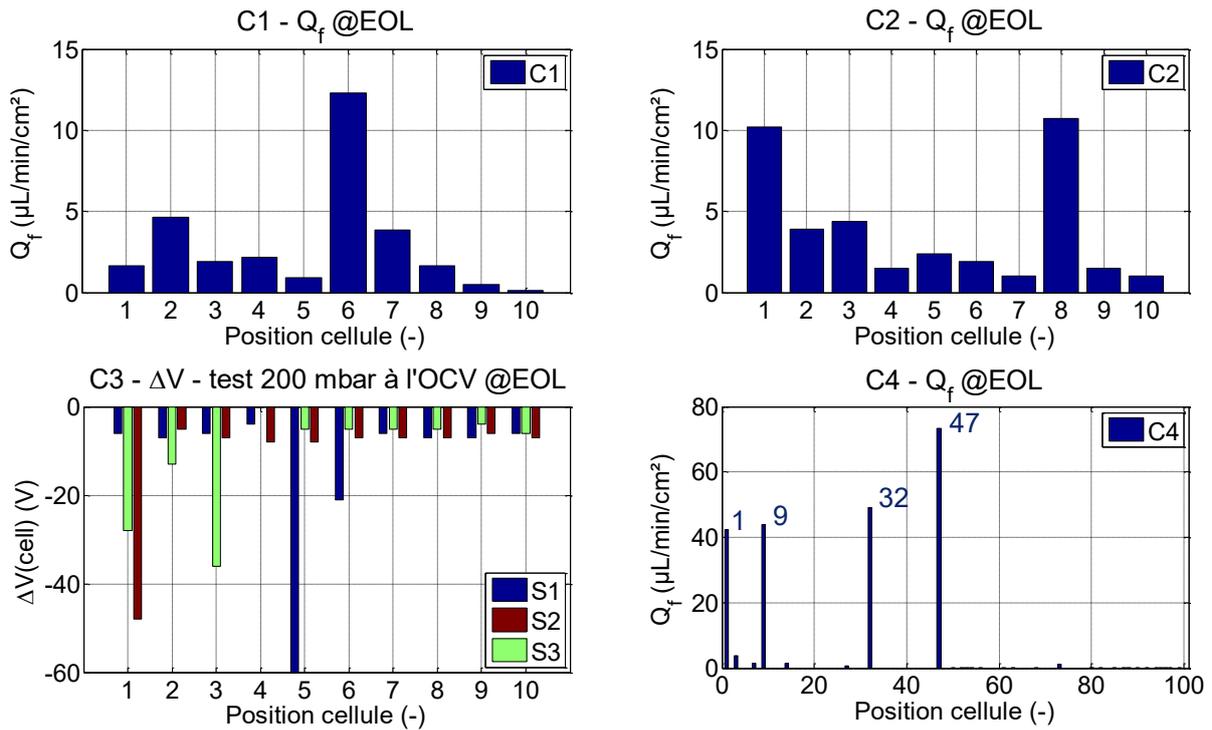


Figure II-10 – Répartition des fuites à l'intérieur des stacks : mesures de Q_f en fin de vie pour C1, C2 et C4 et part de la chute de tension à l'OCV lors du test sous 200 mbar pour les stacks de C3

Par ailleurs, si l'on regarde les graphes des fuites cumulées pour les stacks des campagnes C1, C2 et C4 (Figure II-11), on remarque que l'essentiel des fuites est concentré sur un tout petit nombre de cellules (4 cellules concentrent environ 80% de la fuite totale pour les 3 stacks).

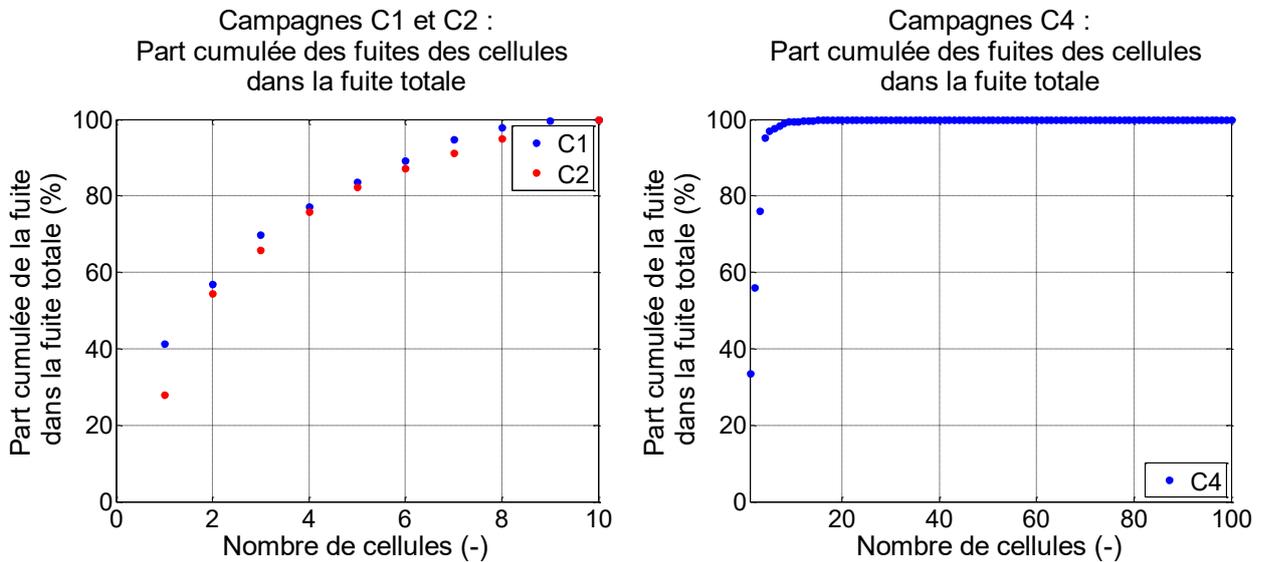


Figure II-11 – Parts cumulées des fuites dans la fuite totale : campagnes C1, C2 et C4

L'exemple de C4 est édifiant de ce point de vue : la fuite interne en fin de vie est largement plus élevée que dans le cas de C1 et C2 et l'on peut voir assez clairement que cet accroissement ne vient pas de la multiplication du nombre de fuites sur d'autres cellules du stack mais bien de la progression dramatique des premières fuites.

II.3.3.3 Non lien entre dégradation des performances au courant nominal et ampleur de la fuite interne

Il paraît intéressant à ce stade de confronter les deux éléments scrutés auparavant : la perte de performance au courant nominal et la dégradation de l'étanchéité interne. Il existe évidemment un couplage entre les deux, ne serait-ce que parce que la fuite interne abaisse le rendement coulombique diminuant le rendement total et donc les performances du système en termes de conversion énergétique.

Ceci étant, la fuite interne est d'abord problématique pour des raisons de sécurité et parce que la combustion catalytique provoquée par le passage de l'H₂ dans l'O₂ en présence de Pt amène un emballement thermique susceptible de provoquer des départs d'incendie.

Avant d'abaisser les performances du stack en termes de conversion électrochimique, la fuite interne sera d'abord problématique pour des raisons de sécurité et de préservation de l'intégrité du stack et des AMEs. Ceci suppose donc que, à moins d'atteindre des niveaux de fuite interne extrêmement importants, les dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne et de dégradation des performances électriques dans les conditions nominales de fonctionnement vont être découplées.

La confrontation des taux de dégradation de la tension aux conditions nominales de fonctionnement (qui sont l'image de la perte de performance moyenne des cellules durant les campagnes) avec leur niveau de fuite interne en fin de vie peut à cet égard s'avérer instructif pour valider ou invalider cette assertion. La Figure II-12 montre ainsi la confrontation de ces deux mesures pour les cellules des stacks des campagnes C1, C2 et C4 (les fuites des cellules de C3 n'ayant pas été caractérisées de la même manière en fin de vie).

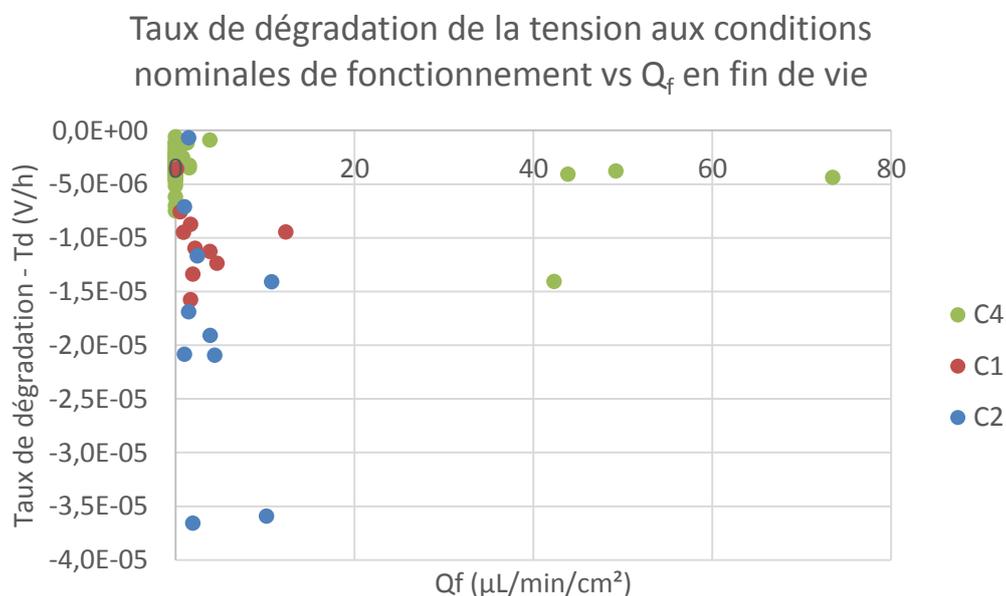


Figure II-12 – Confrontation des taux de dégradation de la tension aux conditions nominales de fonctionnement avec les mesures de Q_f en fin de vie pour les cellules des stacks des campagnes C1, C2 et C4

La distribution chaotique des cellules des trois stacks dans le plan Td/Q_f met en évidence une absence de lien direct entre la dégradation de l'étanchéité interne et la perte de performance en tension aux conditions nominales durant la campagne.

En effet, on retrouve dans le plan T_d/Q_f des cellules avec des taux de dégradation élevés et des fuites négligeables (cas de la cellule 6 du stack de C2 par exemple) ainsi que des cellules exhibant une fuite importante et qui affichent des taux de dégradation faibles (la cellule 47 pour le stack de C4 présente par exemple une fuite très importante et un taux de dégradation dans la moyenne des autres taux de dégradation du stack). Si les résultats de la campagne C3 ne sont pas sur ce graphe, ils n'en démentent pas le fond : les cellules fuyardes des stacks S1, S2 et S3 ne présentent pas non plus de correspondance systématique avec les cellules ayant les T_d s les plus élevés.

On peut concevoir qu'il puisse exister d'autres causes aux dégradations des performances que l'accroissement de l'étanchéité interne pour les cellules étanches et présentant des taux de dégradation élevés. En revanche, il est difficile de soutenir que le couplage entre les deux formes de dégradation est fort quand plusieurs cellules ne voient varier que peu leurs performances entre le début et la fin de vie alors que leur étanchéité interne s'est dégradée de manière drastique dans le même temps.

A noter toutefois : la cellule n°1, déjà fortement représentée parmi les cellules fuyardes de tous les stacks, présente un taux de dégradation important également dans 3 des 4 cas où la cellule est fuyarde (parmi les 6 cellules occupant la position n°1 sur les stacks de la base de donnée, 4 ont un T_d parmi les plus importants du stack, 4 sont fuyardes en fin de vie et 3 sont à la fois fuyardes et avec un T_d important).

Suite aux différents constats effectués dans cette première analyse des résultats des quatre campagnes, les dynamiques de dégradation de la tension au cours du temps dans les conditions nominales de cyclage et les dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne seront traitées de manière séparée en assumant qu'elles ne présentent pas de couplage au premier ordre.

Si la dégradation de l'étanchéité interne est la cause de fin de vie pour les stacks de ces campagnes d'endurance, la prédiction et l'étude des causes du développement des cracks et pinholes occasionnant l'accroissement de ces fuites ne font pas parties des objectifs de ces travaux pour un certain nombre de raisons. En premier lieu, l'estimation du cyclage hydrique (qui est un des paramètres cruciaux impactant la dégradation des membranes comme modélisé dans [BUR-12]) est délicate car l'humidification des membranes des stacks se fait par l'eau produite en opération et non pas par un système dédié comme dans le cas d'un fonctionnement en air. L'étude de l'impact de ce cyclage sur l'apparition des premières fuites est donc délicate à mener sans l'accès à ce paramètre.

Par ailleurs, les mesures effectuées durant la campagne ne concernent que la somme des fuites des cellules du stack et non pas les dynamiques internes, cellule par cellule, de dégradation de l'étanchéité interne. Le nombre de mesures pour une éventuelle étude liée à l'analyse et à la modélisation de l'accroissement des fuites internes est donc limité.

Enfin, l'ampleur du sujet requerrait un plan d'expérience d'une autre dimension et des études préliminaires à l'échelle de la monocellule pour être correctement traité. La question de la fuite interne sera donc abordée par le biais du diagnostic (chapitre IV) et non pas par celui de la modélisation des dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne.

II.3.4. Conditions de process, fréquence des arrêts/démarrages et vieillissement des stacks

Après avoir regardé en détail à l'échelle des cellules des stacks les dispersions des dégradations à travers les taux de dégradation et le niveau de la fuite interne en fin de vie, cette partie propose de revenir sur une vision plus générale de la base de données et de prendre un peu de recul sur les résultats globaux des quatre campagnes.

L'idée est de regarder ces résultats et de les confronter à certains paramètres en particulier : l'impact de la température, des pressions de process et de la fréquence des arrêts/démarrages.

Une étude fine de la dépendance de ces dynamiques de vieillissement aux paramètres énoncés précédemment pourrait requérir le déploiement d'un plan d'expérience d'une autre ampleur en uniformisant par ailleurs les autres paramètres de cyclage des stacks (même banc, mêmes stacks, procédures d'inertage et de mise en gaz automatisées et identiques...).

Les campagnes exploitées ne constituent pas un plan d'expérience à part entière ne serait-ce que parce que deux points de pressions (1,2 bara et 2 bara) et deux points de température (50 °C et 70 °C) sont parcourus, sans que le point à 2 bara et 50 °C soit exploré. Ceci étant, il est intéressant d'observer à ce stade si certaines tendances semblent se dégager d'un point de vue général :

- Impact des températures et pressions nominales sur le temps de dépassement du seuil limite de fuite interne (TDFI). Impact de ces paramètres sur les taux de dégradations moyens de la tension aux conditions nominales (Figure II-13).
- Impact de la fréquence des arrêts / démarrages sur le TDFI et sur les taux de dégradations moyens de la tension aux conditions nominales (Figure II-14).

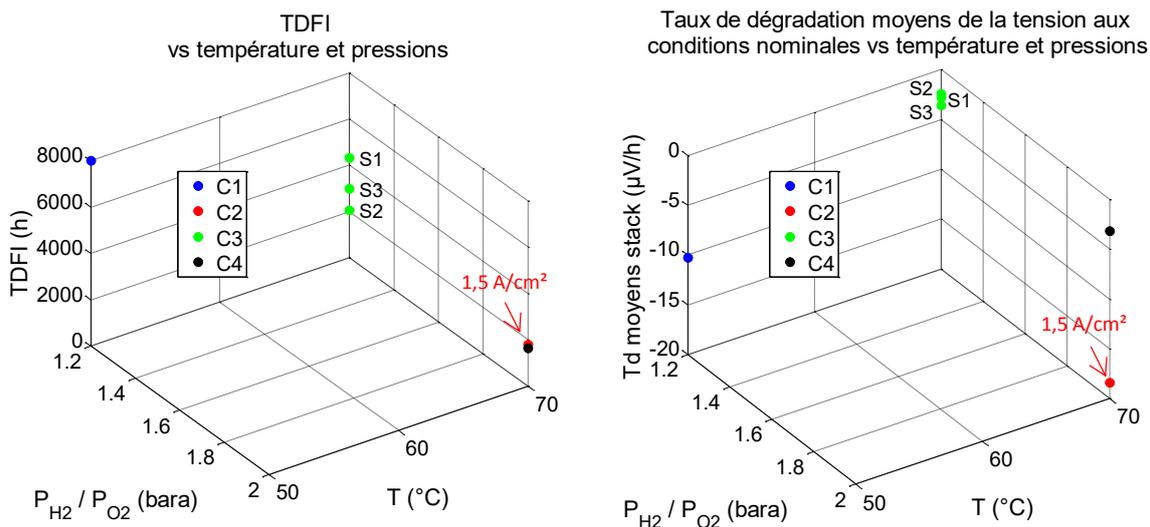


Figure II-13 – (a) TDFI et (b) taux de dégradation de la tension aux conditions nominales (valeurs moyennes par stack) vs P_{H₂}/P_{O₂} et T° pour l'ensemble des stacks des campagnes (C1, C3, C4 @ 1 A/cm² ; C2 @ 1,5 A/cm²)

La Figure II-13 nous donne l'occasion (graphe de gauche) d'observer la variation des temps de dépassement du seuil limite de fuites internes en fonction des températures et pressions nominales et donc possiblement l'impact des deux paramètres sur la dynamique de dégradation de l'étanchéité interne. De manière cohérente, l'abaissement des pressions et de la température de process semble retarder la dynamique de dégradation de l'étanchéité interne. En effet, la dégradation des membranes et l'apparition des premiers pinholes et cracks résulte en grande partie des contraintes hygrothermiques imposées par les variations de température, humidité et pressions (comme développé dans [BUR-12]).

La réduction des pressions et température nominales entraînerait donc une réduction de ces contraintes mécaniques et une apparition plus tardive des premiers pinholes et cracks. Bien évidemment, les structures des AMEs (surface, épaisseurs des membranes...), les débits et coefficients de surstœchiométrie entre autres impactent également ces dynamiques.

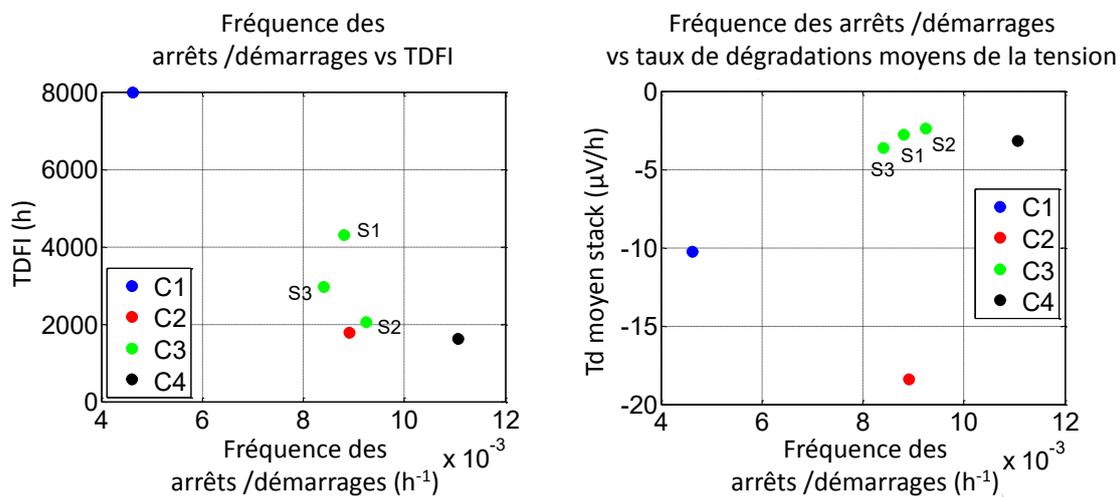
Il est plus délicat de rechercher des tendances globales sur le graphe de droite (Figure II-13 (b)) affichant les variations des taux de dégradation en fonction des variations de température et pressions. Un effet bénéfique de la température et des pressions (ainsi que des coefficients de surstœchiométrie) est attendu en termes de réduction des pertes réversibles dues à l'accumulation d'eau liquide. Si ces pertes spécifiques dues à l'accumulation d'eau liquide dans les zones actives et diffusives des AMEs au cours du temps sont réduites, le taux de dégradation moyen en tension sera également réduit mécaniquement.

Ces dynamiques réversibles étant également fonction du temps moyen de fonctionnement continu, il faut garder à l'esprit l'impact de la fréquence des arrêts / démarrages de manière complémentaire (Figure II-14 (b)) : si la fréquence des interruptions est élevée, le temps cumulé et donc les pertes réversibles cumulées seront moins importantes, ce qui réduira les taux de dégradation également.

De manière cohérente le taux de dégradation moyen de C1 est bien inférieur à ceux des stacks de C3 et C4, en revanche le taux de dégradation associé à la campagne C2 est largement inférieur à tous les autres alors que ses pressions et températures de process sont supérieures (2 bara et 70 °C).

Les campagnes C2 et C4 qui étaient ainsi quasi-juxtaposées sur (a) divergent fortement sur (b) : la différence de courant nominal (1,5 A/cm² pour C2 contre 1 A/cm² pour C4) de même que les conditions de recirculation assurant des surstœchiométries plus importantes côté O₂ pour C4 que pour C2 peuvent constituer un début d'explication pour cette divergence.

Il est intéressant de noter que le comportement des trois stacks de la campagne C3 a montré des similitudes assez fortes sur le plan des pertes de performances électriques au courant nominal avec des taux de dégradation extrêmement proches alors que leurs dynamiques de dégradation de l'étanchéité interne ont divergé assez fortement (dépassement des 10 µL/min/cm² au bout de 2000 h pour S2 et après 4000 h pour S1 par exemple).



La fréquence des arrêts / démarrages (Figure II-14) semble quant à elle avoir un effet négatif sur le TDFI et la tenue de l'étanchéité interne : plus on a cumulé rapidement des arrêts/démarrages dans la campagne, plus vite la limite des 10 µL/min/cm² au test de Q_f a été dépassée. Ce constat pourrait s'expliquer par la répétition des cycles fonctionnement / repos des stacks entraînant un cyclage mécanique plus important des membranes (variations hygrothermiques et ΔP entre les compartiments

O₂ et H₂ lors des phases d'arrêt et de mises en gaz) et donc une dégradation de l'étanchéité interne plus précoce.

Pour ce qui est de l'impact de la fréquence des interruptions sur les taux de dégradation, même si il est malaisé de comparer les résultats uniquement avec la variation de ce paramètre, on remarque quelques informations cohérentes. Ainsi les trois stacks de la campagne C3 voient leurs taux de dégradation augmenter avec la fréquence des arrêts/démarrages : les arrêts se sont succédé en moyenne plus rapidement au cours du temps durant la campagne entraînant dans le même temps des pertes réversibles réduites et une fréquence d'interruption plus élevée.

Hormis le cas C2, il apparaît globalement que plus le nombre d'arrêts/démarrages est élevé, plus la vitesse de dégradation des performances est faible. Un compromis semble apparaître concernant ce facteur : il ne faudrait pas trop faire d'arrêts/démarrages concernant l'étanchéité interne mais suffisamment pour avoir une bonne vitesse de dégradation des performances (limitation de l'impact des pertes réversibles). Le cas C2 semble cumuler tous les facteurs aggravants : forte température, fortes pressions, forte densité de courant avec beaucoup d'arrêts/démarrages.

En résumé, la confrontation des résultats de l'ensemble des campagnes avec les trois paramètres que sont la température, les pressions H₂ et O₂ et la fréquence des arrêts/démarrages a montré des tendances cohérentes avec les différents mécanismes de vieillissement. Bien qu'il soit délicat de reconstituer, même de manière empirique, les liens entre les durées de vie, les taux de dégradations de la tension et ces trois paramètres, plusieurs liens intéressants ont pu être mis en avant comme par exemple l'impact des conditions de process sur le cyclage des membranes et l'évolution de l'étanchéité interne.

De manière plus générale, cette deuxième partie aura permis de faire un premier inventaire des résultats globaux de l'ensemble des campagnes d'endurance en en présentant les dynamiques respectives de dégradation de l'étanchéité interne à travers le suivi de la mesure de Q_f ainsi que de décroissance moyenne des tensions aux conditions nominales.

L'absence de couplage apparent entre d'une part l'accroissement de la fuite interne et les pertes de performances aux conditions nominales aura notamment été mise en avant à l'échelle des stacks et surtout de leurs cellules individuelles. Cette absence de couplage fort et évident nous incite à traiter de manière séparée les deux potentielles causes d'arrêt en se concentrant en particulier sur les pertes de performances en tension au cours du temps et sur leurs dynamiques.

II.4. Intégration de l'impact des temps d'arrêt/démarrage dans le suivi et l'analyse de la dégradation de la tension nominale au cours du temps

La première richesse de la base de données réside dans le suivi systématique des tensions des cellules et des stacks pour toutes les campagnes. La possibilité nous est donnée de regarder de manière exhaustive les dynamiques de décroissance des tensions de stacks cyclant dans des conditions opératoires différentes et dont les profils d'utilisation sont similaires et assez simples : les stacks fonctionnent à courant constant et sont arrêtés de temps en temps.

De manière assez largement admise ([CLE-05], [KUN-08(2)], [GER-11], [GAZ-16]), ces dynamiques de dégradation de la tension sur de tels profils peuvent être séparées en deux termes : un terme représentant les pertes irréversibles qui évoluera de manière strictement monotone (dans le sens décroissant) avec le temps et un autre représentant les pertes réversibles amené à voir son sens de variation changer notamment avec les interruptions et arrêts de fonctionnement.

Le taux de dégradation moyen de la tension nous donne une image fidèle de la manière dont les performances se dégradent durant une campagne donnée, comme exposé dans toute la partie précédente. Ceci étant, il concatène de fait les variations réversibles et irréversibles de l'évolution de la tension au cours du temps sans intégrer l'impact des interruptions sur l'allure globale qu'il entend modéliser en moyenne. En vue d'analyser de manière plus fine cette influence des phases d'arrêt/démarrage et le caractère non-linéaire de la décroissance de la tension au cours du temps, cette partie présente la manière avec laquelle nous avons découpé les deux types de pertes (réversibles et irréversibles).

Afin de synthétiser le plus possible la méthode déployée, on ne s'appuiera dans un premier temps que sur les résultats de C1 avant de les comparer avec ceux des autres campagnes.

II.4.1. Impact des arrêts/démarrages sur les dynamiques de dégradation de la tension

Le graphe ci-dessous nous permet d'observer la décroissance de la tension nominale du stack de la campagne C1 au cours du temps. Le temps considéré correspond au temps cumulé au courant nominal, considéré ici comme le premier stress de vieillissement. La tension aux conditions nominales de pressions, températures, courant... est appelée **tension nominale** pour plus de fluidité dans la suite du document.

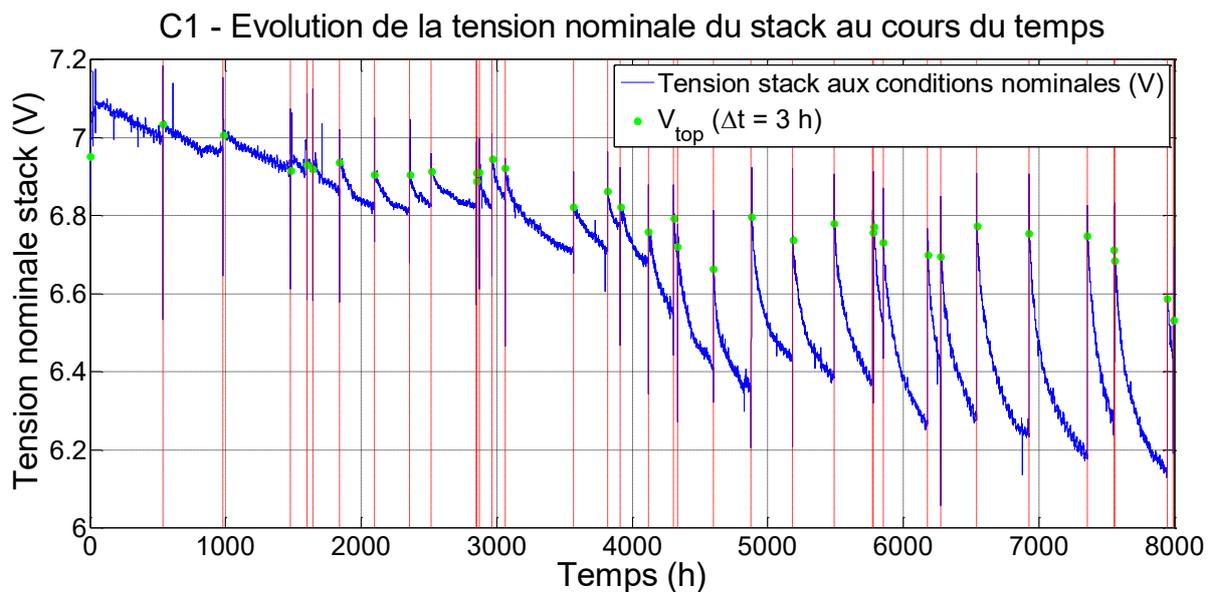


Figure II-15 – Evolution de la tension nominale du stack au cours du temps (campagne C1)

Les tracés rouges correspondent aux interruptions liées aux arrêts/démarrages et amènent quasi-systématiquement un gain de la tension nominale par rapport à sa valeur avant l'interruption, excepté pour la première plage de fonctionnement qui correspond au rodage du stack.

Ce graphe nous donne l'occasion d'introduire le paramètre Δt qui correspond au temps relativement cumulé depuis le dernier temps d'arrêt démarrage (noté t_0^i pour le $i^{\text{ème}}$ arrêt/démarrage), ainsi $\Delta t = t - t_0^i$ avec t le temps absolu cumulé au courant nominal (en abscisse du graphe).

Le point V_{top} mesuré 3 heures après chaque arrêt/démarrage est particulièrement illustratif de cet effet « régénératif » de l'interruption sur les performances en tension du stack. Ce point montre particulièrement bien la part importante des pertes réversibles dans l'ensemble des pertes apparaissant au cours du fonctionnement de la PàC.

Par ailleurs, l'amplitude de la variation de la tension nominale après chaque arrêt/démarrage sur les plages de fonctionnement continu (« enveloppe de tension ») croît également au cours du temps, montrant également une certaine évolution de ces pertes réversibles de plage en plage.

Si l'on suit la trajectoire moyenne du point mesuré 3 heures après chaque arrêt/démarrage (en l'estimant par une régression linéaire) et qu'on l'assimile aux pertes irréversibles, on peut estimer par rapport aux performances en début de vie que ces pertes représentent environ 40 % de la part totale des pertes énergétiques sur l'ensemble de la campagne.

Ce premier constat met clairement en avant l'importance que peuvent prendre les pertes réversibles (autour donc de 60 % des pertes totales ici) quand on fait un bilan énergétique sur l'ensemble de la campagne.

La compréhension et l'analyse de l'impact des arrêts/démarrages sur les dynamiques de décroissance de la tension avec le temps sont donc de première importance dans la mesure où ces interruptions affectent le bilan énergétique global sur un horizon de fonctionnement donné.

II.4.2. Linéarisation de la tension nominale paramétrée en fonction de Δt

L'observation de la décroissance de la tension nominale en fonction du temps au courant nominal durant la campagne cherche à mettre en avant une causalité directe entre ces deux paramètres sans prendre en compte les dynamiques réversibles amenées par les interruptions évoquées précédemment.

Si l'on admet que ces interruptions jouent un rôle de premier ordre dans le suivi des dégradations des performances, il peut alors être intéressant d'observer la déviation de la tension nominale après un laps de temps constant succédant chaque temps d'arrêt / démarrage en utilisant le paramètre Δt défini auparavant. Ainsi, de la même manière que pour le point V_{top} mesuré $\Delta t = 3$ heures après chaque arrêt/démarrage, on va regarder l'évolution de k points mesurés chacun après $\Delta t = 5$ heures, 10 heures, 50 heures... de fonctionnement.

L'objectif de cette démarche est dans un premier temps d'ordre analytique. De la même manière que l'on regarde des points mesurés dans les mêmes conditions opératoires (température, pressions...) afin de ne plus observer que l'impact des dynamiques de dégradation sur l'évolution de la tension, on va maintenant ne regarder que les tensions mesurées après un temps constant (Δt fixe) succédant les arrêts/démarrages pour tenter de « défaire » le lien entre ces temps d'interruptions et la dynamique de décroissance de la tension.

Les vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ sont ainsi extraits en fonction de la longueur de chaque plage de fonctionnement continu :

- Le vecteur $t_{\Delta t}$ correspond à tous les instants de la campagne Δt heures après chaque arrêt/démarrage
- Le vecteur $V_{\Delta t}$ correspond à toutes les tensions nominales mesurées Δt heures après chaque arrêt/démarrage durant la campagne

Chacune de ces trajectoires est illustrée ici pour des valeurs de Δt allant de 5 à 250 h sur la Figure II-16 dans le cas de la campagne C1. Cette démarche nous permet de décomposer la tension nominale en un faisceau de courbes de tension du bleu foncé (pour les faibles valeurs de Δt) au rouge foncé (pour les grandes valeurs de Δt). De manière intéressante, cette formalisation nous permet de dégager graphiquement l'effet du temps sur la tension nominale (axe des x) mais également l'effet du temps sur les fluctuations amenées par les dynamiques réversibles (axe des y sur le dégradé de couleurs).

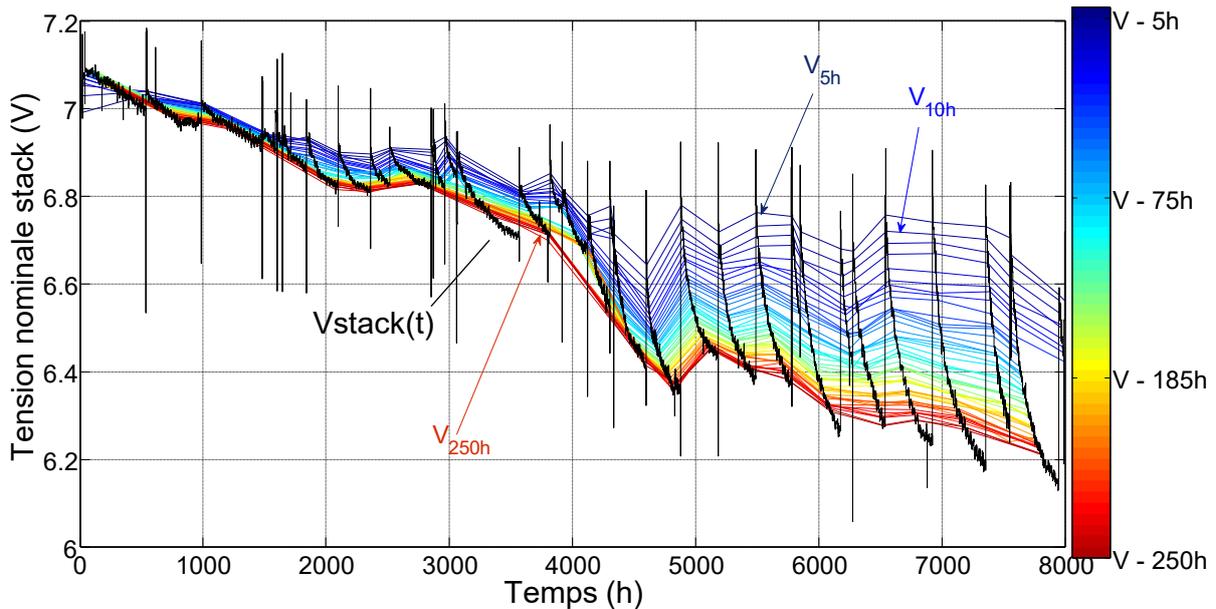


Figure II-16 – Tensions nominales Δt heures après chaque arrêt/démarrage ($\Delta t \in [5 h ; \dots ; 250 h]$)

La variabilité des durées de chaque période de fonctionnement continu étant assez importante (cf. Figure II-3), tous les vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ n'ont pas le même nombre de points et ne couvrent pas les mêmes « zones » de la campagne.

En particulier, les bornes minimales et maximales des valeurs de Δt pour lesquelles sont extraits nos vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ sont fixées de manière à satisfaire deux critères :

- Un critère lié à un **nombre de points minimal** : il faut qu'il existe au moins 5 mesures de tension disponibles sur l'ensemble de la campagne pour chaque Δt donné. Ce critère s'applique afin de garantir une certaine cohérence : une évolution de deux ou trois points dans le temps ne représentera que peu voire pas du tout l'évolution d'un point de tension à Δt fixe.
- Un critère lié à la **répartition des points** sur l'ensemble de l'endurance : il faut qu'il y ait au moins 10 % du nombre total de points par 1/5 de campagne. Autrement dit, si pour un Δt donné on a un vecteur $t_{\Delta t}$ de 10 points et que la campagne dure 1000 h, il faut que au moins 2 de ces points soient compris entre 0 et 200 h, 200 et 400 h... Ce critère se justifie par la volonté de couvrir le plus uniformément possible la durée de la campagne même si les temps des plages ne sont pas constants. De la même manière que précédemment, si la tension observée concentre tous ses points en début de campagne et un point en fin de campagne, elle ne sera pas vraiment représentative de l'ensemble de l'endurance.

Ces critères limitent donc les valeurs minimales et maximales du Δt pour lesquelles les vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ sont définis et permettent aussi de filtrer les valeurs intermédiaires de Δt . Le processus séquencé pour la constitution des vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ et Δt est présenté de manière schématique Figure II-17.

Un premier vecteur de n_0 valeurs de Δt (noté Δt^0) est défini a priori (étape (A)), et pour chacune de ses valeurs (indice k), les vecteurs $t_{\Delta t^0(k)}$ et $V_{\Delta t^0(k)}$ sont extraits (étape (B)). L'extraction de ces vecteurs se fait en fonction de la durée des plages de fonctionnement (la durée de la plage doit être supérieure à la valeur de $\Delta t^0(k)$) et des conditions opératoires aux temps considérés (qui doivent être égales – à une tolérance près – aux conditions opératoires nominales).

Les conditions nominales en question correspondent aux conditions majoritaires de fonctionnement déjà spécifiées au II.2.3.1. De ce fait, certaines plages entières peuvent ne pas être considérées du fait des variations trop importantes des conditions de recirculation (campagne C4) ou bien de pression et température (campagne C2 sur les deux dernières plages de fonctionnement).

Les deux critères précisés précédemment (nombre minimal de points et répartition des points dans la campagne) sont ensuite appliqués pour filtrer les valeurs de Δt^0 et constituer ainsi le vecteur Δt (étape (C)).

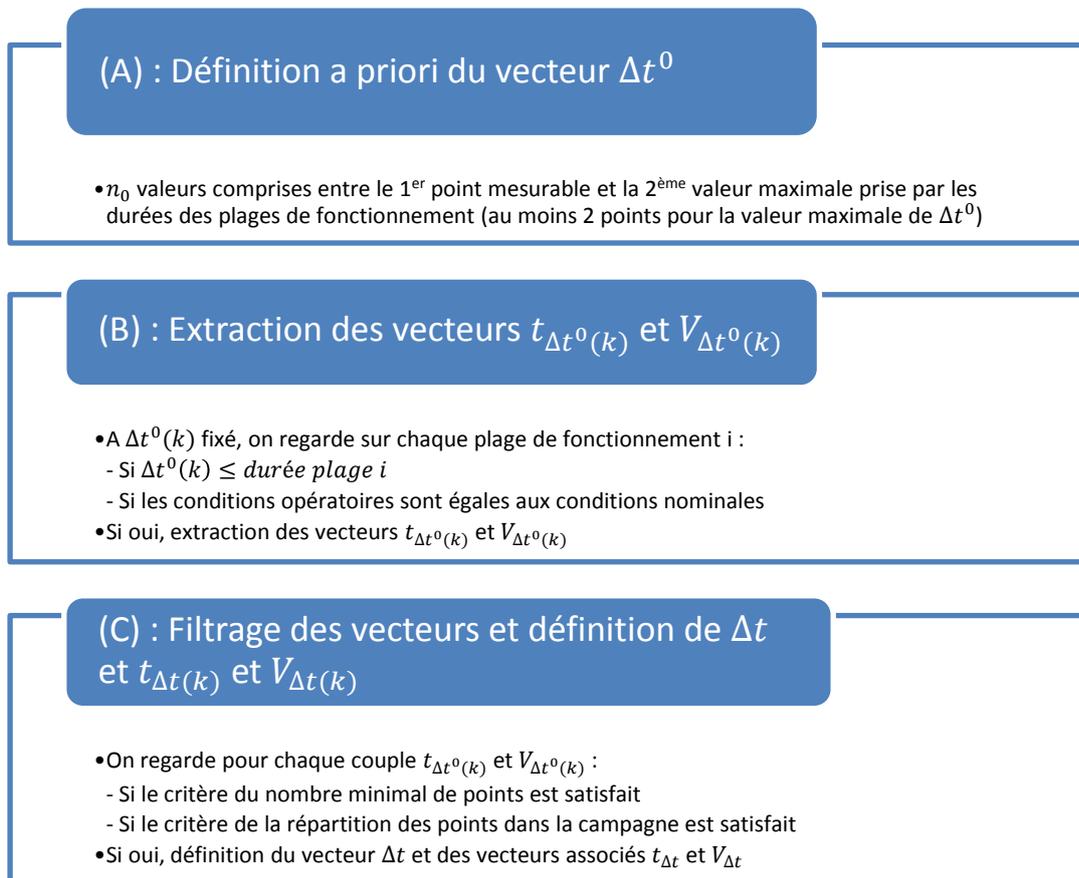


Figure II-17 – Schéma séquentiel simplifié de la constitution des vecteurs temps et tension fonction de Δt

Une fois extrait ce jeu de vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ pour un ensemble de Δt limité par les critères explicités plus tôt, il peut être intéressant d'effectuer plusieurs régressions linéaires pour l'ensemble des couples $\{t(\Delta t); V(\Delta t)\}$ et de regarder les comportements des ordonnées à l'origine et des pentes issues de ces régressions linéaires en fonction du paramètre Δt .

La première idée motivant cette opération étant de calculer des taux de dégradation associés à chacun de ces couples temps/tension afin d'obtenir, en lieu et place d'un seul taux de dégradation représentatif de l'ensemble de la campagne, un jeu de taux de dégradations dépendant de la position temporelle par rapport au dernier arrêt/démarrage.

Un schéma explicatif est présenté Figure II-18 à partir d'un tracé de tension de principe : le graphe supérieur (a) représente une tension décroissante au cours du temps (en bleu). Cinq arrêts/démarrages et cinq périodes de fonctionnement continu de même durée (cas idéal) sont comptabilisés.

Les droites (en rouge) lient entre elles les mesures de tension à Δt fixé (pour des valeurs allant ici de 1 h à 400 h). Pour chaque droite issue d'une régression linéaire, la pente (taux de dégradation) et l'ordonnée à l'origine (V_0) sont mises en regard du Δt correspondant respectivement sur les graphes (b) et (c). Chacune des valeurs entourées d'un cercle rouge sur ces deux graphes (b) et (c) correspond à une des droites tracées sur le graphe (a).

Deux caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$ issues de la linéarisation de la tension nominale à Δt fixé peuvent ainsi être extraites.

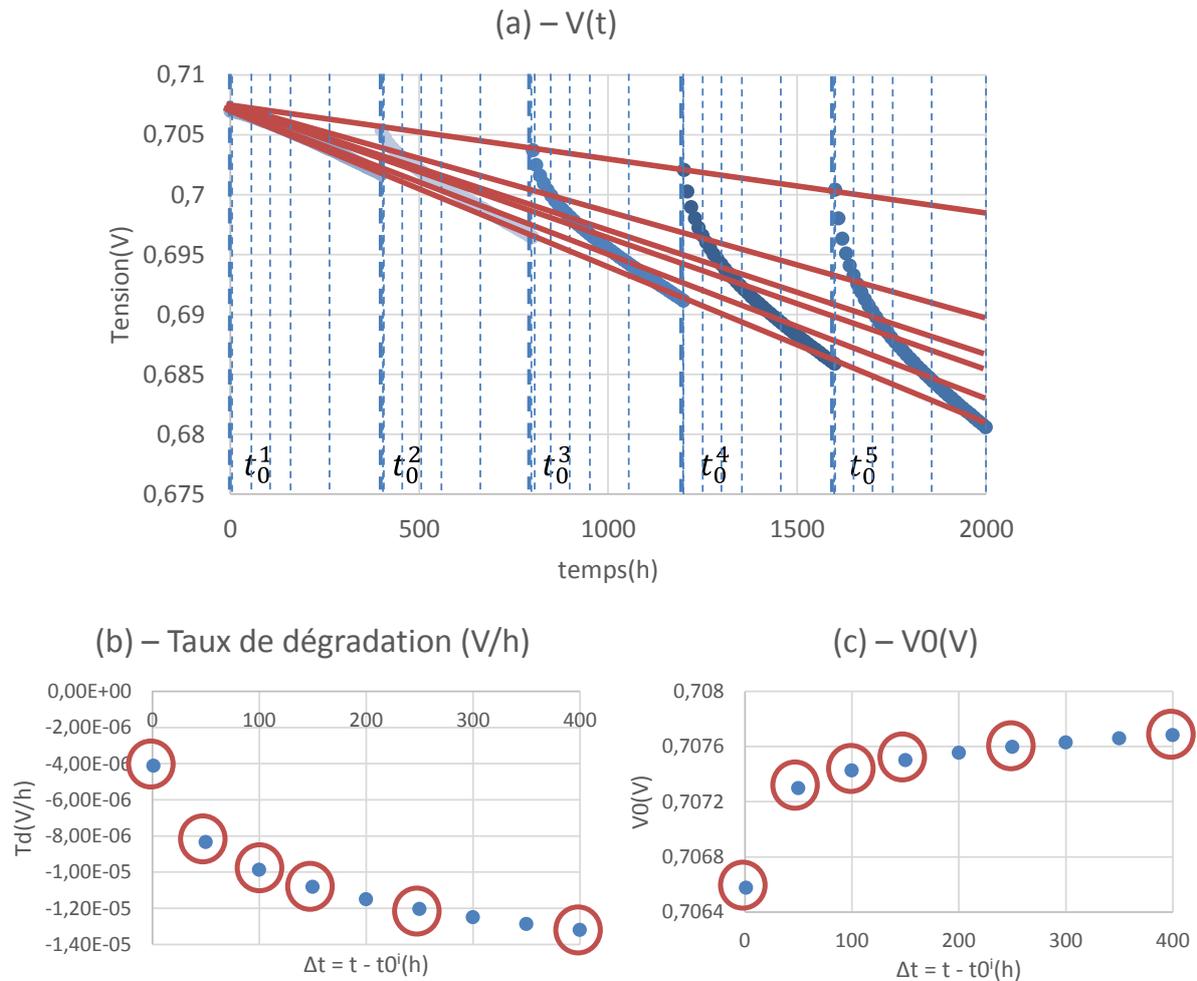


Figure II-18 – Schéma de principe de la linéarisation de la tension en fonction du paramètre Δt

II.4.3. Caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$

L'extraction systématique de ces tracés s'est faite en appliquant de manière générique l'algorithme décrit dans l'Annexe B sur l'ensemble des stacks des 4 campagnes d'endurance. Cet algorithme présente de manière détaillée toute la démarche exposée au II.4.2 de manière schématique avec une formalisation analytique exhaustive du problème et des différentes variables. Pour pouvoir comparer les résultats des différents stacks entre eux, la méthode est appliquée sur la tension moyenne.

Les allures de ces tracés présentent toutes des signatures logarithmiques assez fortes, en particulier pour les taux de dégradations Td que l'on peut observer Figure II-19. Les graphes proposés montrent également où se situent les taux de dégradation tous points confondus (en vert) pour chacun des stacks des campagnes, de part et d'autre des tracés des caractéristiques $Td(\Delta t)$.

A noter que si pour C3 et C4 les taux de dégradations présentent une allure croissante avec Δt , les valeurs prises sont toujours négatives (donc bien correspondantes à une tension décroissante au cours du temps). Les allures croissantes apparaissent d'ailleurs pour les stacks des campagnes C3 et C4 qui présentent des taux de dégradation en moyenne beaucoup moins importants que pour les stacks des campagnes C1 et C2. Par ailleurs, la variation du Td en fonction de Δt est beaucoup moins importante dans le cas où son évolution est croissante que dans le cas où son évolution est décroissante (respectivement autour de 6 $\mu\text{V/h}$ pour C1 et C2 et 1,5 $\mu\text{V/h}$ pour C3 et C4 sur une centaine d'heures).

L'allure logarithmique la plus nette apparaît pour la campagne C1, ce qui n'est pas surprenant car c'est la campagne qui a duré le plus longtemps (~ 8000 h) et pour laquelle la tension a varié le plus. C'est également la campagne où les périodes de fonctionnement ont été en moyenne les plus longues, ce qui permet de tracer la caractéristique sur un intervalle de Δt plus important.

De manière complémentaire, les allures moins claires correspondent aux campagnes où tantôt la durée de l'endurance a été moins importante par exemple pour les campagnes C2 et C4 (~ 1800 h), ou bien le domaine de variation en tension est très faible (comme pour C3 ou le domaine de variation en tension sur l'ensemble des 4307 h de cyclage n'a pas excédé les 18 mV).

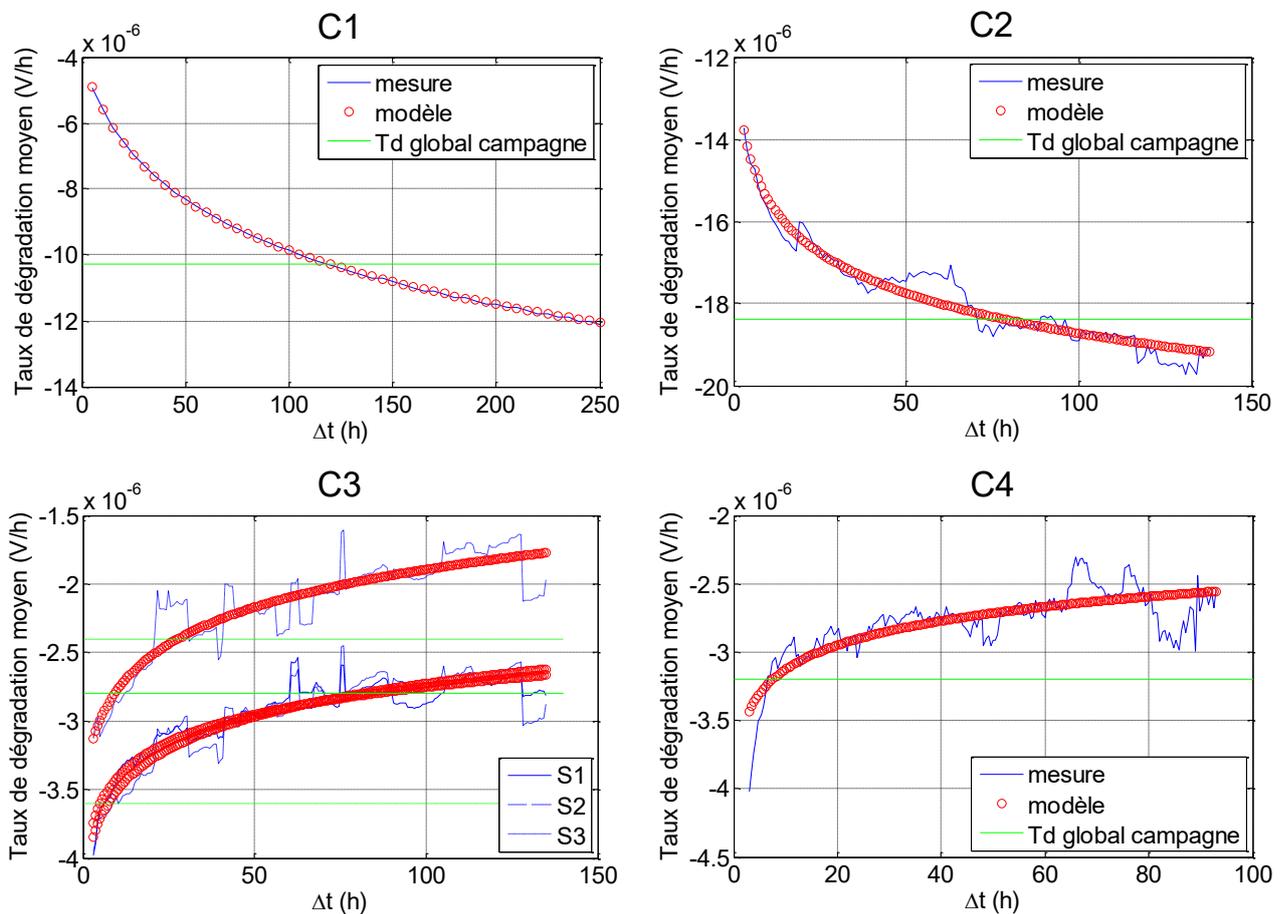


Figure II-19 – Caractéristiques Td(Δt) pour les stacks des 4 campagnes / Confrontations avec le modèle

On peut interpréter ces graphes en les divisant en une partie indépendante de Δt correspondant à l'intersection des courbes avec l'axe des ordonnées et qui serait donc l'image de la vitesse d'évolution des pertes cumulées pendant l'endurance après chaque arrêt/démarrage et une partie dépendante de Δt représentant l'évolution des pertes apparaissant au cours du fonctionnement.

Dans le cas des graphes C1 et C2, on a ainsi une tension de début de plage de fonctionnement qui diminue beaucoup moins vite que les tensions observées après avoir cumulé plus d'heures de cyclage : les dynamiques réversibles présentent bien ici une sensibilité croissante avec Δt croissant (ce qu'on voit sur la dérive de l'enveloppe de tension Figure II-16).

Pour les campagnes C3 et C4, les caractéristiques montrant une tendance d'évolution du taux de dégradation croissante avec Δt peuvent paraître contre-intuitives dans la mesure où elles impliquent un sens de variation différent des pertes réversibles. En effet, les pentes augmentent avec Δt , ce qui amènerait ponctuellement la tension à augmenter après chaque interruption même si sur l'ensemble du temps de fonctionnement, on serait en moyenne sur une diminution de la tension. L'effet est cependant très minime puisque comme rappelé précédemment, la variation du Td est assez faible sur la fenêtre de Δt considérée.

De manière intéressante, ces allures peuvent être modélisées par une expression assez réduite ne faisant intervenir que 3 paramètres :

$$Td(\Delta t) = Td_0 + k_{Td} * \ln\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{Td}}\right) \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- Td_0 le taux de dégradation correspondant aux pertes cumulées après chaque arrêts/démarrages exprimé en V/h
- k_{Td} la pente logarithmique correspondant au facteur en amont du logarithme en V/h
- τ_{Td} la constante de temps normant Δt en h .

Les résultats donnés par ce modèle sont exposés sur la Figure II-19, le jeu de trois paramètres (noté $\theta_1 = \{Td_0 ; k_{Td} ; \tau_{Td}\}$) a été préalablement déterminé par une étape d'optimisation avec un critère de minimisation des moindres carrés pour chacune des caractéristiques.

De la même manière que pour les taux de dégradation, les caractéristiques de $V0$ présentent également des allures logarithmiques assez marquées (Figure II-20).

Il est intéressant de noter que si les taux de dégradation expriment de manière assez claire la manière dont la tension décroît en moyenne au cours du temps (ce sont des pentes), les variations des ordonnées à l'origine – $V0$ – peuvent être interprétées quant à elles comme une déviation systématique de la tension répétée en moyenne sur chaque plage de fonctionnement.

L'interprétation des graphes montrant l'évolution des taux de dégradation en fonction de Δt attribuit à deux termes irréversibles et réversibles l'ordonnée à l'origine d'une part et la partie variant avec Δt d'autre part. Dans le cas de $V0(\Delta t)$, on peut penser qu'on est divisé entre un point de tension correspondant aux performances en début de vie qui serait l'intersection de la caractéristique avec l'axe des ordonnées et une composante que l'on peut attribuer aux dynamiques réversibles dépendant de Δt .

Le domaine de variation de cette variable avec Δt est à peu près du même ordre de grandeur (entre 3 et 9 mV de 0 à 100 h) pour tous les stacks mais avec des sens de variations qui diffèrent : la caractéristique de C1 présente une allure croissante avec Δt alors que les autres présentent toutes des allures décroissantes.

Pensant que cette allure croissante pouvait venir de la phase de rodage (correspondant à la 1^{ère} plage de fonctionnement), l'extraction des caractéristiques a été réalisée sur l'ensemble des plages sans

considérer la première afin de vérifier cette piste. Les résultats de l'extraction des deux caractéristiques ($Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$) se sont montrés finalement sensiblement identiques, excluant l'hypothèse que la phase de rodage était responsable de cette allure croissante.

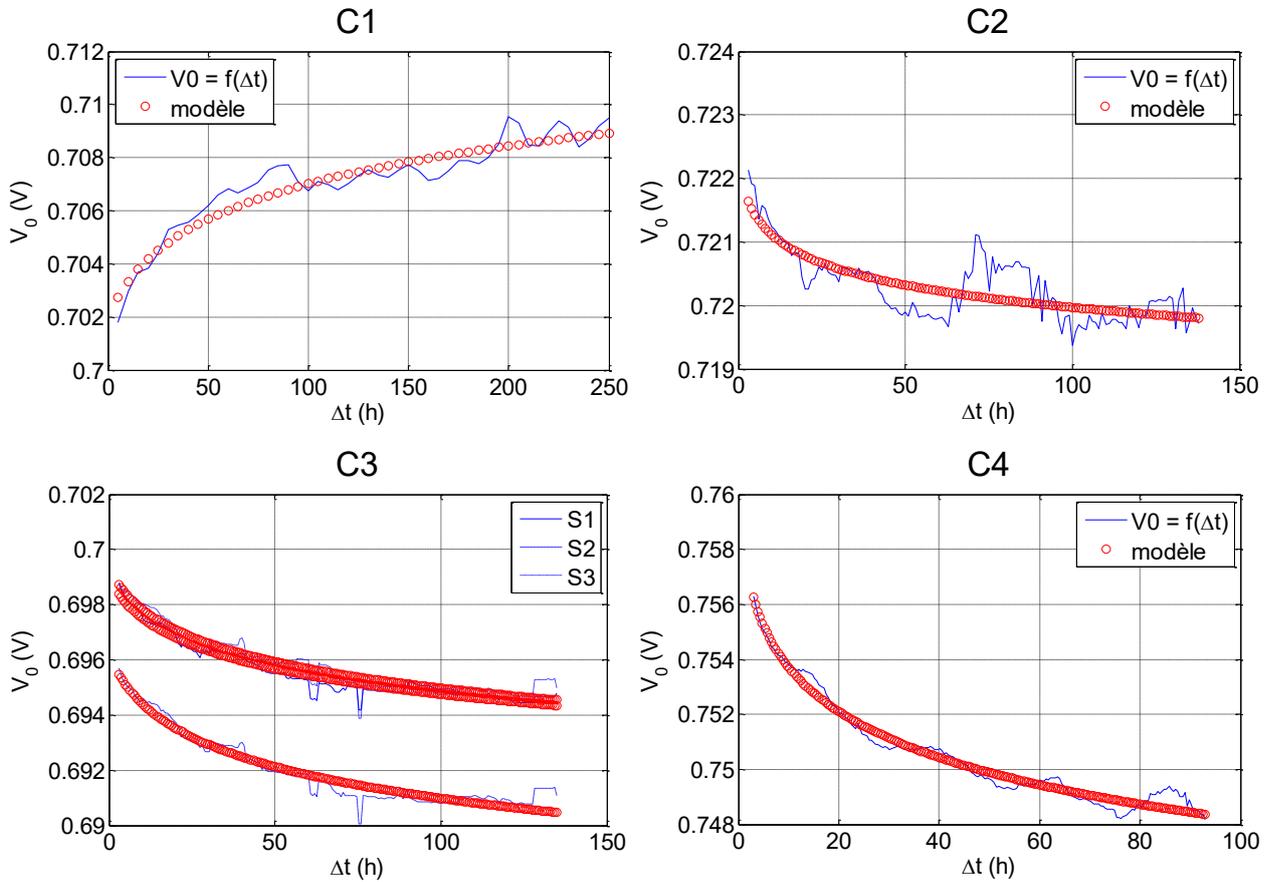


Figure II-20 – Caractéristiques $V0(\Delta t)$ pour les stacks des 4 campagnes / Confrontations avec le modèle

Un modèle du même type que celui de Td est utilisé pour modéliser ces signatures logarithmiques :

$$V0(\Delta t) = V0^{init} + k_{V0} * \ln\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{V0}}\right) \quad (II-2)$$

Avec :

- $V0^{init}$ la tension projetée de la caractéristique sur l'axe des x correspondant à la tension initiale à $t = 0$ h (début de fonctionnement) en V
- k_{V0} la pente logarithmique correspondant au facteur en amont du logarithme en V
- τ_{V0} la constante de temps normant Δt en h.

Comme pour le modèle de $Td(\Delta t)$, le jeu de paramètres utilisé (noté $\theta_2 = \{V0^{init} ; k_{V0} ; \tau_{V0}\}$) pour les tracés présentés en rouge Figure II-20 sont issus d'une étape d'optimisation avec la méthode des moindres carrés.

Les valeurs des paramètres obtenus par cette approche et ayant servi à tracer les caractéristiques sur les figures précédentes sont présentés sur le Tableau II-8. Ces valeurs nous permettent de retrouver les tendances décrites auparavant sur les caractéristiques extraites : le sens de variation de $Td(\Delta t)$ et

$V0(\Delta t)$ est par exemple visible directement à travers le signe des pentes logarithmiques k_{Td} et k_{V0} respectivement.

Par ailleurs, les valeurs de $V0^{init}$ sont proches des valeurs de tension des stacks en début de vie données dans le Tableau II-7.

L'ordre des taux de dégradation Td_0 par campagne est par contre changé par rapport à celui des taux de dégradation globaux : les valeurs pour les stacks de C3 et C4 se rapprochent de celles des stacks de C1 et C2 alors qu'on était sur des écarts conséquents entre C3 et C4 d'une part et C1 et C2 d'autre part pour les valeurs de taux de dégradation globaux (voir Tableau II-7). Dans le cas des campagnes C3 et C4, le fait que les valeurs de Td_0 soient inférieures aux valeurs des taux de dégradation globaux (les pentes k_{Td} sont positives) illustre le fait que le point « top » de performances en tension après chaque interruption diminue plus rapidement que la moyenne des mesures de tension pendant l'endurance.

	C1 (1 A/cm ²)	C2 (1,5 A/cm ²)	C3 (1 A/cm ²)			C4 (1 A/cm ²)
			S1	S2	S3	
Td_0	-3,9 $\mu V/h$	-6,6 $\mu V/h$	-4,4 $\mu V/h$	-4,3 $\mu V/h$	-3,5 $\mu V/h$	-4,8 $\mu V/h$
k_{Td}	-2,6 $\mu V/h$	-1,4 $\mu V/h$	+0,29 $\mu V/h$	+0,36 $\mu V/h$	+0,41 $\mu V/h$	+0,26 $\mu V/h$
τ_{Td}	10,5 h	0,02 h	0,3 h	1,3 h	2 h	0,02 h
$V0^{init}$	0,702 V	0,722 V	0,7 V	0,696 V	0,7 V	0,760 V
k_{V0}	+3 mV	-0,5 mV	-1,5 mV	-1,8 mV	-1,5 mV	-2,5 mV
τ_{V0}	25 h	1 h	5,5 h	5,5 h	5,5 h	1 h

Tableau II-8 - Liste des paramètres obtenus par optimisation sur les modèles de $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$

II.5. Modélisation de la dégradation de la tension nominale au cours du temps : synthèse d'un modèle intégrant la sensibilité de la dégradation de la tension aux temps d'interruptions

Les pages précédentes ont mis en avant une exploitation des mesures de tension acquises en continue durant l'ensemble des campagnes d'endurance de la base de données conduites à courant constant. Un outil analytique que sont les caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$ permettant de mettre en avant le lien entre la vitesse de dégradation et l'historique d'utilisation du stack (les temps des derniers arrêts/démarrages) a été présenté ainsi que la méthodologie employée pour extraire ces caractéristiques. Deux lois empiriques relativement économes en paramètres et de même structure ont ensuite été proposées pour modéliser les tendances observées sur ces caractéristiques.

Cette partie propose maintenant de développer et d'évaluer les possibilités de modélisation de la tension en fonctionnement à partir de ces lois empiriques. Après avoir donné le détail du développement des équations du modèle de tension, on analysera en particulier les confrontations des projections du modèle avec les mesures de tension au cours du temps pour les différentes campagnes.

Plusieurs limites du modèle seront ensuite listées et certaines perspectives liées à son développement et son amélioration seront exposées.

II.5.1. Recomposition de la tension à partir des lois $Td = f(\Delta t)$ et $V_0 = f(\Delta t)$

L'extraction et modélisation de $Td(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$ issus de la linéarisation de la tension nominale en fonction de Δt nous amène logiquement à proposer une expression directe de la tension nominale :

$$V_{mod}(t, \Delta t) = V_0(\Delta t) + Td(\Delta t) * t \quad (\text{II-3})$$

Cette expression peut être séparée en plusieurs parties qui sont fonction du temps total cumulé au courant nominal depuis le début de vie (t) et du temps cumulé au courant nominal à partir du dernier démarrage ($\Delta t = t - t_0^i$) :

$$V_{mod}(t, \Delta t) = V_0^{init} - \eta_0(t) - \eta_f(t, \Delta t) \quad (\text{II-4})$$

On retrouve V_0^{init} qui correspond bien aux performances en tension en début de vie, ainsi que deux termes correspondant aux expressions d'une part des pertes apparentes lors des démarrages (η_0) et d'autre part des pertes apparaissant lors du fonctionnement du stack (η_f ; f pour fonctionnement) :

$$\eta_0(t) = -T d_0 * t \quad (\text{II-5})$$

$$\eta_f(t, \Delta t) = -k_{v0} * \ln\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{v0}}\right) - k_{Td} * \ln\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{Td}}\right) * t \quad (\text{II-6})$$

Le terme η_0 n'est modélisé ici que par une simple droite. Pour ce qui est du terme η_f , il correspond donc aux pertes s'annulant lors de chaque arrêt/démarrages c'est-à-dire quand $t = t_0^i$ ($\Delta t = 0 \Rightarrow \eta_f(t_0^i, 0) = 0$).

Ce terme η_f peut également se décomposer en la somme d'une partie uniquement dépendante de Δt qui va se répéter de manière identique sur toutes les plages de fonctionnement (η_f^1) et d'une partie qui va évoluer avec les temps d'arrêts/démarrages t_0^i (η_f^2) :

$$\eta_f^1(\Delta t) = -k_{v0} * \ln\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{v0}}\right) - k_{Td} * \ln\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{Td}}\right) * \Delta t \quad (\text{II-7})$$

$$\eta_f^2(t, \Delta t) = -k_{Td} * t_0^i * \ln\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{Td}}\right) \quad (\text{II-8})$$

Par convention, les termes $\eta_0(t)$ et $\eta_f(t)$ représentant des pertes sont *soustraits* à la tension initiale V_0^{init} , d'où la présence de signes négatifs devant leurs expressions (équations (II-5) et (II-6)). Ces termes sont donc considérés a priori comme positifs.

On peut noter sur l'équation (II-8) le caractère linéaire de l'accroissement de l'enveloppe de tension après chaque arrêt/démarrage : le produit $k_{Td} * t_0^i$ qui représente la pente logarithmique de la décroissance de la tension après chaque arrêt/démarrage varie bien de manière linéaire avec le temps. Ce fait n'est pas étonnant si l'on se rappelle que les caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$ à partir desquelles sont tirées l'expression de la tension reposent sur des approximations linéaires.

Le terme lié aux pertes apparaissant lors du fonctionnement dans son ensemble (équation (II-6)) peut en théorie voir son sens de variation et son signe changer d'une plage de fonctionnement à une autre et à l'intérieur d'une même plage si les pentes k_{Td} et k_{V0} sont de signes opposés.

Dans le cas où les deux paramètres sont négatifs, le terme $\eta_0(t)$ peut être assimilé aux pertes irréversibles cumulées en fonctionnement et qui plafonnent les tensions prises par le stack durant la durée totale de son opération. Dans ce cas précis, (k_{Td} et k_{V0} négatifs), le terme $\eta_f(t, \Delta t)$ peut être assimilé aux pertes réversibles.

Des allures de ces équations en fonction du temps sont données à titre d'exemple Figure II-21 en utilisant les paramètres de la campagne C1 (Tableau II-8) et les temps de cyclage et d'interruptions.

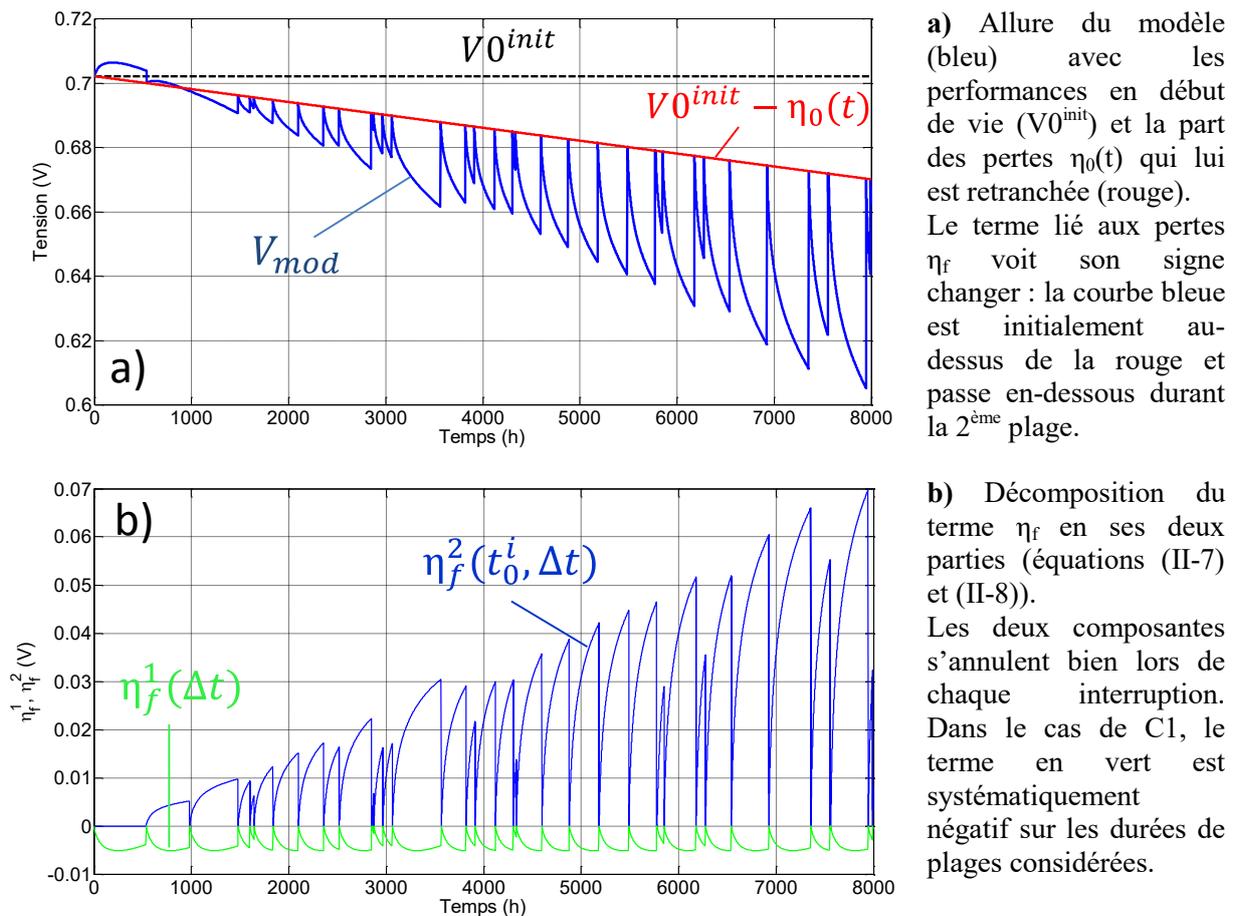


Figure II-21 – Exemples de tracés des différents termes du modèle pour le cas de la campagne C1

Le terme $\eta_f^1(\Delta t)$ vient ici systématiquement atténuer $\eta_f^2(t, \Delta t)$ durant toutes les périodes de fonctionnement (graphe b)). Le terme correspondant aux pertes $\eta_0(t)$ en rouge sur le graphe a) représente bien un plafond indépassable à partir du milieu de la 2^{ème} plage de fonctionnement mais ne peut être strictement assimilé aux pertes irréversibles sur l'ensemble de la campagne puisque de fait la tension prend des valeurs supérieures en début de vie et récupère donc des performances perdues (les pertes n'étaient donc pas irréversibles sur les tensions affichées au début des plages n°1 et 2).

L'annexe C présente en complément de ces graphes certaines allures de dégradation de tension reproductibles avec le modèle en faisant varier certains paramètres.

Point sur l'identification des paramètres du modèle :

Les jeux de paramètres $\theta_1 = \{Td_0 ; k_{Td} ; \tau_{Td}\}$ et $\theta_2 = \{V0^{init} ; k_{V0} ; \tau_{V0}\}$ utilisés pour ces tracés sont directement issus des étapes d'optimisation sur les caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$. Par ailleurs, les dernières équations ont présenté un modèle de dégradation de la tension : il est alors également envisageable d'utiliser directement les mesures de tension pour l'identification de ces paramètres. En effet, l'objectif est de modéliser la dégradation des performances en tension, et il paraît a priori plus logique de paramétrer le modèle par une étape d'optimisation avec un critère de minimisation de l'écart entre les mesures de tension et le modèle que de passer par les caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$.

Malgré tout, le modèle de tension découle des lois empiriques définies précédemment et porte donc un a priori lié à l'étape de linéarisation à Δt fixe : une paramétrisation en passant par cette étape n'est donc pas totalement saugrenue. De plus, les vecteurs de mesure de tension sont extrêmement lourds à manipuler (milliers d'heures avec un échantillonnage à la seconde) et l'étape d'optimisation peut donc prendre un temps de calcul assez conséquent alors qu'avec la paramétrisation à partir des caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$, le temps de calcul est réduit de manière assez importante.

Deux approches de paramétrisation du modèle sont donc envisageables et sont présentées Figure II-22.

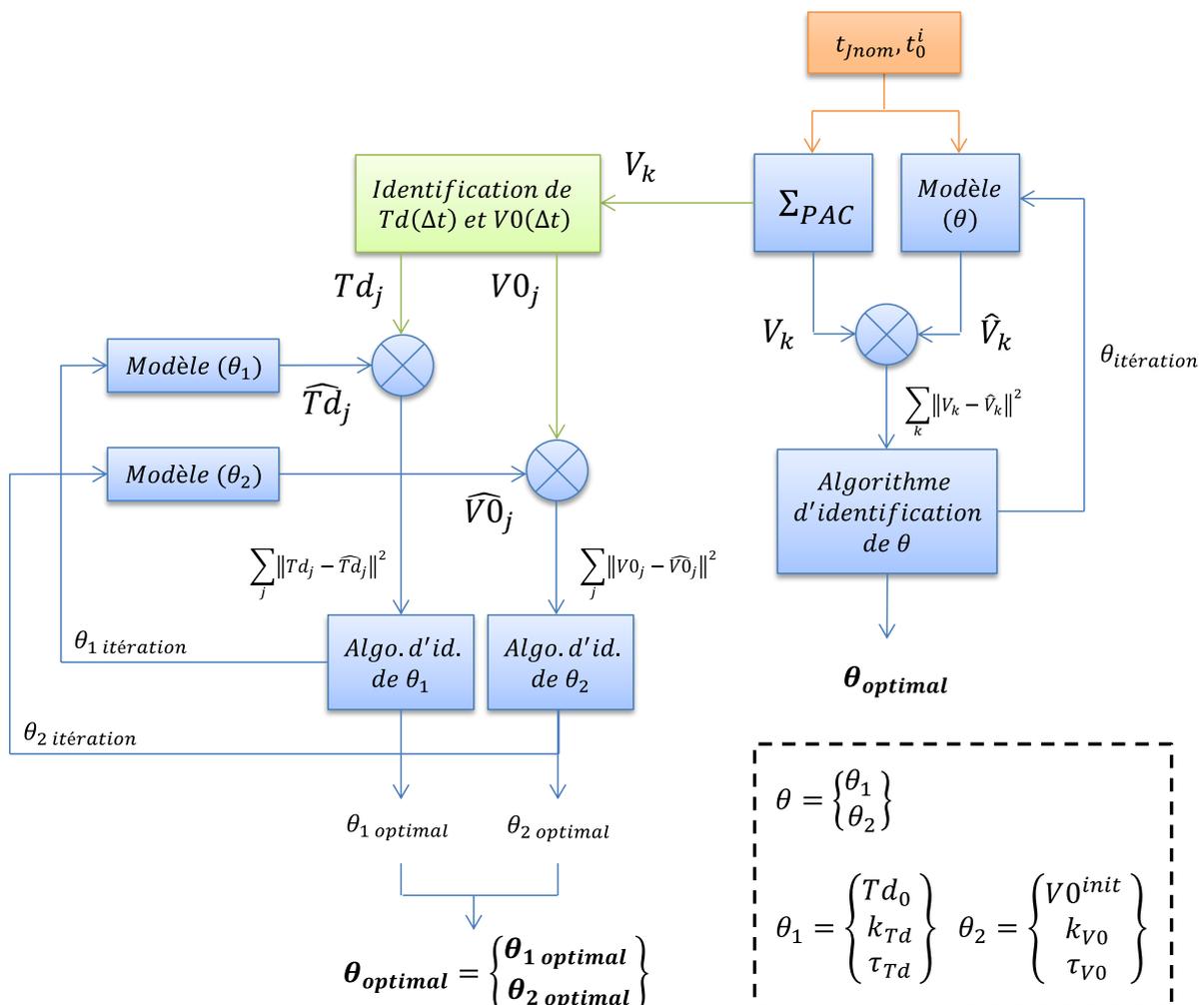


Figure II-22 – Schéma de principe des deux méthodes d'identification des paramètres

Le schéma présente sur la droite une formulation générique d'une méthode d'identification des paramètres d'un modèle par une recherche itérative d'un jeu de paramètres θ optimum pour la réduction d'un critère d'erreur (monocritère). Un ensemble d'excitations de même nature (un temps de cyclage à la densité de courant nominale – t – noté ici t_{nom} et des dates d'interruption du fonctionnement t_0^i) est appliqué sur le système réel et sur le modèle et les sorties V_k et \hat{V}_k correspondant respectivement aux mesures de tension et à leurs estimations par le modèle sont ensuite comparées pour constituer le critère d'erreur.

Cette partie droite du schéma correspond à l'identification paramétrique à l'aide du modèle de tension alors que la partie gauche présente la méthode alternative en passant par l'extraction des caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$.

Les résultats suivants présentant les résultats du modèle et sa confrontation avec les mesures de tension sont le fruit d'une identification paramétrique à partir du modèle de tension (partie droite du graphe) qui s'est montrée la plus performante pour minimiser l'écart entre la mesure et le modèle.

Ces paramètres sont donnés ici à titre de comparaison avec le tableau précédent (Tableau II-8) :

	C1 (1 A/cm ²)	C2 (1,5 A/cm ²)	C3 (1 A/cm ²)			C4 (1 A/cm ²)
			S1	S2	S3	
Td_0	-3,5 $\mu V/h$	-9,1 $\mu V/h$	-4 $\mu V/h$	-3,3 $\mu V/h$	-2,6 $\mu V/h$	-5,5 $\mu V/h$
k_{Td}	-2,2 $\mu V/h$	-1,4 $\mu V/h$	+0,15 $\mu V/h$	+0,05 $\mu V/h$	+0,06 $\mu V/h$	+0,47 $\mu V/h$
τ_{Td}	5,3 h	0,1 h	0,02 h	0,02 h	0,02 h	0,13 h
$V0^{\text{init}}$	0,694 V	0,724 V	0,698 V	0,695 V	0,697 V	0,764 V
k_{V0}	+1,6 mV	-0,5 mV	-1,1 mV	-1,5 mV	-1,9 mV	-2,7 mV
τ_{V0}	0,03 h	0,2 h	4,37 h	8,7 h	8,7 h	0,25 h

Tableau II-9 – Liste des paramètres obtenus par optimisation sur le modèle de tension (équation (II-3))

Les valeurs des paramètres diffèrent parfois largement (en particulier pour les valeurs des constantes de temps) de celles obtenues Tableau II-8 par la paramétrisation en passant par les caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$. Ceci étant les aspects les plus marquants de l'identification paramétrique précédente sont préservés et en particulier le signe des pentes logarithmiques k_{Td} et k_{V0} .

II.5.2. Confrontations modèle / mesure

Les résultats de la projection du modèle sont visibles sur les graphes ci-après pour les 4 campagnes. Le modèle montre un comportement assez intéressant en moyenne, avec une anticipation assez fidèle des dynamiques réversibles et irréversibles.

On rappelle que les paramètres utilisés sont ceux issus de l'identification paramétrique à partir des mesures de tension (Tableau II-9).

Ces résultats permettent de conforter en partie les approximations linéaires réalisées durant II.4.2 sur les tensions nominales à Δt fixé ainsi que les étapes de modélisation qui les ont suivies.

- Campagne C1 (stack 10 cellules & 130 cm² / @50°C ; 1,2bara / J_{nom} = 1 A/cm²) :

Certaines limites à ces approximations sont cependant visibles, notamment pour les résultats de la campagne C1 (Figure II-23) : la tension entre 2500 h et 5000 h ne montre pas un comportement fidèlement reproduit par le modèle. En effet, la dérive de « l'enveloppe » de tension durant cette période ne s'effectue pas de manière linéaire et on touche ici la limite principale apportée par les approximations linéaires évoquées précédemment.

Il est cependant intéressant de noter en ce qui concerne la campagne C1 que c'est précisément durant cette période qu'une des conditions opératoires avait été changée : le coefficient de surstœchiométrie côté H₂ était passé de 1,2 à 1,4 suite à une suspicion d'engorgement (côté H₂).

De manière contraire à ce qui était espéré, la déviation de la tension durant cette période a semblé au contraire s'aggraver de manière accélérée avant que la trajectoire ne s'infléchisse une fois que le coefficient de surstœchiométrie côté H₂ est revenu à sa valeur initiale de 1,2.

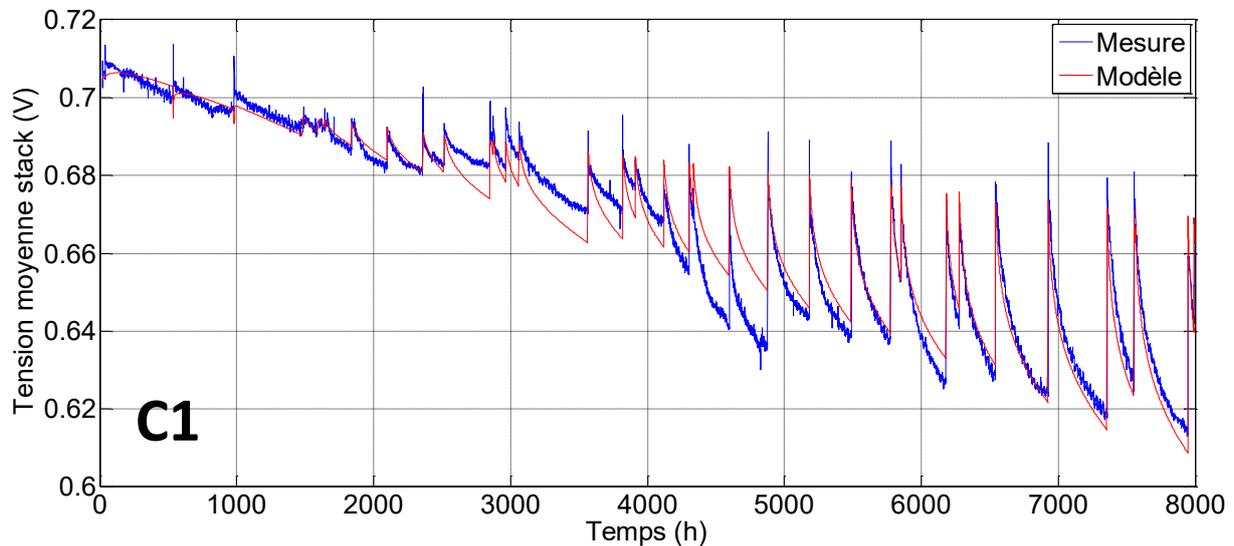


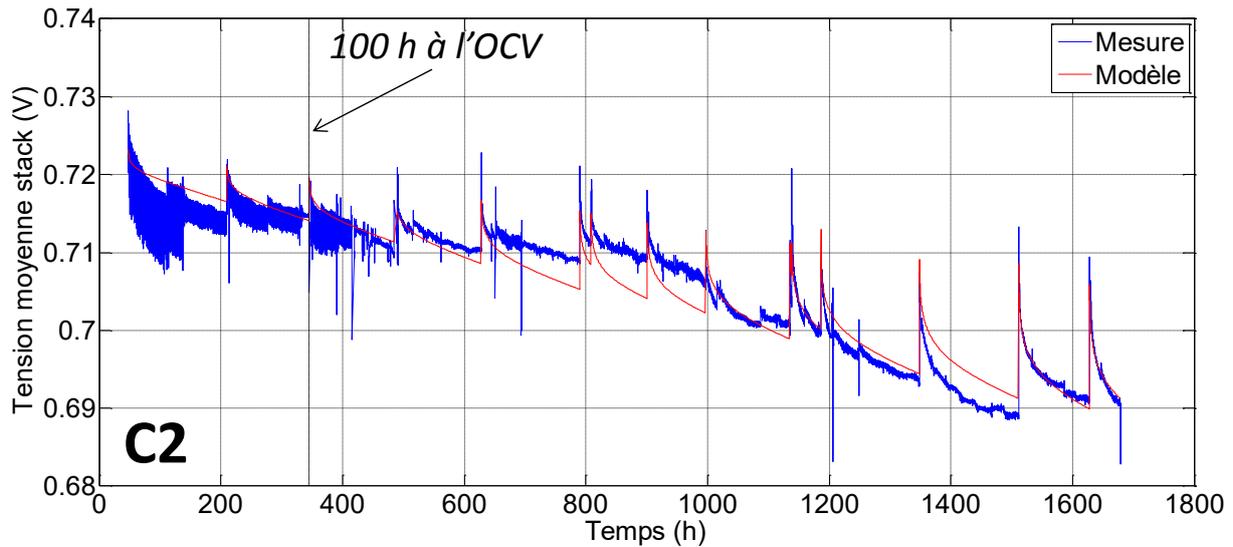
Figure II-23 – Tension moyenne stack pour la campagne C1 – Confrontation mesure (bleu) / modèle (rouge)

- Campagne C2 (stack 10 cellules & 130 cm² / @70°C ; 2bara / J_{nom} = 1,5 A/cm²) :

Les mêmes observations peuvent être portées sur les résultats de modélisation pour la campagne C2 (Figure II-24). La trajectoire de la tension et de la dérive de son enveloppe n'est pas vraiment linéaire mais on observe en moyenne un comportement assez fidèle du point de vue de la modélisation des dynamiques réversibles et irréversibles, notamment sur les deux dernières périodes. Les 48 premières heures de la campagne ne sont pas affichées sur le graphe car le stack fonctionnait à un courant de cyclage de 1 A/cm². Par ailleurs les oscillations de tension visibles sur les premières plages de fonctionnement sont dues à des instabilités du circuit de refroidissement corrigées par la suite.

Comme mentionné précédemment (II.2.3.2), une phase accidentelle de 100 h à l'OCV (aux pressions de process et température ambiante) est survenue au début de la campagne sur un arrêt à t = 345 h.

Il est intéressant de voir qu'aucun lien de cause à effet de premier ordre ne semble apparaître entre la date de l'incident et la dégradation des performances aux conditions nominales de fonctionnement.



- Campagne C3 (3 stacks 10 cellules & 400 cm² / @70°C ; 1,2bara / J_{nom} = 1 A/cm²) :

Les résultats pour les stacks S2 et S3 de la campagne C3 ne sont pas présentés pour garder plus de visibilité, les allures des tensions étant très proches de celles du stack S1. Les premières 95 h ne sont pas affichées parce qu'elles ont été réalisées à 2 bara (alors que la pression de process nominale utilisée par la suite est de 1,2 bara).

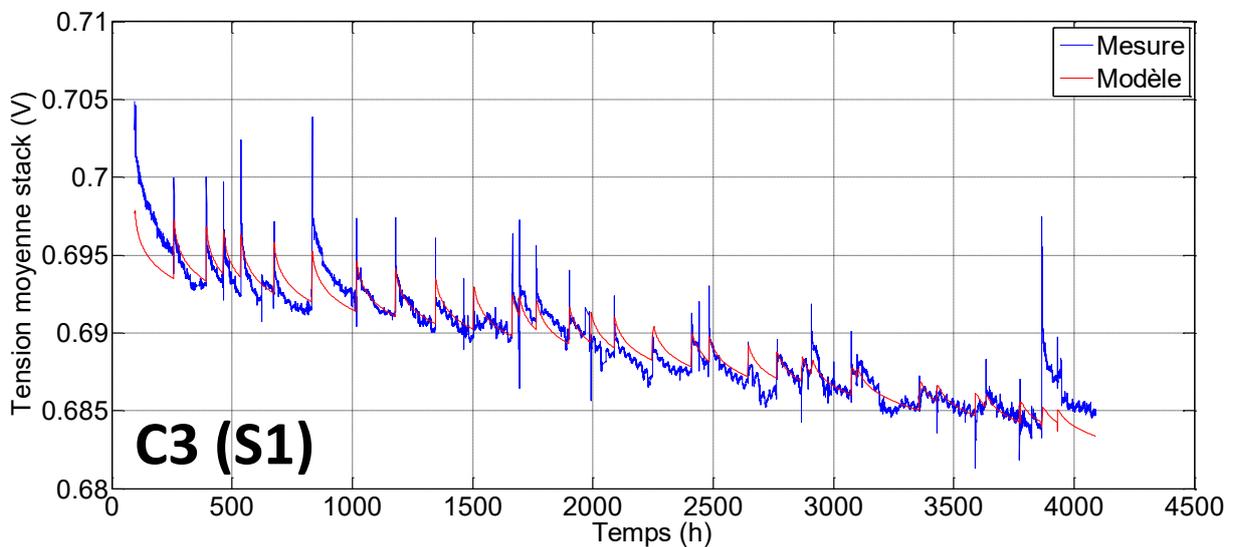


Figure II-25 - Tension moyenne stack pour la campagne C3 (S1) – Confrontation mesure (bleu) / modèle (rouge)

La projection du modèle présente ici des résultats moins précis que pour les précédentes campagnes, notamment parce que la tension mesurée présente un domaine de variation sur l'ensemble de l'endurance beaucoup plus réduit. Le domaine de variation de la tension consécutif au vieillissement est alors du même ordre de grandeur que le domaine de variation en tension qui résulte des fluctuations des paramètres opératoires (qui, même s'ils sont asservis, présentent de petites variations).

L'approche de modélisation devient ainsi moins précise et performante, notamment parce que la présence des pertes réversibles n'est pas observable de manière aussi forte et évidente que pour les campagnes C1 et C2.

- Campagne C4 (stack 100 cellules & 130 cm² / @70°C ; 2bara / J_{nom} = 1 A/cm²) :

Les résultats de la campagne C4 montrent des résultats prometteurs avec un suivi assez fidèle de la mesure par le modèle. A noter qu'ici l'effet du terme réversible, se répétant à l'identique sur toutes les périodes (cf. II.5.1, équation (II-7)), est prépondérant par rapport aux autres termes de l'équation globale de dégradation de la tension.

Les deux premières périodes de fonctionnement ne sont pas affichées ici car elles ont été conduites à 60 °C. Les trois périodes suivantes sont affichées bien qu'ayant été conduites dans des conditions de recirculation différentes des conditions majoritaires côté O₂ (cf. Tableau II-5). A cet égard, le modèle qui a été paramétré à partir d'une erreur ne prenant pas en compte ces premières périodes montre un comportement assez fidèle sur cette portion de la campagne.

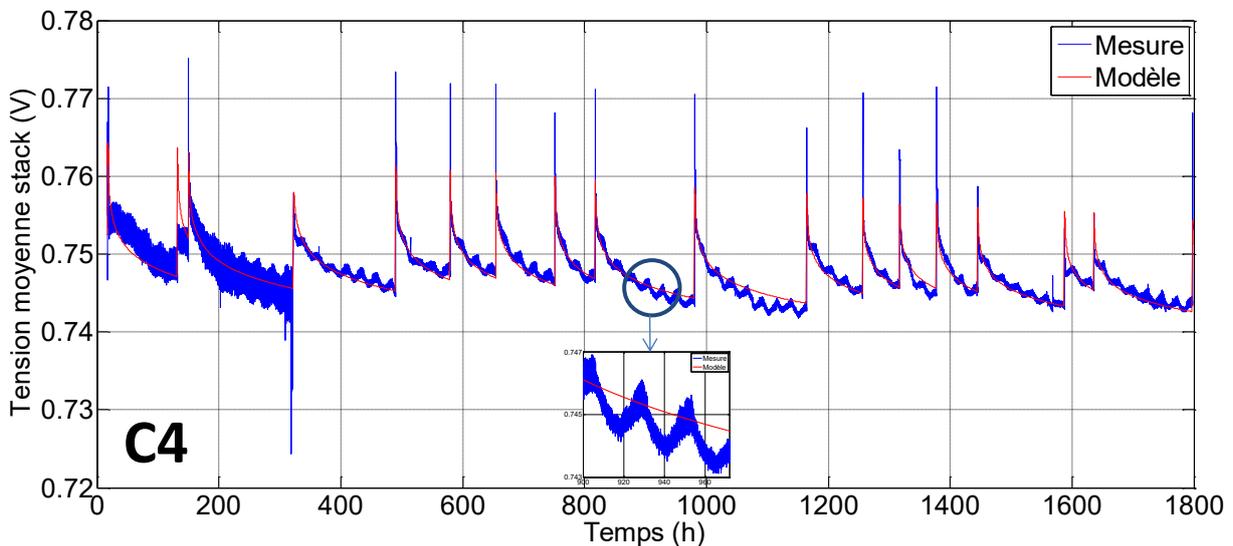


Figure II-26 - Tension moyenne stack pour la campagne C4 – Confrontation mesure (bleu) / modèle (rouge) – Zoom sur les oscillations de tension toutes les 24 h

Remarque : une oscillation de tension (amplitude de l'ordre de 1 – 2 mV) avec une période de 24 h est observable sur les quatre campagnes de manière plus ou moins notable. Après observation des différents paramètres opératoires il semble que cette oscillation ait été provoquée par une variation cyclique journalière de la pression d'entrée O₂ (de l'ordre de quelques mbar). Cette fluctuation aurait été en réalité à l'image de la variation de la température à l'extérieur où était stocké l'O₂ et qui en retour aurait amené une variation cyclique résiduelle dans la pression d'entrée du stack.

Les performances du modèle en termes de précision sont présentées Tableau II-10 pour les différentes campagnes. Pour plus de lisibilité, les valeurs d'erreurs pour les trois stacks de la campagne C3 sont données dans une seule colonne, la dispersion des résultats étant très faible sur l'ensemble des stacks. Les bons résultats en termes de précision moyenne (entre 1 et 4 mV d'erreur moyenne) ainsi que l'erreur maximale (entre 10 et 25 mV) doivent être ramenés au domaine de variation en tension durant la campagne qui est le véritable espace sur lequel la précision du modèle est intéressante. De ce point de vue, la précision moyenne du modèle par rapport au domaine de variation en tension est assez bonne et homogène pour les quatre campagnes avec des résultats < 5 %.

La dispersion est par contre plus importante quand on regarde les écarts maximaux pris par le modèle par rapport à la mesure avec des erreurs pouvant aller jusqu'à 57 % (13 mV) pour C3. Les performances du modèle semblent liées pour chacune des campagnes au domaine de variation de la tension et au temps absolu cumulé au courant nominal.

	C1	C2	C3 (S1, S2 et S3)	C4
Erreur moyenne (valeur absolue)	4 mV	2 mV	< 1 mV	< 1 mV
Erreur moyenne (% par rapport au domaine de variation en tension durant la campagne)	4 %	4,1 %	4,8 %	1,8 %
Erreur maximale (valeur absolue)	24 mV	19 mV	13 mV	15 mV
Erreur maximale (% par rapport au domaine de variation en tension durant la campagne)	24 %	41 %	57 %	47 %
Coefficient de détermination (R²)	0,953	0,931	0,902	0,916

Tableau II-10 – Erreurs moyennes et maximales du modèle par rapport aux mesures pour les quatre campagnes

Le coefficient de détermination qui exprime la part de la variance des mesures de tension expliquée par le modèle par rapport à la variance totale semble montrer en particulier une sensibilité au domaine de variation de la tension durant l'endurance (plus la tension a varié durant la campagne, meilleur est ce coefficient).

En particulier, la campagne C1 qui a duré le plus longtemps et où les performances ont diminué jusqu'à 15 % en dessous des performances en début de vie présente le meilleur coefficient de détermination alors que pour la campagne C3 où la dégradation de la tension a été la moins importante (entre 2,5 et 3 %), on a le coefficient de détermination le plus faible.

II.5.3. Limites / incohérences du modèle

De par sa construction, le modèle présente certaines limites qui sont liées tantôt aux hypothèses initiales sur les causes du vieillissement, tantôt aux particularités du fonctionnement en H₂/O₂ ou bien encore aux spécificités de la base de données (longueur des campagnes, structure des stacks...) :

- L'occurrence d'**autres types de cyclage** (Figure II-6) est en particulier négligée : l'impact du nombre d'arrêts/démarrages sur les paramètres du modèle n'est par exemple pas exprimé bien que l'alternance des phases de fonctionnement avec les phases de repos puisse potentiellement affecter l'ensemble des dynamiques de dégradation en changeant de manière irréversible la structure des AMEs.
- La **sensibilité de la tension à la densité de courant** de process n'est pas exprimée : la modélisation s'applique à un seul point fixe sans proposer de projections dans un domaine de fonctionnement plus élargi.

Une double problématique se présente (qui sera en partie développée au II.6) sur l'expression de la sensibilité de la tension à la densité de courant J :

- Sur le plan des performances : quel est l'instantané du comportement de la pile dans le plan V/J à t figé ? Quelle est la répartition des pertes (entre les pertes ohmiques, celles dues à la cinétique ou à la diffusion) dans le plan V/J ?
- Sur le plan de la dynamique des dégradations : dans quelle mesure le changement de point de fonctionnement affecte-t-il les paramètres du modèle et la nature des lois de dégradation ? Dans quelle mesure l'historique du changement des points de fonctionnement peut-il également influencer sur les différentes dynamiques de dégradation ?
- Un autre point limitant provient du **domaine de validité des approximations linéaires** sur lesquelles repose la construction des équations empiriques du modèle. On sait par exemple que certaines dérives de tension consécutives à des engorgements dramatiques des électrodes (H₂ ou O₂) peuvent survenir de manière assez abrupte et fortement non-linéaire. Si aucune de ces dérives n'a été à déplorer durant les campagnes de la base de données, il n'est pas dit qu'avec des temps d'endurances plus longs les évolutions de tensions n'auraient pas montré des allures de natures différentes.

De ce point de vue, et comme cela était à attendre de par le caractère empirique de l'approche déployée, le domaine de validité du modèle est fortement dépendant des données qui ont été utilisées et en particulier des temps de cyclage moyen par plages et des durées totales des campagnes.

II.5.4. Bilan et perspectives de l'approche de modélisation développée

Les précédentes pages ont mis en exergue l'analyse et la modélisation du comportement de la tension nominale d'une PàC lors d'un cyclage sur un profil de courant constant avec des interruptions consécutives aux arrêts/démarrages. La méthode employée pour construire le modèle finalement proposé (II.5.1) a été testée sur différents stacks (6 au total) ayant cyclé dans différentes campagnes (4) et avec différentes conditions opératoires nominales. Bien que le nombre de paramètres (6) soit relativement faible, il permet tout de même au modèle de suivre les mesures avec une fidélité plutôt intéressante en moyenne.

Le modèle peut également servir à établir des stratégies de long terme pour diminuer les pertes cumulées sur un horizon temporel donné en jouant sur les temps de fonctionnement. Le modèle nous donne une idée des tendances des dynamiques de pertes réversibles et irréversibles et par la même occasion l'opportunité d'utiliser cette connaissance pour, a priori, **planifier une utilisation optimale du stack pour limiter les pertes sur un horizon temporel donné**. En d'autres termes, il s'agirait d'augmenter la durée d'utilisation de la pile à un rendement suffisamment intéressant (moins de 10 à 15 % de pertes par rapport au début de vie) en intégrant l'impact des interruptions sur les pertes cumulées en opération.

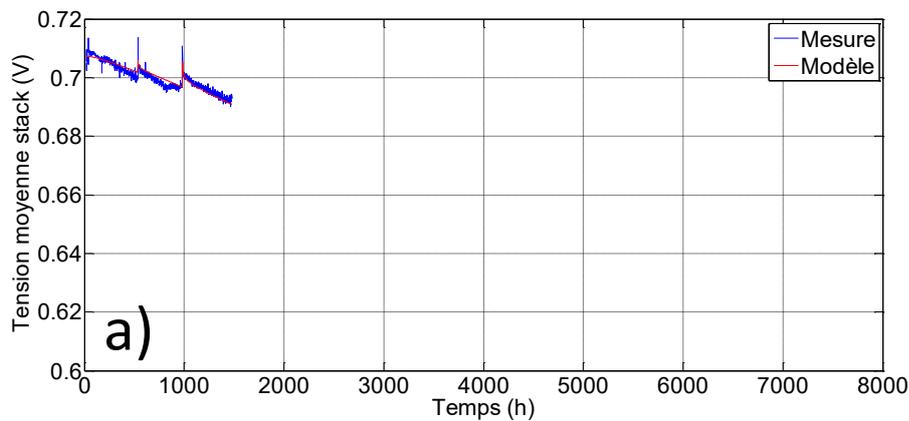
Dans certains cas (campagnes C1 et C2), limiter les temps de fonctionnement continu pourrait permettre en théorie de gagner des performances énergétiques non négligeables en inhibant les dynamiques réversibles. Cependant, le cumul des arrêts/démarrages consécutif à un raccourcissement des périodes de fonctionnement peut être dommageable en particulier pour le développement de la fuite interne, même si ce résultat reste à consolider (Figure II-14). Un compromis entre ces deux aspects sur le choix des temps de cyclage continu pourrait alors être la réponse optimale en termes de planification de l'utilisation de la pile et de durée de vie.

Pour ce qui est des campagnes C3 et C4, la surprise est venue du fait que les dynamiques réversibles n'allaient pas toujours dans le même sens de variation que celui observé pendant les campagnes C1 et C2 : ces campagnes ont montré que les tensions maximales après chaque interruption diminuaient plus

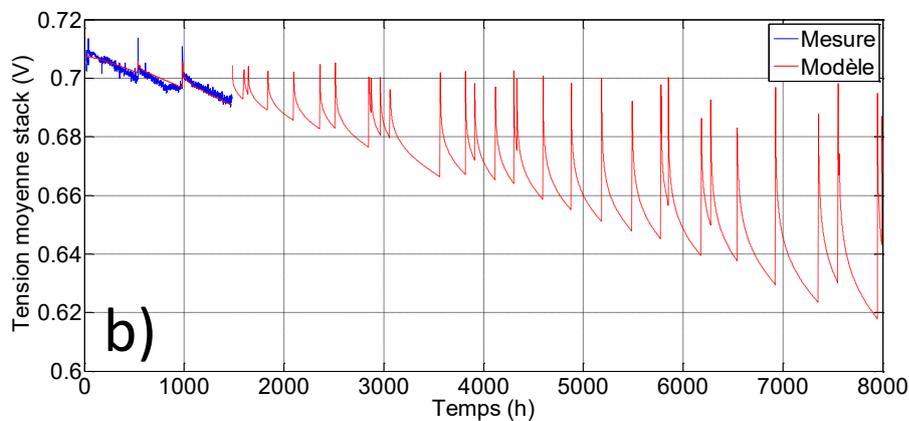
vite que les autres points de tension au cours du temps. Une autre stratégie de planification des temps de périodes de fonctionnement serait alors à prévoir dans ce cas avec peut-être des plages courtes à privilégier en début de vie et de plus en plus longues vers la fin de vie.

Différentes campagnes conduites dans des conditions de cyclage similaires mais présentant des variations des temps de plages de fonctionnement pourraient par ailleurs conforter l'ensemble de l'approche développée ici et notamment la fiabilité des régressions linéaires à Δt fixe.

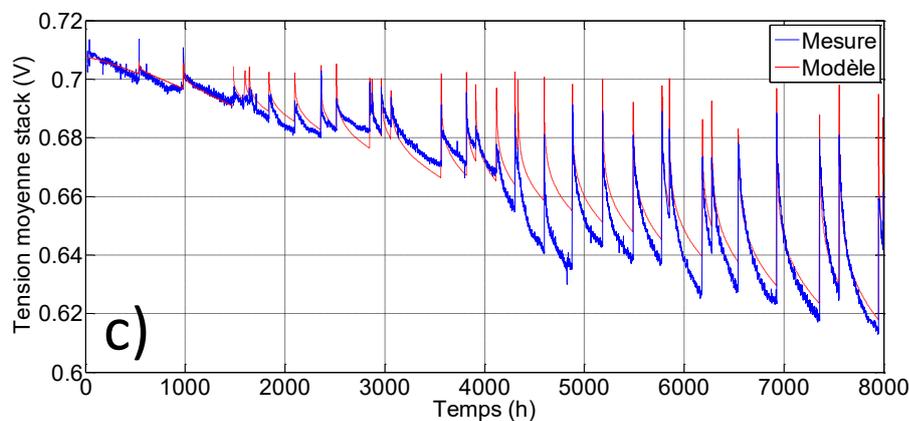
Une des perspectives intéressantes du modèle peut également venir de son utilisation dans un cadre lié au **pronostic** : le modèle est paramétré avec un nombre réduit de données (par exemple les premières plages de fonctionnement de la pile) et sa projection sur un horizon donné sert de pronostic sur la dégradation des futures performances de la pile.



a) Les caractéristiques $T_d(\Delta t)$ et $V_0(\Delta t)$ sont extraites pour les 3 premières plages de fonctionnement. Une identification de θ_1 et θ_2 est réalisée par optimisation. Le modèle et la mesure sont comparés.



b) La projection du modèle avec les jeux de paramètres θ_1 et θ_2 identifiés sur les 3 premières périodes est réalisée (courbe rouge avec tirets) avec comme paramètres d'entrée les futures dates d'arrêt / démarrage.



c) Les mesures réelles sont comparées à l'estimation donnée avec un apprentissage sur 3 plages de fonctionnement.

Figure II-27 – Exemple de projection des résultats du modèle avec une connaissance des 3 premières plages - Campagne C1

Une projection de ce type est réalisée en utilisant les données de la campagne C1 pour évaluer si une telle possibilité peut avoir du sens avec notre démarche sur la Figure II-27. Sur cette figure, seules les 3 premières plages de fonctionnement de la campagne C1 sont exploitées pour la constitution des caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$ et leurs paramétrisations et la projection du modèle sur le reste de la campagne est comparée aux données réelles de la campagne.

Les contraintes pour la constitution des caractéristiques sont assouplies en particulier en ce qui concerne le nombre de points minimal (2 au minimum) afin de s'adapter au nombre réduit de plages.

L'exemple proposé semble assez prometteur avec notamment une erreur moyenne sur la tension prédite inférieure à 6 mV, mais il convient de regarder en faisant varier la fenêtre d'apprentissage si le modèle conserve ce degré de précision. De même, il peut être intéressant de comparer les deux méthodes de paramétrisation du modèle dans ce contexte. En effet contrairement aux résultats présentés au II.5.2 la paramétrisation du modèle s'est faite ici par l'utilisation des chartes $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$, il est donc complémentaire de présenter les résultats obtenus par une paramétrisation à partir des mesures et du modèle de tension.

La Figure II-28 présente ainsi les résultats du modèle en termes d'erreurs sur les mesures de tension connues et sur la prédiction pour les deux méthodes de paramétrisation en faisant varier la fenêtre d'apprentissage (avec un minimum de 3 périodes soit 1480 h).

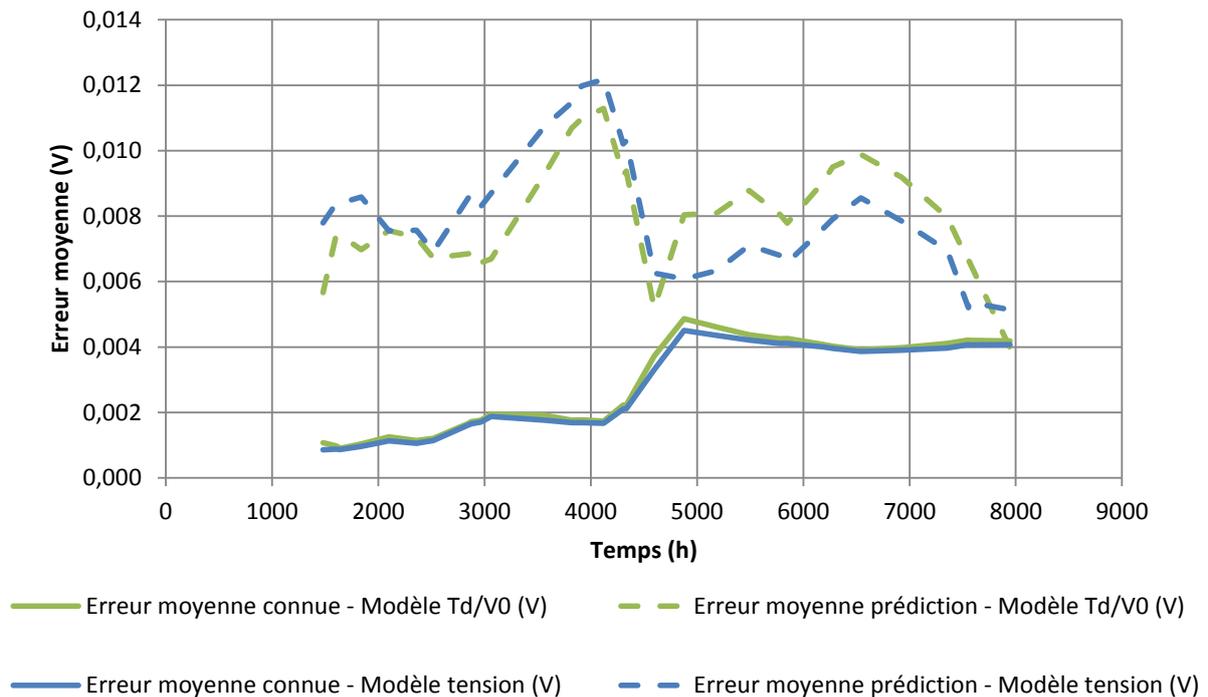


Figure II-28 - Erreurs moyennes sur les données connues (lignes continues) et sur la prédiction (tirets) pour les deux paramétrisations (avec les modèles Td/V0 – en vert – et avec le modèle de tension – en bleu) – Campagne C1

Il est intéressant de voir que l'évolution de l'erreur sur la prédiction (tracés avec les tirets sur le graphe) n'est pas monotone et ne diminue pas mécaniquement avec la fenêtre d'apprentissage. En particulier, l'erreur est assez basse sur la première estimation (au bout de 1480 h) et augmente jusqu'à un pic à 4000 h avant de chuter et d'atteindre un minimum localement à 4600 h, d'augmenter de nouveau puis de se résorber progressivement à partir de 6540 h. Cette trajectoire tortueuse peut s'expliquer par l'évolution de l'enveloppe de tension durant la campagne qui ne dévie pas de manière

strictement linéaire et qui entraîne donc en particulier entre 2000 h et 5000 h une déviation de l'estimation des performances assez forte.

Par ailleurs, les deux approches de paramétrisation montrent des résultats assez proches en termes d'erreur avec de manière intéressante un avantage pour l'approche $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$ en ce qui concerne les premières prédictions (cf. Figure II-27) alors que l'approche de paramétrisation à partir du modèle de tension montre de meilleurs résultats passé 5000 h.

L'erreur sur les données connues donne l'avantage à la paramétrisation avec l'utilisation du modèle de tension (ce qui était à prévoir étant donné que la fonction objectif de l'optimisation dédiée a pour but de réduire l'erreur sur la tension) mais les résultats restent tout de même très proches (moins de 0,5 mV d'écart d'erreur moyenne entre les deux paramétrisations). Ces résultats, bien que développés de manière partielle ici, confirment les potentialités d'utilisation du modèle dans un cadre lié au pronostic.

II.6. Etude des déviations dans le plan V/J : utilisation de signatures de dégradation théoriques pour identifier la nature physique du vieillissement (campagne C1)

Après avoir développé dans les paragraphes précédents une approche empirique de modélisation des dégradations des performances en tension sur un point de fonctionnement nominal en fonction du temps, cette partie se propose de se pencher sur l'évolution des phases de caractérisation de l'état de santé au cours du vieillissement afin de s'intéresser aux causes physiques responsables des dégradations de la tension.

Comme précisé au II.2.4.2, les phases de caractérisations échelonnées le long des campagnes d'endurance sont principalement des mesures de courbes de polarisation (notées CPL) permettant de caractériser les performances quasi-statiques des stacks à différents instants des campagnes d'endurance. Contrairement aux autres campagnes, C1 est la seule à disposer de CPLs mesurées d'une part à la fin de la période de rodage et d'autre part consécutivement à un arrêt (et donc sans déviation de la tension liée aux dynamiques réversibles) suivant la fin de l'endurance. De ce point de vue, on peut faire l'hypothèse dans le cas de C1 que les déviations observées entre les deux courbes de polarisation (entre le début de vie – BOL – et la fin de vie – EOL) sont des déviations qui n'intègrent que les dynamiques irréversibles de dégradation des performances.

L'analyse de l'évolution de ces courbes de polarisation sera réalisée en s'aidant d'un modèle quasi-statique afin d'interpréter certaines déviations des tensions dans le plan V/J (J étant la densité de courant) en s'inspirant notamment des travaux de [PER-12] et de [BEZ-15]. Des mesures complémentaires issues de spectroscopies d'impédance ou bien de voltammétries cycliques viendront ensuite enrichir l'analyse du vieillissement du stack et de ses cellules.

II.6.1. Allure des dérivées des courbes de polarisation entre début et fin de vie

Les courbes exposées Figure II-29 ont été réalisées aux conditions nominales de la campagne C1 : les pressions d'entrées O_2 et H_2 sont à 1,2 bara, la température à 50 °C et les coefficients de stœchiométrie respectivement à 1,2 et 1,4 pour l' H_2 et l' O_2 .

Les courbes de polarisation en début et en fin de vie $V_{BOL}(J)$ et $V_{EOL}(J)$ sont présentées avec également leurs différences $\Delta V(J) = V_{BOL}(J) - V_{EOL}(J)$ à l'échelle des 10 cellules et pour la valeur moyenne du stack. Le point à 1 A/cm² en particulier correspond à celui dont l'évolution a été scrutée de manière exhaustive pour le stack durant les paragraphes précédents.

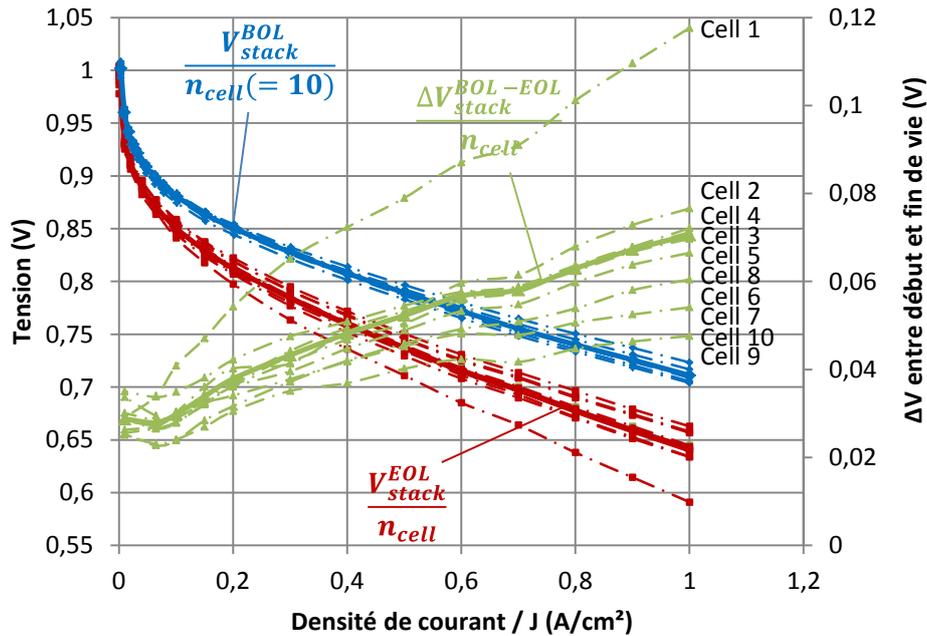


Figure II-29 – Comparaison de $V_{BOL}(J)$ (courbes bleues) et de $V_{EOL}(J)$ (courbes rouges) pour les 10 cellules (tirets et points) et pour la moyenne du stack (lignes continues) – Déviations de tensions ΔV en vert

A l'échelle des cellules du stack, les performances en début de vie étaient assez homogènes avec un écart-type de 5,5 mV à 1 A/cm² alors qu'en fin de vie l'écart-type atteint 20 mV. Les performances se sont dégradées de 7 à 17 % entre le début et la fin de vie pour les 10 cellules sur ce point-là (1 A/cm²) avec en particulier un maximum de dégradation de 17 % pour la cellule 1 placée au plus loin des entrées/sorties du stack.

On peut observer ici que les déviations $\Delta V(J)$ présentent des allures affines assez nettes et peuvent être séparées en une part indépendante de la densité de courant (notée c) et une part linéaire avec la densité de courant (dont la pente est notée r) comme exprimé ci-dessous :

$$\Delta V(J) = c + r * J \quad (\text{II-9})$$

La variation des paramètres c et r identifiés par régressions linéaires à partir des déviations $\Delta V(J)$ en fonction de la position des cellules dans le stack est présentée Figure II-30 :

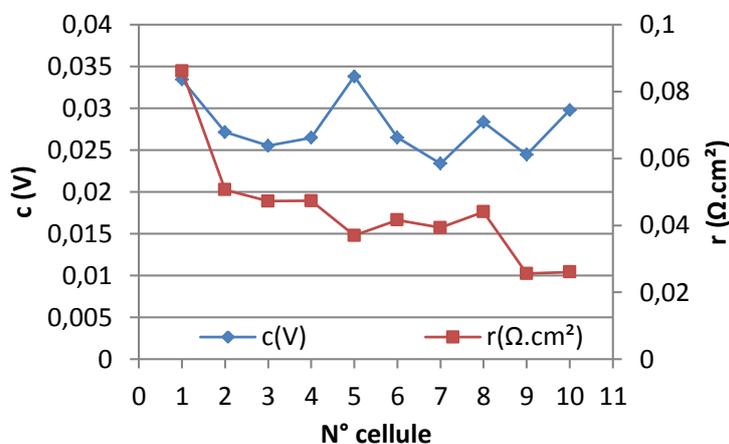


Figure II-30 - Allure des paramètres r et c en fonction de la position de la cellule dans le stack

Un effet de la position sur l'évolution du paramètre r semble se dégager du graphe avec une augmentation de r quand on s'éloigne des entrées et sorties H_2 et O_2 . Il est plus délicat de se prononcer sur un éventuel impact de la position sur le paramètre c .

A noter que le graphe nous donne directement une première idée de la manière dont se répartie la déviation des performances à 1 A/cm^2 entre la part linéaire et la part constante avec la densité de courant puisque la perte équivalente en V correspond à la valeur de r : de ce point de vue, on peut voir que la partie $r \cdot J$ est au moins égale (cellule 10) ou supérieure à la partie c sur l'ensemble des déviations des 10 cellules sur l'ensemble de la campagne.

Déviations de la résistance ohmique moyenne du stack entre début et fin de vie

De manière concomitante avec les derniers relevés quasi-statiques effectués pour le tracé de la courbe de polarisation et par le biais d'une mesure de spectroscopie d'impédance, la résistance ohmique du stack R_{ohm} (intersection du tracé de Nyquist à haute fréquence avec l'axe des réels) a été mesurée en fin de vie. En outre, on dispose d'une valeur standard pour une cellule saine (même AME) dans les mêmes conditions opératoires.

En faisant l'hypothèse que les écarts sont négligeables entre des cellules saines constituées des mêmes AMEs, on peut estimer l'évolution moyenne de R_{ohm} exclusivement entre le début et la fin de vie.

R_{ohm} moyen @ EOL ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) [mesuré]	R_{ohm} cellule saine « BOL » ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) [estimé]	Augmentation relative
0,0949	0,0814	+16,5%

Tableau II-11 - Estimation de la déviation du R_{ohm} moyen entre début et fin de vie

II.6.2. Description du modèle quasi-statique utilisé pour l'analyse des $V(J)$

La tension de la pile en fonctionnement peut se décomposer en plusieurs termes illustrant la tension théorique et les pertes de différentes natures (cinétiques, ohmiques, diffusives) qui vont se soustraire quand la pile va débiter un courant (nous raisonnerons ici avec la densité de courant J) :

$$V_{mod}(J) = E_{réversible} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{ohm} \quad [V] \quad (II-10)$$

La tension $E_{réversible}$, correspondant à la tension théorique à vide, est calculée classiquement à partir de grandeurs thermodynamiques standards (variation d'enthalpie libre standard à la température considérée) et du terme de Nernst (fonction de la température et des pressions partielles d' H_2 et O_2). Les différentes pertes s'expriment en fonction de la densité de courant débitée selon :

$$\eta_{act}(J) = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{J(+J_n)}{p_{SEA} \cdot J_0} \right) \quad (II-11)$$

$$\eta_{diff}(J) = \frac{R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \cdot \left| \ln \left(1 - \frac{J(+J_n)}{J_{lim}} \right) \right| \quad (II-12)$$

$$\eta_{ohm}(J) = R_{ohm} \cdot (J(+J_n)) \quad (II-13)$$

Certains des paramètres présents dans ces équations sont des constantes (R, F, n) ou bien des conditions opératoires (T). D'autres sont intrinsèques à la constitution de l'AME et varient également avec les conditions opératoires. Ils peuvent être directement mesurables par ailleurs (R_{ohm} : extractible par une spectroscopie d'impédance ciblée aux hautes fréquences) ou pas (J₀, β...).

Une liste exhaustive de ces paramètres est donnée dans le Tableau II-12. Des informations additionnelles et plus complètes sur la modélisation des différentes pertes et sur le développement du modèle peuvent être trouvées dans les travaux de thèse de [FON-05], [RAL-11], et [LAB-16].

Malgré les performances de ce modèle quasi-statique en termes de fitting et d'erreur, une des difficultés récurrentes rencontrées consiste en l'extraction d'un jeu unique de paramètres à partir des mesures de polarisation. Il existe souvent une multiplicité de solutions et il est délicat d'en élire une parmi d'autres.

L'adjonction de phases de caractérisations supplémentaires de différentes natures (spectroscopies d'impédance, voltammétries cycliques...) peut par ailleurs permettre de limiter l'espace des solutions du problème d'optimisation lié à la paramétrisation du modèle et de renforcer la cohérence et le sens physique des résultats obtenus (comme développé dans [RAL-11], [MOR-13] et [LAB-16]).

Symbole	Paramètre	Unité
R (8,314)	Constante universelle des gaz parfaits	J/K/mol
F (96485)	Constante de Faraday	C/mol
n (2)	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction	-
T	Température	K
α (0,5)	Coefficient de transfert généralisé de la réaction	-
J _n	Densité de courant de crossover (image de la fuite interne du compartiment H ₂ vers le compartiment O ₂)	A/cm ²
J ₀	Densité de courant d'échange	A/cm ²
p _{SEA}	Fraction de surface active disponible par rapport à la surface active initiale : (p _{SEA} (BOL) = 1)	-
β	Coefficient de diffusion	-
J _{lim}	Densité de courant limite de diffusion	A/cm ²
R _{ohm}	Résistance ohmique : somme de la résistance de membrane, des résistances de contact et des électrodes	Ω.cm ²

Tableau II-12 – Liste des paramètres du modèle quasi-statique

II.6.3. Modélisation des variations des pertes $\Delta\eta(J)$

La paramétrisation du modèle pour les courbes de polarisation mesurées en début et en fin de vie étant délicate à effectuer pour les raisons détaillées auparavant, il peut être intéressant de se pencher sur l'expression théorique de la différence entre deux courbes de polarisation mesurées entre deux temps (ici entre début et fin de vie) :

$$\Delta V_{mod}^{BOL-EOL}(J) = V_{mod}^{EOL}(J) - V_{mod}^{BOL}(J) \quad (II-14)$$

$$\Delta V_{mod}^{BOL-EOL}(J) = \Delta \eta_{act}^{EOL-BOL} + \Delta \eta_{diff}^{EOL-BOL} + \Delta \eta_{ohm}^{EOL-BOL} \quad (II-15)$$

L'équation (II-15) découle de la soustraction des modèles de tension aux deux dates considérées (EOL et BOL) en faisant d'ores et déjà une hypothèse sur le caractère invariant avec le temps de la tension $E_{réversible}$. L'expression du terme $\Delta V_{mod}^{BOL-EOL}(J)$ devient alors la somme des déviations respectives des pertes liées aux phénomènes d'activation, de diffusion et ohmiques entre début et fin de vie.

Plusieurs autres hypothèses sont faites sur la variation avec le temps des paramètres du modèle quasi-statique :

- Sur les pertes d'activation η_{act} : on fait l'hypothèse que les seuls paramètres susceptibles de varier avec le temps sont la surface active (SEA) et la densité de courant de crossover J_n . Cette hypothèse est également assumée dans [BEZ-16] et [KUN-08(1)]. Le paramètre J_0 est considéré invariant pour chacune des cellules considérées (propriété intrinsèque du catalyseur et de la surface active disponible en début de vie).
- Sur la densité de courant de crossover J_n : bien que ce paramètre ait augmenté durant la campagne de manière notable pour certaines cellules (jusqu'à plus de 8 mA/cm² pour la cellule n°6 d'après les mesures de voltammétries cycliques effectuées à 25°C ; 1 bara), on considère que son impact sur la tension est négligeable sur l'ensemble de la plage de fonctionnement en densité de courant. Conséquemment, l'impact de sa variation entre le début et la fin de vie est donc négligé sur le calcul de l'évolution des pertes d'activation.

En intégrant ces assumptions à notre raisonnement, il est possible d'effectuer certaines simplifications en soustrayant les expressions des différentes pertes entre BOL et EOL et de définir l'expression de signatures de dégradation théoriques :

$$\Delta \eta_{act}^{EOL-BOL} = \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln \left(\frac{1}{p_{SEA}^{EOL}} \right) \quad (II-16)$$

$$\Delta \eta_{diff}^{EOL-BOL} = \frac{R * T}{n * F} * \left[\frac{1}{\beta^{EOL}} * \ln \left(\frac{J_{lim}^{EOL}}{J_{lim}^{EOL} - J} \right) - \frac{1}{\beta^{BOL}} * \ln \left(\frac{J_{lim}^{BOL}}{J_{lim}^{BOL} - J} \right) \right] \quad (II-17)$$

$$\Delta \eta_{ohm}^{EOL-BOL} = (R_{ohm}^{EOL} - R_{ohm}^{BOL}) * J \quad (II-18)$$

Les équations présentées ci-dessus montrent ces simplifications, surtout dans le cas de $\Delta \eta_{act}$ (où, de manière intéressante, le terme est constant avec la densité de courant) et de $\Delta \eta_{ohm}$ alors qu'on est sur une expression un peu plus complexe dans le cas de $\Delta \eta_{diff}$.

Les valeurs des paramètres en début et fin de vie ne sont pas plus facilement identifiables avec ces expressions qu'avec celles du modèle quasi-statique, en revanche une grille d'analyse des déviations dans le plan V/J peut être définie sur la base de ces équations.

Grace à cette grille résumée Tableau II-13, une analyse de la déviation globale $\Delta V(J)$ peut être développée.

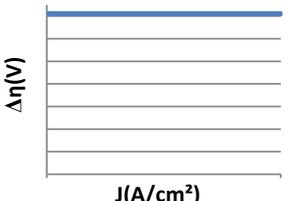
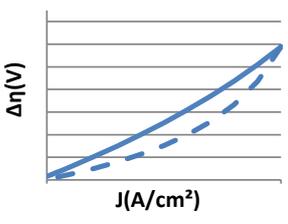
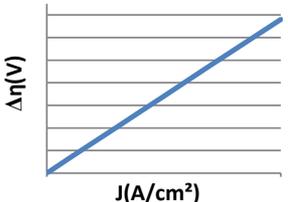
Sens de la variation	Signature dans le plan V/J	Cause
$\Delta\eta_{act} > 0$		<p>Perte de surface active : on pourrait remonter à la proportion de surface active restante par rapport à la surface active au début de la campagne (paramètre p_{SEA}) grâce à l'équation (II-16).</p> <p>Signature constante avec J.</p>
$\Delta\eta_{diff} > 0$		<p>Dégradation des conditions de transport des espèces dans les couches diffusives (AL et GDL), perte d'hydrophobicité.</p> <p>Signature de type logarithmique (graphe avec tirets) ou bien pseudo-linéaire (ligne continue) en fonction des valeurs des paramètres en début de vie et de leurs variations.</p>
$\Delta\eta_{ohm} > 0$		<p>Dégradation de la conductivité protonique de la membrane et/ou augmentation des résistances interfaciales entre les différentes couches de l'AME.</p> <p>Signature linéaire avec J.</p>

Tableau II-13 – Signatures d'évolution des pertes dans le plan V(J) (graphes de principe)

II.6.4. Séparation des différentes variations des pertes en exploitant les signatures de dégradations théoriques

En considérant les parties précédentes (II.6.1, II.6.2 et II.6.3), quelques propositions peuvent être formulées en ce qui concerne les racines physiques des dégradations des performances du stack durant la campagne :

- La partie constante de la déviation en tension $\Delta V(J)$ avec J (paramètre c de l'équation (II-9)) peut être identifiée comme une augmentation de $\Delta\eta_{act}$ et serait donc directement corrélée à une diminution de 50 % à 60 % de la surface active initiale en moyenne des cellules du stack.
- La partie linéaire de la déviation avec J (paramètre r de l'équation (II-9)) serait pour sa part la conséquence croisée d'une détérioration de la résistance ohmique (conductivité ionique et/ou dégradation des contacts entre couches de l'AME) et des couches diffusives dans leurs fonctions de transport des espèces. En effet, l'augmentation des pertes par diffusion peut prendre une allure quasi-linéaire si les densités de courant considérées sont suffisamment éloignées de la densité de courant limite de diffusion J_{lim} .
- A l'échelle des 10 cellules, la perte de surface active ne serait donc a priori pas dépendante de la position à l'intérieur du stack (cf. paramètre c Figure II-30). En revanche, la dégradation de la résistance ohmique et/ou des phénomènes de diffusion (cf. paramètre r sur la même figure) semblerait corrélée à la position de la cellule dans le stack (r grandit avec la distance des cellules par rapport aux entrées/sorties des gaz actifs).

Comme $\Delta\eta_{act}$ est assimilé à la part de la déviation en tension entre les deux courbes $V(J)$ constante avec la densité de courant et grâce à l'estimation de l'augmentation du R_{ohm} du stack, on peut par déduction estimer la part complémentaire d'augmentation des pertes par diffusion dans la déviation globale. De cette manière, une estimation de la décomposition de $\Delta V(J)$ mesurée en ses trois composantes peut dès lors être proposée (Figure II-31).

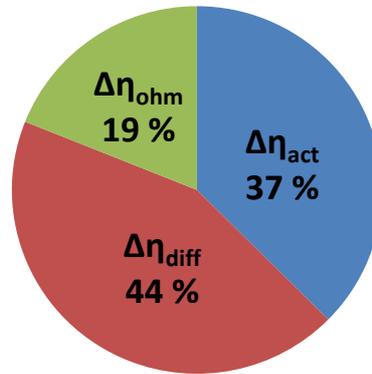


Figure II-31 - Parts des évolutions des différentes pertes sur la déviation globale en tension à $J = 1 \text{ A/cm}^2$

La part de l'accroissement des pertes par diffusion est la part la plus importante et suggérerait une dégradation globale des conditions de transport de l' O_2 dans les couches diffusives (AL et GDL). Cette dégradation des conditions de transport de l' O_2 des canaux jusqu'aux sites actifs pourrait s'expliquer par une perte d'hydrophobicité des matériaux (consécutives à une oxydation des fibres de carbone dans la GDL comme souligné dans [BOR-07] et rappelé dans le chapitre I par exemple). La capacité à évacuer l'eau liquide en opération aurait donc diminué accroissant les pertes associées à la diffusion de l' O_2 jusqu'aux sites actifs. Les conditions opératoires (faibles pressions – 1,2 bara – et température – 50 °C) vont dans le sens d'un scénario s'opposant à des conditions favorables de diffusion des espèces en fonctionnement et donc favorable à une dégradation des conditions de transport des espèces au cours du temps ici de manière irréversible.

Il n'a malheureusement pas été possible d'accéder à la valeur du R_{ohm} pour les 10 cellules du stack afin de séparer à cette échelle la part linéaire de $\Delta V(J)$ entre les contributions $\Delta\eta_{ohm}$ et $\Delta\eta_{diff}$. Les indices allant dans un sens d'un engorgement progressif du stack (augmentation du paramètre r avec la distance des entrées/sorties des gaz en particulier) ne peuvent donc pas être corroborés ou invalidés par une estimation de $\Delta\eta_{diff}$ à l'échelle des 10 cellules.

Utilisation de mesures complémentaires de SEA par voltammétrie cyclique en fin de vie

De manière à comparer les estimations de pertes de surface active (que l'on a pu faire à partir de l'identification de $\Delta\eta_{act}$) à l'échelle des 10 cellules du stack, des mesures voltamétriques réalisées en fin de vie sur le stack pour chacune des cellules peuvent être utilisées.

Ces mesures ont été effectuées à 30 °C sous H_2/N_2 (débits respectivement de 15 / 7,5 L/min correspondant aux débits minimum du banc sur lequel ont été réalisées ces voltammétries) en humidifiant les gaz (humidités relatives de 80 % / 80 %) et à pression atmosphérique. La vitesse de balayage en tension a été par ailleurs fixée à 4 mV/s.

Le calcul de la surface active se fait à partir de l'intégration des premiers pics de courant correspondant à la désorption des protons sur le début du balayage en tension ($V_{PAC} < 400$ mV) comme décrit dans [WAS-10]. Nous ne disposons en revanche pas de mesures de SEA pour les cellules du stack en début de vie afin d'effectuer une comparaison directe de la perte de SEA cellule par cellule. Afin d'estimer ce paramètre, et en faisant l'hypothèse que la SEA était relativement uniforme en début de vie à l'échelle des 10 cellules du stack, on utilise une mesure effectuée sur un AME sain d'un autre stack (de même composition que ceux du stack ayant fait la campagne et caractérisé dans les mêmes conditions). La valeur de SEA en début de vie est ainsi estimée à 650 cm²Pt/cm²MEA.

Une deuxième estimation de la perte de SEA peut alors être proposée à l'échelle des 10 cellules du stack pour la comparer à celle découlant de l'identification de $\Delta\eta_{act}$ (Figure II-32). A noter que pour les cellules n°2 et n°6, l'évaluation de la SEA à partir des tracés de voltammétrie cyclique n'a pas été possible à cause des tracés perturbés par un niveau trop élevé de crossover.

Les deux estimations donnent des résultats présentant des écarts non négligeables sur l'ensemble des 10 cellules, en particulier pour les cellules n°5 et n°1 où les deux estimations présentent un écart de plus de 25 % (même si pour ce qui est des cellules n°4, 7 ou 8 on est sur des écarts beaucoup plus acceptables). Bien que ces écarts soient importants, ce résultat est intéressant car il permet de mettre en regard deux méthodes d'estimation de la perte de surface active différentes dans leurs hypothèses et dans leurs caractérisations (performances sous gaz actifs et mesure en configuration voltammétrique).

L'estimation de la perte de SEA par les tracés des voltammétries cycliques est bien sûr la plus fiable parce que les mesures de courants de désorptions des protons sont directement une image des sites de Pt disponibles, alors que l'estimation à partir des courbes de polarisation présente plus d'avantages pratiques (elle se fait simplement à partir d'une soustraction de courbes de polarisation) mais une fiabilité moins importante.

% de la SEA en fin de vie (par rapport à la SEA en début de vie)

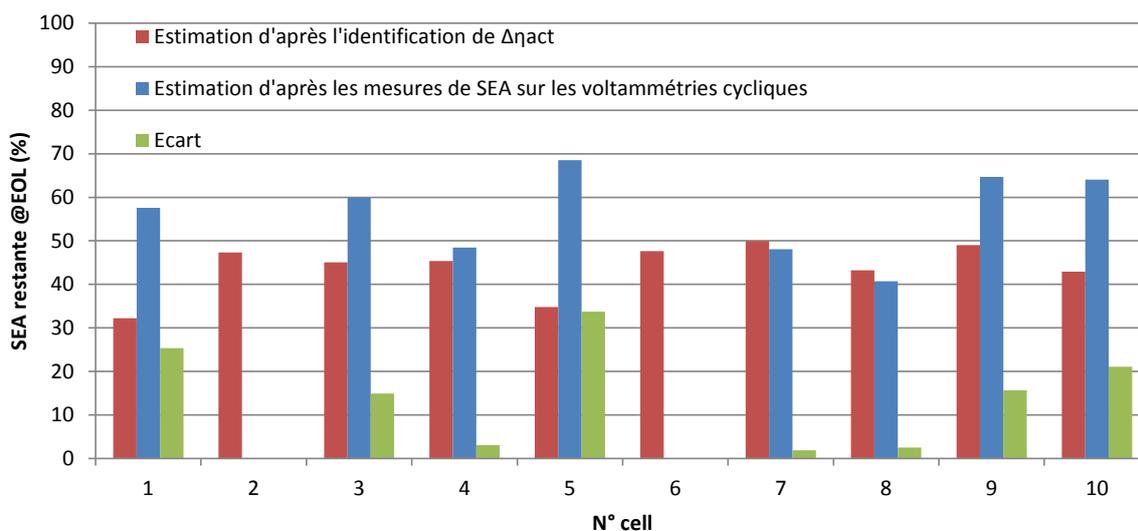


Figure II-32 - Estimation de la SEA restante en fin de vie par rapport à la SEA initiale. Comparaison des deux méthodes d'estimation : à partir des tracés de polarisation (barres rouges) et à partir des voltammétries cycliques (barres bleues)

II.6.5. Déviations des courbes de polarisation pour les campagnes C2 et C3

De manière un peu séparée des autres paragraphes, cette partie va s'intéresser aux déviations des CPLs réalisées durant les campagnes C2 et C3 (à noter qu'il a été impossible de le faire sur la campagne C4, les CPLs ayant été réalisées durant la campagne dans des conditions opératoires différentes).

Bien qu'ayant été tracées pour la plupart d'entre elles juste après une période de fonctionnement (le premier point de la courbe de polarisation mesurée par paliers de courant décroissants correspond aux dernières mesures de tension sur la plage à 1 A/cm² – dans le cas de C3 – ou 1,5 A/cm² – dans le cas de C2) et cumulant de ce fait de manière mélangée et inégale des pertes réversibles et irréversibles, l'étude de ces CPLs peut apporter certains éléments de réflexion en particulier sur la nature de la déviation dans le plan V(J) : la déviation est-elle du même type que pour C1 ? Retrouve-t-on des signatures claires ?

Le but recherché n'est pas comme pour C1 de retrouver les racines physiques des dégradations des performances, mais de donner à voir et de commenter les déviations des performances dans le plan V(J) toutes pertes confondues (réversibles et irréversibles) pour deux campagnes différentes.

- Campagne C2 (courbes de polarisation tracées de t = 212 h à t = 1528 h) :

L'étude des déviations des CPLs se fera ici avec comme référence non pas la CPL mesurée à t = 28 h (première courbe de la campagne) mais avec la CPL mesurée à t = 212 h (troisième courbe). La raison de ce décalage provient de la plage de densité de courant sur laquelle sont mesurées les tensions : à partir de la troisième courbe de polarisation, la plage est élargie à des courants mesurés jusqu'à 1,5 A/cm² alors que les CPL1 et CPL2 ne couvrent aucun point au-dessus de 1 A/cm².

En outre, les déviations mesurées entre CPL1 et CPL3 n'excèdent pas 2 mV sur les points communs aux deux courbes (de 0,1 A/cm² à 1 A/cm²), le choix de CPL3 comme CPL de référence n'est donc pas illégitime.

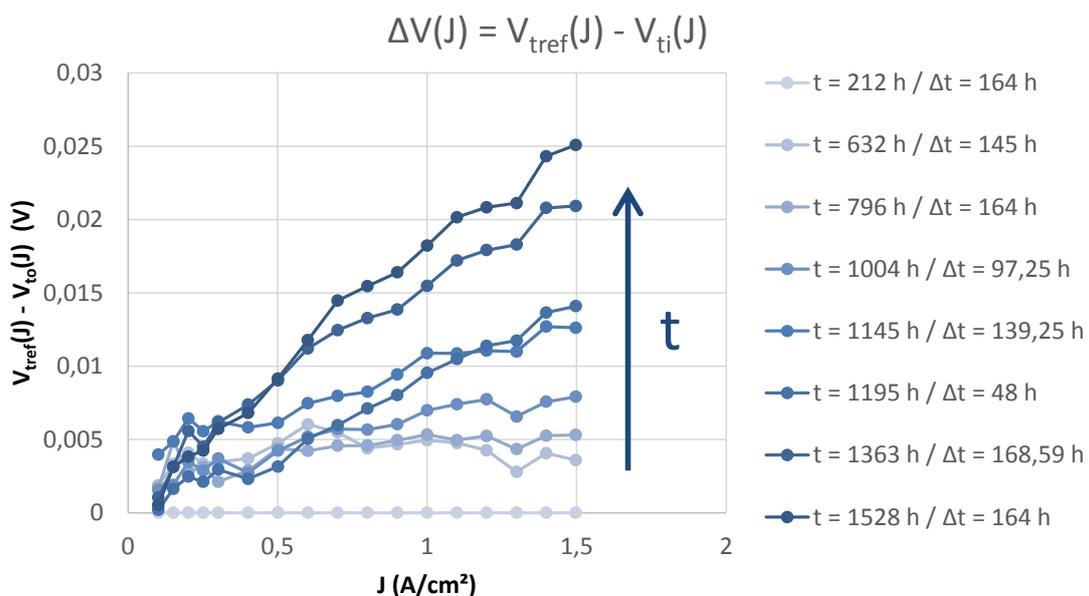


Figure II-33 – Tracés des différences entre les courbes de polarisation mesurées à t donné et la courbe de polarisation de référence CPL3 (mesurée à t = 212 h) – Mesures de la tension moyenne du stack pour la campagne C2

La Figure II-33 retrace les déviations $\Delta V(J)$ avec comme courbe de référence la courbe CPL3. Les légendes du graphe mentionnent non seulement le temps absolu cumulé au courant nominal (t) mais également le temps relativement cumulé (Δt) juste avant la mesure de polarisation (le tracé de polarisation se fait en partant du courant nominal avant de diminuer le courant par paliers).

On peut remarquer de manière plutôt nette sur ces déviations des allures linéaires avec la densité de courant, soit des signatures résistives assez claires. La même décomposition de $\Delta V(J)$ que celle faite pour les courbes de C1 (équation (II-9)) peut être réalisée pour regarder l'évolution des paramètres c et r dans le temps (Figure II-34).

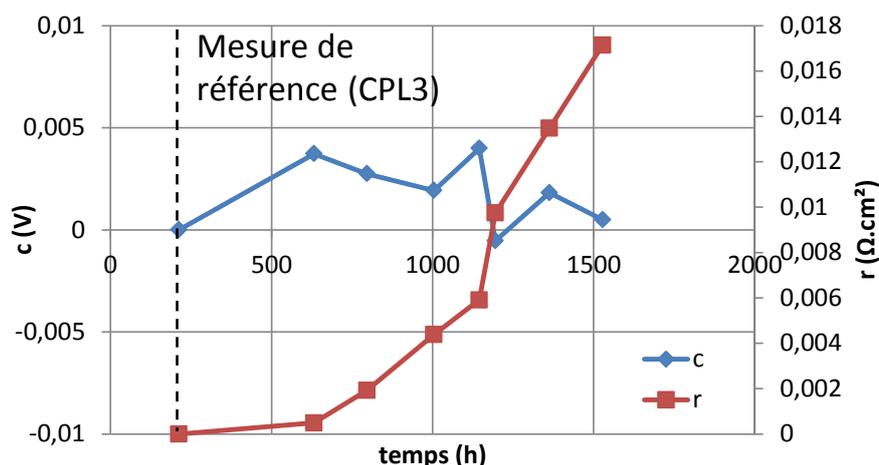


Figure II-34 - Evolution des paramètres r et c au cours du temps - Stack campagne C2

Les paramètres r et c sont identifiés par régression linéaire à partir des tracés de $\Delta V(J)$ sur la tension moyenne du stack. Les tracés montrent clairement la progression du paramètre r au cours du temps quand c reste assez négligeable (< 5 mV). A noter que les deux paramètres intègrent chacun une part réversible dépendante des temps de fonctionnement précédent la mesure (Δt) qui n'est pas séparée ici de leurs parts irréversibles ($c(t) = c_{réversible}(t) + c_{irréversible}(t)$ et $r(t) = r_{réversible}(t) + r_{irréversible}(t)$) alors que pour les analyses conduites sur les CPLs de C1, on n'avait a priori que l'estimation de la contribution irréversible de chacun des paramètres.

- Campagne C3 (courbes de polarisation de S1 de $t = 106$ h à $t = 1231$ h) :

Dans un souci d'allègement des données présentées, seules les courbes du stack S1 seront traitées dans les prochaines lignes (les allures des déviations sont quasi-identiques pour les stacks S2 et S3). La CPL de référence correspond à la première courbe mesurée aux conditions de process de la campagne (1,2 bara ; 70 °C), c'est-à-dire CPL2 ($t = 106$ h). Les déviations sont affichées sur la Figure II-35.

Comme pour la campagne C2, les points mesurés à des densités de courant inférieures à 0,1 A/cm² ne sont pas soustraits et affichés ici en raison d'un écart trop important des températures par rapport à leur consigne sur ces basses densités de courant. De manière répétitive, on retrouve avec ces déviations comme pour C1 et C2 des signatures affines avec une part constante et une autre linéaire avec J .

La Figure II-36 présente l'évolution des paramètres r et c identifiés par régression linéaire à partir des déviations $\Delta V(J)$ visibles sur le graphe précédent. On peut remarquer une inversion des courbes d'évolution de c et de r avec comme pour C2 un paramètre r qui va croître de manière monotone avec le temps, quand c va présenter une allure plus chaotique.

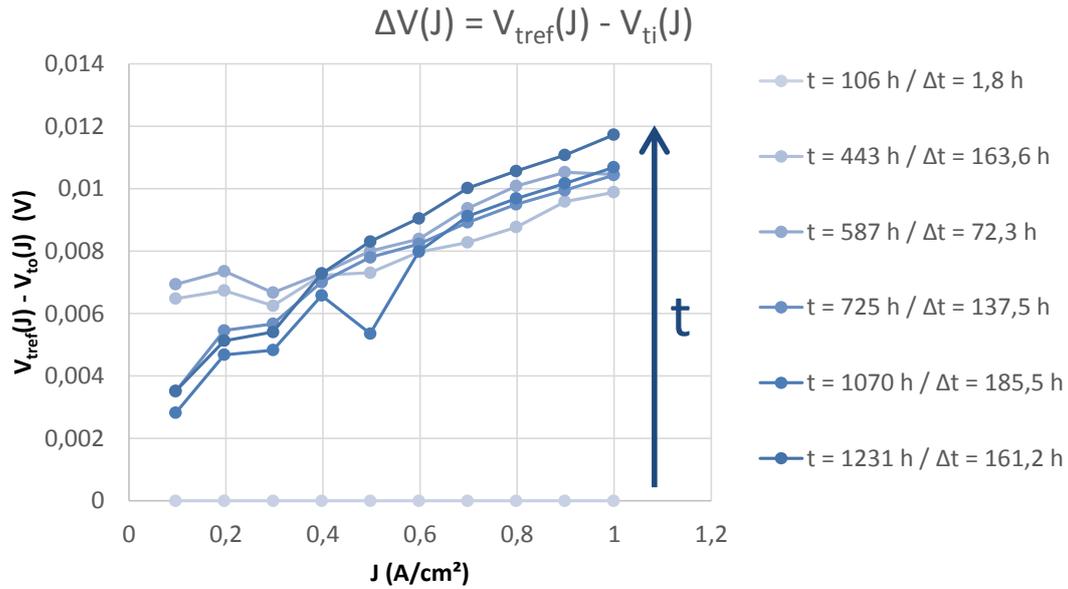


Figure II-35 – Tracés des différences entre les courbes de polarisation mesurées à t donné et la courbe de polarisation de référence CPL2 (mesurée à t = 106 h) – Mesures de la tension moyenne du stack S1 pour la campagne C3

De manière intéressante, la somme des contributions c et $r \cdot J$ à 1 A/cm² est quasi-constante à partir de $t = 443$ h et jusqu'à la dernière mesure de polarisation à $t = 1231$ h (ce qui est directement visible sur les allures de c et de r puisque $J = 1$ A/cm²).

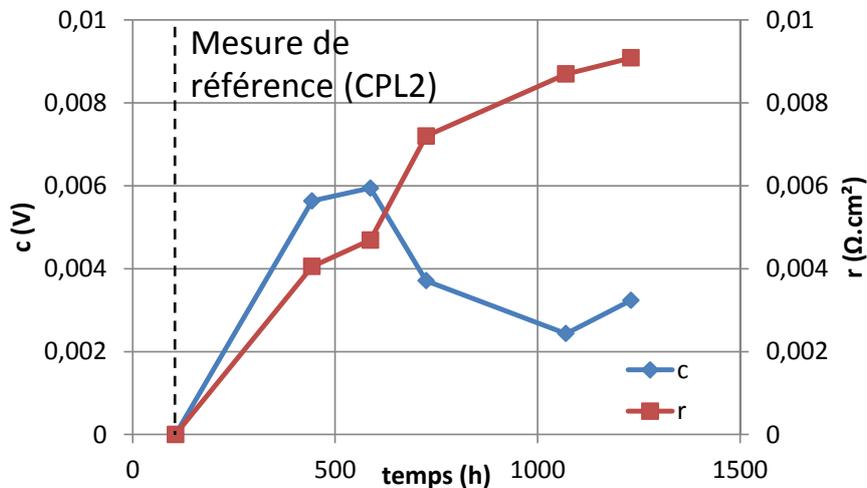


Figure II-36 – Evolution des paramètres r et c au cours du temps – Stack S1 campagne C3

En résumé, les déviations observées sur les CPLs des stacks des campagnes C2 et C3 ont montré comme pour C1 des signatures affines et ce en cumulant (à la différence de C1) des contributions réversibles et irréversibles.

Ces tracés montrent que l'on pourrait potentiellement utiliser la grille d'analyse développée Tableau II-13 pour interpréter également des dynamiques de dégradations réversibles à la condition d'adjoindre des mesures de caractérisations supplémentaires (a minima des mesures de R_{ohm} par spectroscopie d'impédance aux hautes fréquences).

II.6.6. Bilan et perspectives de l'analyse des CPLs

Parmi les campagnes de la base de données, seule C1 nous donnait l'occasion d'observer des phases de caractérisations effectuées après un arrêt et non pas après une plage de fonctionnement (sauf pour la première courbe de polarisation suivant la plage de fonctionnement du rodage qui est un cas un peu à part). En l'absence de phases de caractérisations variées et répétées le long de la campagne, cette partie a tenté de proposer une analyse des causes physiques des dégradations des performances avec l'exploitation des tracés de polarisation effectués entre début et fin de vie ainsi que de mesures complémentaires (relevés de R_{ohm} par SIE et de la SEA par voltammétrie cyclique).

En s'inspirant de travaux réalisés notamment dans [PER-12] et [BEZ-15], le différentiel des courbes de polarisation entre début et fin de vie a été analysé et départagé en contributions liées aux augmentations respectives des pertes présentes dans le fonctionnement de la PàC (pertes ohmiques, diffusives et d'activation).

Les pertes dont les augmentations auront été les plus prépondérantes dans la part des pertes totales ayant été cumulées durant le vieillissement ont été identifiées comme étant d'abord les pertes de diffusion (44 % des pertes cumulées durant le vieillissement), puis les pertes d'activation (37 %) sur le point à 1 A/cm², contre 19 % de la perte totale causée par l'augmentation de R_{ohm} .

Les mécanismes sous-tendant les pertes de performances durant la campagne auraient donc été liés d'une part à une dégradation de l'hydrophobicité des couches diffusives et d'autre part à une baisse de la surface active suffisamment significative (les mesures de voltammétrie cycliques confirment cette perte notable de surface active sans pour autant en donner une estimation identique).

En dehors de l'aspect physique introduit dans la compréhension des dégradations, ces tracés de polarisation donnent, de manière plus générale, le comportement de la déviation des performances sur la plage de fonctionnement en densité de courant de la PàC. Le cas de la campagne C1, a montré une signature de déviation linéaire de type $c + r \cdot J$ avec un terme c indépendant de la densité de courant (et donc du profil de charge) et un terme $r \cdot J$ évidemment fonction du profil de charge.

Cette déviation ne concerne (dans le cas de C1) que les pertes irréversibles et il aurait été intéressant d'échelonner le long de la campagne d'autres phases de caractérisation (CPL mais aussi EIS pour exploiter à minima le relevé de R_{ohm}) de part et d'autre des plages de fonctionnement continu afin d'analyser également les signatures des pertes réversibles dans le plan V/J et de décomposer la dégradation de la tension en fonctionnement en termes dépendant (ou non) de la densité de courant. De même pour les campagnes C2 et C3, des relevés en début de plage de fonctionnement auraient sans doute permis un prolongement de l'analyse des dynamiques réversibles et irréversibles plus complet.

La mise en regard des déviations de performances dans le plan V/J avec la dégradation de la tension nominale au cours du temps pourrait permettre de satisfaire un double objectif :

- La compréhension accrue des dynamiques réversibles (est-ce une perte de surface active réversible (passivation du catalyseur) ? Est-ce une accumulation d'eau liquide dans les couches active ?) et donc des dynamiques irréversibles.
- La modélisation des dynamiques de pertes de performance au cours du temps dans le plan V/J à un stress donné (profil de charge constant ou bien variable) : à l'instar de la modélisation de la dégradation de la tension nominale au cours du temps décomposée en termes dépendant du temps absolu cumulé au courant nominal (t) et relativement au dernier arrêt/démarrage (Δt), on pourrait

imaginer des paramètres c et r (voire des expressions de $\Delta\eta_{act}$, $\Delta\eta_{diff}$ et $\Delta\eta_{ohm}$) décomposés en parts dépendantes de t et de Δt .

Le Tableau II-14 résume assez bien la grille d'analyse d'une part des déviations des courbes de polarisation et d'autre part des pertes réversibles et irréversibles cumulées en fonctionnement que l'on pourrait imaginer pour remplir ce double objectif.

Décomposition de la déviation $\Delta V(J)$		$\eta_{réversible}$	$\eta_{irréversible}$
c	$\Delta\eta_{act}$ (p_{SEA})	Empoisonnements, passivation de la surface active suite à une formation lente d'oxydes ([BOR-16]) et/ou d'autres espèces issues de la dégradation chimique de la membrane ([ZHA-12(1)])	Perte de surface active irréversible, dégradation du support carboné, dissolution du Pt, agglomération du Pt (augmentation du rayon moyen des particules de Pt et perte de surface)
	$\Delta\eta_{diff}$ (β, J_{lim})	Engorgement progressif dû à une accumulation lente d'eau liquide dans les couches actives et diffusives	Perte d'hydrophobicité, dégradation de la structure poreuse des couches diffusives
r	$\Delta\eta_{ohm}$ (R_{ohm})	Assèchement et baisse ponctuelle de la conductivité protonique	Perte irréversible de la conductivité, dégradation des résistances interfaciales

Tableau II-14 - Grille d'analyse croisée des déviations dans le plan $V(J)$ et des dégradations réversibles et irréversibles

II.7. Des causes physiques des pertes réversibles : étude du sens de variation de la tension sur des plages de fonctionnement à courant constant (campagne C3)

Les causes physiques des dynamiques réversibles occurrentes sur des temps de fonctionnement longs (en écartant donc le cas des assèchements/engorgements apparaissant sur des temps courts relevant plus d'un défaut de fonctionnement ponctuel du composant que de son vieillissement) sont sujettes à débat et de nombreux travaux proposent des pistes d'investigation de natures diverses (cf. I.4.).

La partie précédente (II.6) a introduit des éléments de compréhension sur la nature et l'origine des dégradations des performances (réversibles ou non) dans le cas de certaines campagnes de la base de données à partir de mesures quasi-statiques. Les parties antérieures (II.4 et II.5) avaient de leur côté et de manière empirique traité la modélisation des dynamiques réversibles et irréversibles des dégradations des performances sur un point de courant (le courant nominal de la campagne).

En particulier, un des points de cette modélisation empirique avait trait à la définition de termes séparant les pertes apparentes au début des plages de fonctionnement continues (η_0) et les pertes apparaissant durant le fonctionnement du stack (η_f). S'il est tentant d'associer naturellement le terme η_0 aux pertes irréversibles et le terme η_f aux pertes réversibles, il a été constaté que des pertes apparentes lors des démarrages pouvaient disparaître après quelques heures d'opération (deuxième plage de fonctionnement de la campagne C1) et que donc cette identification ne pouvait se faire.

Par ailleurs, et de manière plus récurrente que sur la campagne C1, les stacks de la campagne C3 ont également montré que sur certaines phases de fonctionnement leurs tensions nominales pouvaient présenter des **allures croissantes avec le temps** (et ce après avoir dépassé quelques milliers d'heures en opération au courant nominal donc bien après le rodage).

Dans ces cas précis, les pertes réversibles apparaissent donc au démarrage (terme η_0) et disparaissent avec le temps de fonctionnement du stack.

Cette partie propose, en se penchant sur certaines de ces phases de fonctionnement et également sur l'historique d'opération du stack, d'investiguer sur la nature physique de ces dynamiques réversibles. Pour des raisons de légèreté, seuls les résultats du stack S1 seront affichés bien que les trois stacks aient eu des comportements quasi-identiques sur les phases considérées.

II.7.1. Impact de l'historique sur le sens de variation de la tension lors de phases de fonctionnement à courant constant

Deux cas seront analysés pour ce qui est des variations en tension sur les plages de la campagne C3 : celui des allures de tension en début de plage et celui des allures de la tension à l'intérieur d'une même plage temporelle avec un changement du point de fonctionnement en densité de courant.

- 1^{er} cas : Etude du sens de variation de la tension au début des plages de fonctionnement :

La Figure II-37 présente l'ensemble des plages de fonctionnement de C3 pour le stack S1 aux conditions nominales de la campagne. Le dégradé de couleurs indique le positionnement de la plage dans la chronologie de la campagne, du bleu foncé (première plage aux conditions nominales) au vert clair (dernière plage de la campagne). Comme visible en rouge sur le graphique, la tension du stack a ponctuellement présenté une allure croissante avec le temps de fonctionnement au début de certaines plages (n° 20, 26, 27, 32 et 33).

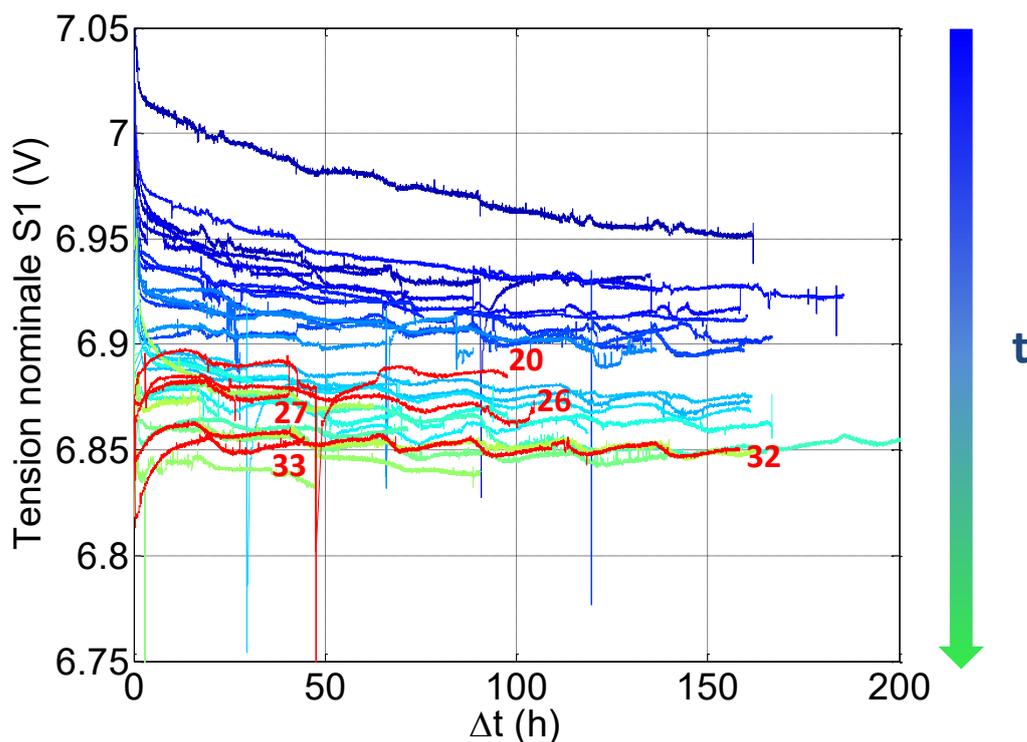


Figure II-37 – Tracés des tensions nominales du stack S1 sur l'ensemble des plages de fonctionnement continu de la campagne C3 – Les tensions croissantes en rouge correspondent aux plages n° 20, 26, 27, 32 et 33

Reprécisons à ce stade que ces dynamiques ne proviennent pas d'un effet dû à la variation des températures ni des pressions, les températures et les pressions de process étant égales à leurs valeurs de consigne (à 1 °C près pour la température et 0,05 bara près pour les pressions) sur les tensions mesurées (de même pour les débits H₂ et O₂). Il est troublant de trouver ces allures de tension croissantes sur ces plages alors que dans la majorité des cas la tension décroît en moyenne avec le

temps d'opération du stack et sachant qu'a priori rien ne diffère fondamentalement dans les protocoles de démarrage précédant le fonctionnement aux conditions nominales.

Chacun des tracés de tension au courant nominal visualisé Figure II-37 a été précédé chronologiquement d'une mise en gaz (introduction des gaz actifs après une phase de repos sous N_2) et d'une rampe en courant jusqu'au courant nominal (400 A ici, soit 1 A/cm²). Le temps entre la mise en gaz et le point nominal d'opération (en courant, température, pressions...) ainsi que le temps de repos sous N_2 précédant la plage de fonctionnement sont les deux seuls paramètres changeant d'une plage à l'autre. Afin de rechercher un éventuel lien entre ces paramètres et les allures de tension observées, il peut être intéressant de regarder les valeurs de ces paramètres pour chacune des plages de fonctionnement du stack.

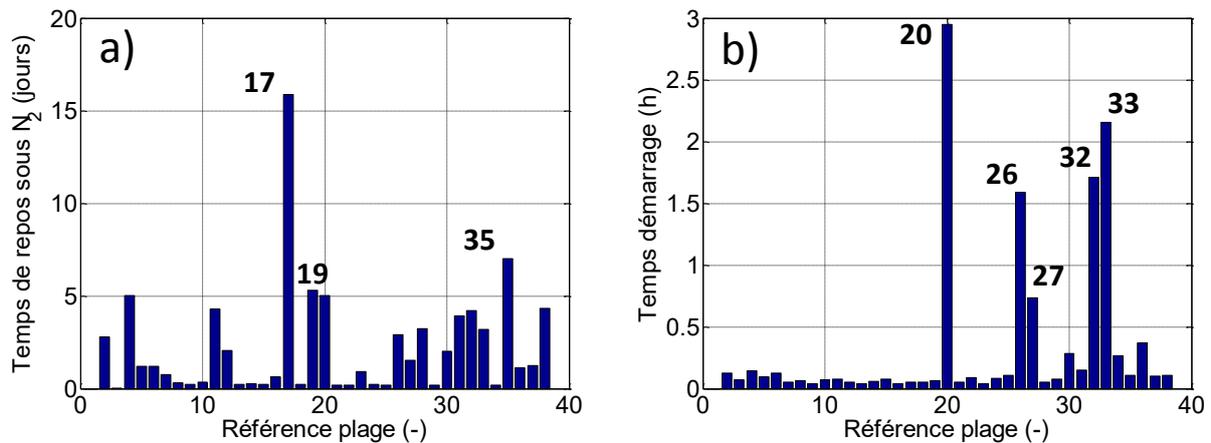


Figure II-38 – a) Temps de repos sous N_2 précédant la plage de fonctionnement ; b) Temps entre l'introduction des gaz actifs et l'arrivée sur le point nominal de fonctionnement

La Figure II-38 nous expose successivement les temps de repos sous N_2 (en nombre de jours) précédant chaque phase de fonctionnement du stack (graphe a) et les temps nécessaires pour stabiliser le stack autour de son point de fonctionnement nominal après l'introduction des gaz actifs (graphe b).

La procédure de démarrage après l'introduction des gaz actifs consiste en une montée progressive par paliers du courant du stack exécutée manuellement. Les débits d'entrée H_2 et O_2 s'adaptent au courant de consigne en fonction des coefficients de stœchiométrie et la température du stack monte progressivement de la température ambiante à la température de process en même temps que le courant (les pressions déjà ajustées sur leurs valeurs nominales s'adaptent aux changements de débits et de courant avec l'asservissement dédié). Les temps de la montée en courant sont laissés à l'appréciation de l'opérateur en fonction du comportement de la tension lors de la montée en courant notamment impacté par les dynamiques d'humidifications progressives des membranes.

Si aucun impact des temps de repos sous N_2 sur le sens de variation de la tension en début de plage ne semble apparaître, une influence du temps de fonctionnement du stack sous gaz actifs précédant l'opération aux conditions nominales (que l'on appellera temps de démarrage) semble se dégager. En particulier, les cinq plages où la tension nominale présente une allure croissante avec le temps correspondent aux plages où les temps de démarrage ont été les plus longs.

Ce premier constat expérimental tend à montrer un lien entre l'historique récent d'opération du stack et le comportement de la tension une fois le point nominal atteint. Le temps passé aux basses densités de courants voire à l'OCV précédant l'arrivée au point nominal semble impacter les dynamiques des pertes réversibles visibles par la suite sur la tension nominale. Si ce temps est réduit (inférieur à 30

minutes environ dans notre cas) la tension nominale décroîtra et si ce temps augmente la tension nominale augmentera sur les premières heures d'opération (sur des temps allant de 15 à 20 h).

- 2^{ème} cas : Etude du sens de variation de la tension suite à un changement du point de fonctionnement en densité de courant :

A quatre reprises (lors des plages n° 5, 19, 20 et 23) durant la campagne C3, les stacks ont opéré à une autre densité de courant ($J = 0,5 \text{ A/cm}^2$) durant quelques heures à l'intérieur d'une plage de fonctionnement à 1 A/cm^2 .

Les quatre plages ont vu se succéder le même enchaînement opératoire indiqué dans le tableau ci-dessous dans l'ordre chronologique (étapes A à E) :

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Densité de courant J	0 → 1 A/cm ²	1 A/cm ²	0,5 A/cm ²	1 A/cm ²	1 → 0 A/cm ²
Temps	De 2,5 minutes à 3 h (plage n°20)	De 30 h à 90 h	De 4 h à 73 h	De 23 h à 50 h	< 2 minutes

Tableau II-15 - Résumé des étapes de changements de densité de courant à l'intérieur des plages de fonctionnement

Une illustration de cet enchaînement est visible ci-dessous (Figure II-39) : la densité de courant et la tension du stack aux pressions, stœchiométries et température de process sont superposées lors de la plage de fonctionnement n° 5.

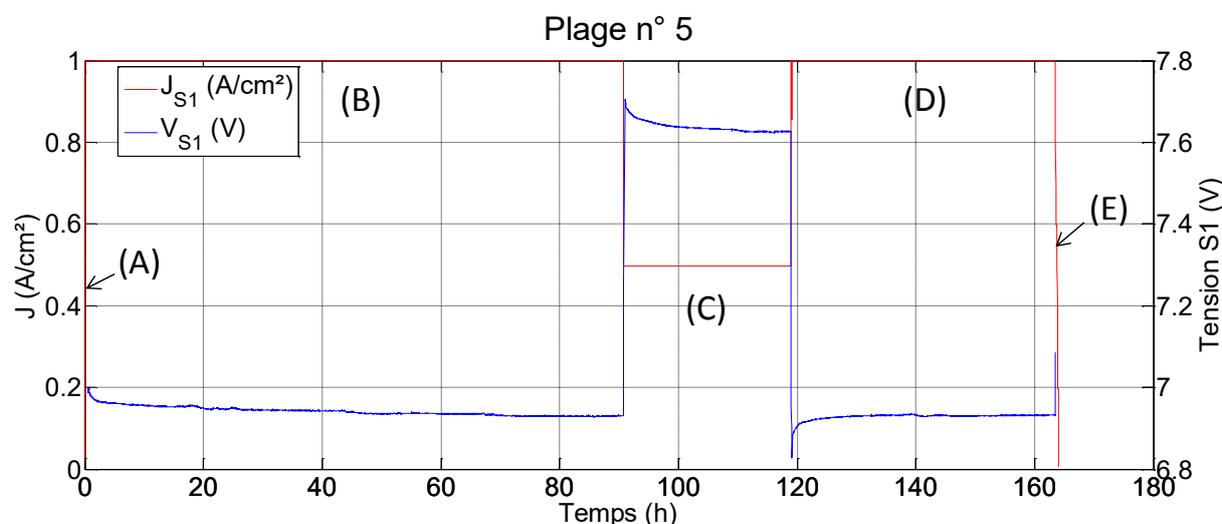


Figure II-39 – Impact du changement de point de fonctionnement en densité de courant sur les dynamiques de variations de la tension (Stack S1, plage n° 5)

De manière attendue, la tension décroît durant l'utilisation du stack pendant les premières heures à 1 A/cm^2 (étape (B)) avant le changement de point de fonctionnement. La tension décroît également durant les quelques heures passées sur le point de fonctionnement à $0,5 \text{ A/cm}^2$ (étape (C)) puis le sens de variation de la tension change quand on revient à 1 A/cm^2 (étape (D)) avec une tension croissante sur les 40 h de fonctionnement. L'enchaînement des étapes (C) à (D) est particulièrement intéressant car il amène un changement du sens de variation de la tension nominale qui devient croissant.

Ce comportement singulier montre une certaine reproductibilité comme on peut le voir en détail (Figure II-40) sur les plages où l'enchaînement décrit Tableau II-15 est répété.

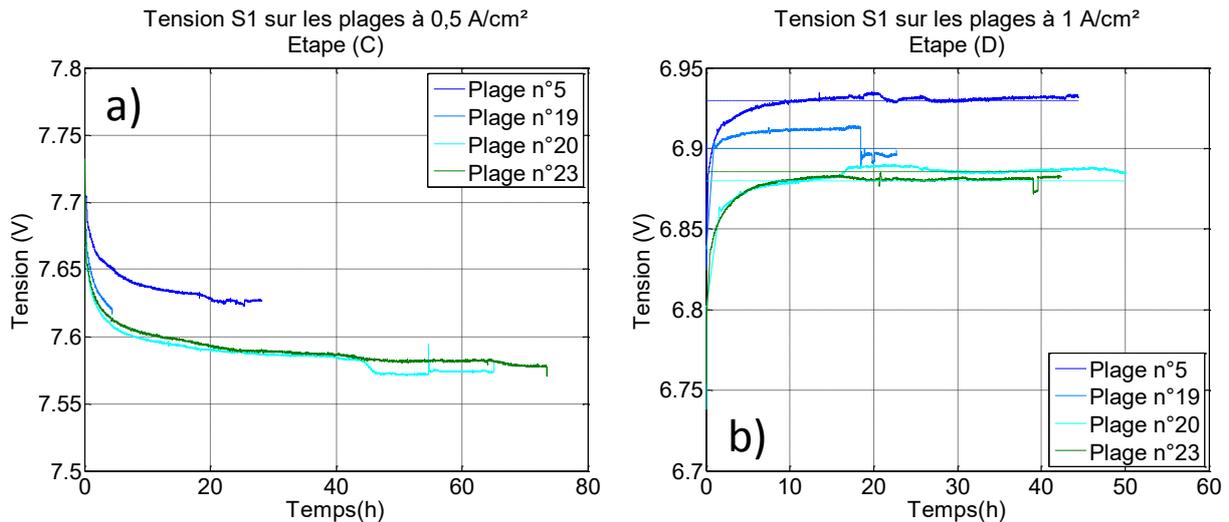


Figure II-40 – Evolution de la tension du stack S1 (plages n° 5, 19, 20 et 23) : a) Sur les phases à 0,5 A/cm² (étape (C)) ; b) Sur les phases à 1 A/cm² leur succédant

La Figure II-40 montre les tensions de S1 superposées sur les phases à 0,5 A/cm² (graphe a)) et à 1 A/cm² (graphe b)). Les tirets sur le graphe b) correspondent à la valeur de tension à 1 A/cm² précédant le passage de 1 à 0,5 A/cm² (dernière mesure étape (B)) sur chacune des plages considérées.

Les tensions lors de l'étape (D) semblent se stabiliser autour de ces dernières mesures prises avant le changement de point de fonctionnement avec un temps de réponse de l'ordre de la dizaine d'heures pour toutes les plages considérées.

De la même façon que pour le cas précédent (tensions nominales croissantes en début de plage pour les démarrages cumulant le plus de temps sur des basses densités de courant), on voit ici se dégager de manière plus nette et reproductible un impact de l'historique de fonctionnement sur les dynamiques réversibles d'évolution de la tension nominale.

II.7.2. Analyse des dynamiques réversibles et identification d'une piste d'investigation physique

Le Tableau II-16 résume sur chacune des étapes (B, C et D) le sens de variation de la tension et la variation des pertes (et donc de la tension) correspondante à l'échelle du stack (avec également la durée de l'étape (A)).

On note $\Delta\eta$ cette variation à l'intérieur d'une plage de fonctionnement à densité de courant fixe ($\Delta\eta_{(X)} = V(t_0) - V(t_f)$ sur l'étape (X) considérée). On a donc $\Delta\eta$ positif quand la tension a diminué et $\Delta\eta$ négatif quand la tension a augmenté. Les temps des différentes périodes à J fixe sont également donnés sur ce tableau, puisque la valeur de $\Delta\eta$ est également fonction de ce temps.

Comme observé au début du II.7.1, on peut voir de nouveau l'impact du temps des démarrages (rampes de courant) sur le sens de variation de la tension nominale à 1 A/cm² : la tension décroît systématiquement quand ces temps sont petits alors que sur la plage n° 20 on constate une allure croissante quand le temps de démarrage est d'environ 3 h.

Il est intéressant de constater que les variations de tension sur les étapes (C) et (D) sont assez proches en valeur absolue, comme si les pertes cumulées à 0,5 A/cm² se retrouvaient effacées quand on revenait sur un point de fonctionnement plus élevé en densité de courant.

		Plage n° 5	Plage n° 19	Plage n° 20	Plage n° 23
Etape (A) J : 0→1 A/cm ²	Durée (A)	5 min 30 s	3 min 30 s	3 h	2 min 30 s
Etape (B) J = 1 A/cm ²	Sens de variation	↘	↘	↗	↘
	Δη _(B)	+ 0,078 V	+ 0,051 V	- 0,042 V	+ 0,023 V
	Durée (B)	91 h	66 h	47 h	30 h
Etape (C) J = 0,5 A/cm ²	Sens de variation	↘	↘	↘	↘
	Δη _(C)	+ 0,095 V	+ 0,070 V	+ 0,156 V	+ 0,168
	Durée (C)	28 h	4 h 30 min	65 h	74 h
Etape (D) J = 1 A/cm ²	Sens de variation	↗	↗	↗	↗
	Δη _(D)	- 0,111 V	- 0,100	- 0,165	- 0,138
	Durée (D)	44 h	23 h	50 h	42 h

Tableau II-16 - Récapitulatif des variations de tension du stack S1 sur les différents paliers à densité de courant fixe (plages n° 5, 19, 20, 23)

Afin de vérifier cette proximité dans les valeurs de |Δη_(C)| et |Δη_(D)|, et comme les durées ne sont pas identiques sur chacune des étapes et d'une plage à l'autre, on va regarder dans un deuxième temps les variations de tension sur la durée fixée par la plage la plus petite (par exemple on va comparer sur la plage n° 19 les variations de tension pendant 4 h 30 min à 0,5 A/cm² et à 1 A/cm²) :

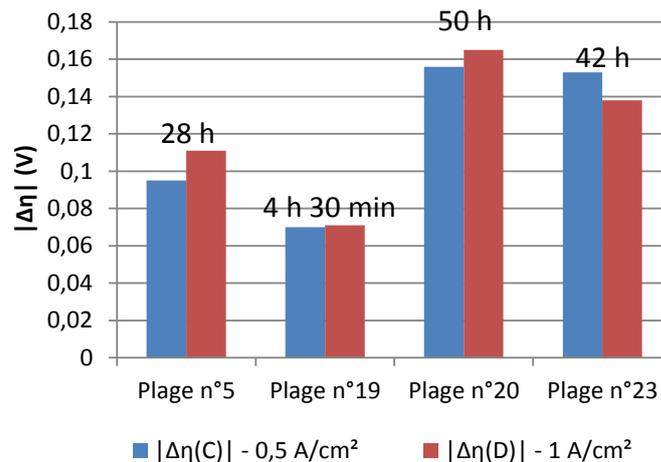


Figure II-41 - Comparaisons des variations |Δη_(C)| et |Δη_(D)| sur des temps identiques (les durées sont mentionnées sur le graphe)

On peut constater en particulier que l'écart entre les deux valeurs se resserre quand on regarde l'évolution de la tension sur des durées équivalentes en particulier pour le cas des plages n° 19 et 23. Les déviations à l'échelle des cellules du stack montrent également un comportement très proche entre elles sur ces phases, montrant que les effets analysés ici ne sont pas du fait d'un effet de compensation entre cellules mais bien d'un phénomène globalement homogène à l'intérieur du stack.

Suite à ce constat d'ordre expérimental, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées quant à la nature du phénomène réversible visible sur les deux densités de courant :

- Hypothèse 1 : Phénomène diffusif provoqué par une accumulation d'eau liquide durant le fonctionnement continu de la pile entraînant un accroissement des pertes par diffusion.
- Hypothèse 2 : Phénomène ohmique provoqué par un changement de la valeur de R_{ohm} dû au changement de densité de courant de polarisation.

- Hypothèse 3 : Phénomène lié à une évolution réversible de la surface active du catalyseur provoqué par le changement du potentiel de l'électrode cathodique.

L'hypothèse 1 peut d'ores et déjà être exclue à cause du changement de sens de variation de la tension une fois passé de 0,5 A/cm² à 1 A/cm² : si les pertes cumulées à 0,5 A/cm² sont dues à une accumulation d'eau liquide, comment expliquer qu'une fois passé à 1 A/cm² la tension ne continue pas de diminuer mais augmente, toutes les autres grandeurs étant constantes par ailleurs ? D'autre part, les pertes cumulées à 0,5 A/cm² sont plus importantes que celles cumulées à 1 A/cm² sur l'étape précédente (étape (B)) bien que les temps passés à 0,5 A/cm² soient moins importants. Si ces pertes réversibles venaient de l'accumulation lente d'eau liquide dans les couches actives, on aurait a priori un impact plus important quand J augmente, non seulement parce que les pertes par diffusion augmentent avec la densité de courant, mais aussi parce que la quantité d'eau produite est uniquement proportionnelle à la densité de courant (il n'y a pas de système d'humidification dans notre cas).

Pour ce qui est de l'hypothèse 2, elle pourrait a priori aller dans le sens des allures constatées : la valeur de R_{ohm} est fonction du niveau d'humidification de la membrane qui change avec la densité de courant de la pile, R_{ohm} peut donc augmenter et se stabiliser sur une valeur plus élevée à 0,5 A/cm² avant de revenir à sa valeur initiale à 1 A/cm². Le sens de variation des pertes réversibles irait dans la direction de ce qui est constaté expérimentalement avec une augmentation des pertes quand R_{ohm} augmente sur le palier à 0,5 A/cm² et une diminution quand on revient à 1 A/cm².

Considérons un temps cette hypothèse pour voir si le raisonnement se tient en pratique : soit R_{ohm}^1 et R_{ohm}^2 les valeurs de la résistance ohmique stabilisées respectivement à 1 A/cm² et 0,5 A/cm² (la valeur de R_{ohm} diminue quand le niveau d'humidification de la membrane augmente, donc $R_{ohm}^1 < R_{ohm}^2$).

Lors du premier passage de 1 A/cm² à 0,5 A/cm², la valeur de R_{ohm} va progressivement augmenter de R_{ohm}^1 à R_{ohm}^2 occasionnant donc finalement une chute de tension proportionnelle à l'écart entre les deux valeurs et à la densité de courant : $\Delta\eta_{(C)} = (R_{ohm}^2 - R_{ohm}^1) * 0,5$ (on a bien $\Delta\eta_{(C)} > 0$).

De manière duale, lors du passage de 0,5 A/cm² à 1 A/cm², R_{ohm} va progressivement diminuer pour passer de R_{ohm}^1 à R_{ohm}^2 causant une évolution de la tension proportionnelle là encore à la densité de courant qui est cette fois-ci de 1 A/cm² : $\Delta\eta_{(D)} = (R_{ohm}^1 - R_{ohm}^2) * 1$ (on a bien $\Delta\eta_{(D)} < 0$).

Si les signes des deux domaines de variation en tension sont cohérents avec les allures constatées expérimentalement (cf. Figure II-40 et Tableau II-16), on devrait en théorie avoir une variation de la tension deux fois plus importante sur l'étape (D) que sur l'étape (C) ($\Delta\eta_{(D)} = \Delta\eta_{(C)} * 2$), or on trouve des valeurs mesurées qui sont très proches (cf. Figure II-41). En outre, les constantes de temps de l'ordre de la dizaine d'heures sont un peu élevées pour l'ordre de grandeur d'humidification de la membrane classiquement admis dans la littérature plutôt proche de la dizaine de minutes. Un suivi online du R_{ohm} pourrait permettre sur de futurs essais d'éliminer complètement cette hypothèse.

Par élimination, l'hypothèse 3 évoquant une **évolution réversible de la surface active** dépendante du potentiel de l'électrode cathodique semble la plus plausible des trois hypothèses. En effet, on sait que la formation d'oxydes de platine est favorisée vers les hauts potentiels et que cette formation peut entraîner une perte temporaire de SEA comme constaté dans [ZHA-15] et [BOR-16]. Le changement de point de fonctionnement de 1 à 0,5 A/cm² amène effectivement l'électrode O₂ à un potentiel plus élevé pouvant favoriser la formation d'oxydes ce qui aurait pour effet de diminuer la surface active disponible et d'augmenter les pertes d'activation. Une fois revenu à un potentiel plus bas à 1 A/cm², la

couche d'oxyde se réduirait donc, libérant de la surface active et diminuant de ce fait les pertes d'activation.

Plusieurs indices supplémentaires iraient également dans le sens de cette hypothèse :

- Les allures croissantes de la tension nominale pour les plages où les temps passés aux basses densités de courant sont importants (Figure II-37 et Figure II-38). Si la formation d'oxydes est subordonnée au potentiel de l'électrode cathodique et donc à la densité de courant, on peut imaginer que, sur les démarrages où le temps passé à ces hauts potentiels / basses densités de courant a été important, une couche d'oxydes a pu se former et que sa réduction (une fois arrivée sur la densité de courant nominale) a entraîné les allures croissantes de tension constatées expérimentalement.
- Les valeurs très proches de $\Delta\eta$ à 0,5 A/cm² et 1 A/cm² : si l'on se réfère à la grille d'analyse des déviations développée Tableau II-13 et Tableau II-14, le terme η_{act} est le seul terme pouvant expliquer par la variation d'un de ses paramètres (p_{SEA}) que les estimations des termes $|\Delta\eta_{(C)}|$ et $|\Delta\eta_{(D)}|$ soient très proches.

II.7.3. Bilan de l'analyse

L'enquête menée durant le II.7 avait pour objectif de se concentrer sur une analyse des dynamiques réversibles en prenant pour exemple les variations de la tension aux conditions opératoires nominales sur des densités de courant fixes durant la campagne C3. Cette analyse n'ambitionnait pas de proposer une modélisation physique des pertes réversibles constatées sur toutes les campagnes de la base de données mais d'explorer une piste d'investigation à partir de phases de fonctionnement s'écartant de la densité de courant nominale.

L'analyse de ces phases et en particulier du 2^{ème} cas (changement du point de fonctionnement en courant) a conduit à l'identification d'une piste d'explication portant sur une évolution réversible de la surface active disponible impactant les pertes d'activation. La formation d'oxydes de platine sur des temps longs (dizaine d'heures) serait responsable de cette évolution réversible de la surface active et cohérente avec les changements de points de fonctionnement en densité de courant / potentiel de l'électrode cathodique. Cette identification est supportée par un raisonnement par élimination (aucun des autres candidats – pertes réversibles de nature ohmique ou diffusive – n'est en mesure d'expliquer de manière cohérente les allures observées), certaines études allant dans ce sens ([BOR-16], [ZHA-15]), ainsi que par les valeurs proches des déviations $|\Delta\eta_{(C)}|$ et $|\Delta\eta_{(D)}|$ qui ne peuvent s'expliquer que par l'évolution des pertes d'activation.

Si cette piste semble privilégiée pour expliquer les dynamiques réversibles sur la campagne C3, et s'il est probable que l'on retrouve des phénomènes de ce type sur les autres campagnes de la base de données, on ne peut à ce stade affirmer la prédominance de tel ou tel mécanisme réversible pour chacune des autres campagnes d'endurance.

II.8. Conclusion du chapitre II

Ce chapitre avait pour objectif de se focaliser sur le vieillissement de stacks H₂/O₂ à travers l'étude et la modélisation de la dégradation de leurs performances en tension sur des campagnes d'endurance conduites à densité de courant constante. La base de données, constituée de quatre campagnes d'endurance conduites sur plusieurs stacks dans des conditions opératoires différentes et fournie par Areva Stockage d'Energie, a notamment servi de support expérimental pour ces analyses.

La description de cette base de données traitée a posteriori a permis dans un premier temps de mettre en valeur la richesse et la diversité de ces essais d'endurance en termes de systèmes testés et de conditions opératoires explorées. Les différences entre campagnes ayant trait aux conditions de cyclage, aux historiques des essais, aux mesures et caractérisations de l'état de santé effectuées ont notamment été décrites de manière exhaustive afin de bien délimiter le périmètre exploitable de la base de données.

Un premier inventaire des résultats globaux de l'ensemble des campagnes d'endurance présentant les dynamiques respectives de dégradation de l'étanchéité interne ainsi que de la décroissance moyenne des tensions aux conditions nominales des stacks a ensuite été réalisé dans un deuxième temps. L'absence de couplage apparent entre d'une part l'accroissement des fuites internes et les pertes de performances aux conditions nominales aura notamment été mise en avant à l'échelle des stacks et surtout de leurs cellules individuelles. Cette absence de couplage au premier ordre a conduit à séparer les deux problématiques (accroissement du crossover et perte de tension à la densité de courant nominale) et à se focaliser sur l'étude des dynamiques de dégradation de la tension sur le point nominal de fonctionnement.

L'analyse de ces dynamiques a été abordée dans la troisième partie en se focalisant sur l'impact des interruptions de fonctionnement sur les performances en tension du stack. Une méthode a été développée pour intégrer l'impact des temps d'arrêts/démarrages dans le suivi de la tension nominale au cours du temps en introduisant le paramètre Δt (temps relativement cumulé à partir de la dernière interruption). Des trajectoires de tension à Δt figé ont été extraites avant d'être modélisées par des droites, et ainsi des caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$ correspondantes aux pentes et ordonnées à l'origine des régressions linéaires effectuées sur ces mesures de tension à Δt figé ont pu être tracées et analysées.

Les caractéristiques extraites pour les quatre campagnes ont montré une certaine similitude entre elles avec la reproduction de signatures logarithmiques pour lesquelles deux lois empiriques relativement simples (3 paramètres) ont été proposées. Un modèle de tension a été ensuite développé à partir de ces lois empiriques et les performances de ce modèle comparées avec les mesures expérimentales dans un quatrième temps. Bien que n'intégrant pas la sensibilité de la dégradation au courant de charge, le modèle permet de modéliser en moyenne la sensibilité de la décroissance des performances nominales en tension aux interruptions sur un horizon de fonctionnement donné. Le comportement moyen est intéressant sur les quatre campagnes et un potentiel usage dans un cadre lié au pronostic a été envisagé.

Après avoir développé une démarche d'ordre empirique dans les deux parties précédentes, la cinquième partie s'est concentrée sur la recherche des causes physiques des dégradations des performances à travers le cas du stack de la campagne C1. Une analyse des déviations des caractéristiques quasi-statiques dans le plan V/J durant la campagne a été proposée en reconstituant le lien entre les pertes présentes du fait du fonctionnement de la pile (pertes d'activation, diffusion et ohmiques) et les pertes cumulées du fait du vieillissement du stack durant la campagne.

Enfin, la sixième et dernière partie s'est penchée, en guise d'ouverture, sur une piste d'investigation liée à l'étude des pertes réversibles en se basant sur le cas de la campagne C3. En observant certains changements des sens de variation de la tension du stack S1 sur deux densités de courant constantes (1 A/cm² et 0,5 A/cm²), une piste faisant le lien entre une évolution réversible de la surface active due à la présence d'oxydes de platine formés durant l'opération du stack et les performances du stack a été dégagée et proposée.

CHAPITRE III

ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA
DEGRADATION DES PERFORMANCES DE
MONOCELLULES PEM BT H₂/O₂ HYBRIDEES
OU NON DIRECTEMENT PAR DES
SUPERCONDENSATEURS SUR UN PROFIL DE
COURANT DYNAMIQUE

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

III.1.	Introduction du chapitre III	117
III.2.	Principe de l'étude expérimentale et conditions opératoires	118
III.2.1.	Contexte de l'étude et objectifs principaux	118
III.2.2.	Dispositif expérimental et conditions de cyclage	119
III.2.3.	Profil de vieillissement	124
III.3.	Méthodes de suivi de l'état de santé des monocellules et chronologie de la campagne..	127
III.3.1.	Chronologie globale de la campagne et cycles quotidiens de fonctionnement	127
III.3.2.	Suivi court terme de l'état de santé des monocellules : indicateurs de 1 ^{er} niveau	130
III.3.3.	Suivi long terme de l'état de santé des monocellules : indicateurs de 2 ^{ème} niveau.....	131
III.4.	Déviations des indicateurs de 1 ^{er} niveau avec le temps de cyclage	134
III.4.1.	Evolution des tensions à 1 A/cm ² (courant nominal)	134
III.4.2.	Evolution des balayages sinus de forte amplitude dans le plan V-J	135
III.4.3.	Dérive des paramètres r et c avec le temps.....	139
III.5.	Déviations des indicateurs de 2 ^{ème} niveau avec le temps de cyclage.....	141
III.5.1.	Analyse des courbes de polarisation (CPL).....	141
III.5.2.	Déviations des spectroscopies d'impédance avec le temps	144
III.5.3.	Evolution des indicateurs issus des mesures voltammétriques effectuées à partir de t ₂₅₁	150
III.6.	Conclusion du chapitre III	151

III.1. Introduction du chapitre III

Les travaux présentés dans ce chapitre s'inscrivent dans une volonté de s'intéresser à la thématique de la sensibilité des dégradations des piles à combustible (PàC) aux sollicitations dynamiques en courant en complément au chapitre II où l'on s'intéressait aux dégradations des performances de stacks sur des profils de courant constants.

Une stratégie expérimentale est envisagée pour intégrer cette thématique à nos travaux à travers la réalisation d'une campagne dédiée à l'étude des dégradations des performances causées par des variations dynamiques de la charge à l'échelle de la monocellule. Cette campagne est en outre liée à d'autres travaux menés au laboratoire Laplace sur l'hybridation directe de piles à combustible par des supercondensateurs (SCs) développé dans [MOR-13] : l'idée est qu'une telle hybridation permet une protection de la PàC des effets dégradants liés aux sollicitations dynamiques de la charge en opérant un filtrage des harmoniques de courant.

Les monocellules employées durant cette campagne sont par ailleurs conçues par Areva Stockage d'Energie et présentent de manière logique des caractéristiques proches des stacks mobilisés lors des campagnes d'endurance exploitées dans le chapitre II.

Les objectifs poursuivis par cette campagne expérimentale qui seront entre autres développés de manière exhaustive dans la première partie de ce chapitre sont d'abord de valider de manière expérimentale que les sollicitations dynamiques en courant sont plus dégradantes qu'un profil constant et du même coup que l'hybridation directe présente un effet bénéfique sur le vieillissement des PàC dans le cadre de telles variations de la charge. Pour ce faire, la campagne proposera une comparaison de deux cas distincts, le cas d'une PàC hybridée directement par un SC et le cas non-hybridé, soumis à un même profil de courant présentant ces variations dynamiques.

La compréhension et l'analyse des dynamiques de dégradation occurrentes dans le cadre d'un tel cyclage font également partie des objectifs transverses liés à cette campagne et à travers eux l'exploitation d'indicateurs pour le suivi de l'état de santé de la PàC au cours du temps.

La première partie de ce chapitre se concentrera sur le dispositif expérimental dédié au déploiement de cette campagne et exposera le profil de vieillissement employé pour le cyclage des monocellules utilisées dans cette campagne. La stratégie de suivi des performances des monocellules durant la campagne, de même que les enchaînements quotidiens répétés pour faire cycliser les piles seront également spécifiés dans un deuxième temps. Le type d'indicateurs de l'état de santé des monocellules relevés le long de cette campagne sera également donné de manière exhaustive.

L'analyse des résultats, du début de la campagne jusqu'à l'instant de l'écriture de ce chapitre, sera ensuite proposée à travers l'interprétation des déviations de ces indicateurs au cours du temps et certaines tendances seront dégagées pour les deux cas d'étude (hybridé et non-hybridé).

L'utilisation d'outils de caractérisation tels que des courbes de polarisation ou bien des spectroscopies d'impédance sera à cette occasion également mise en avant.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce chapitre, on précise par ailleurs que les données exposées sur les différents graphes sont, sauf mention contraire, issues de mesures expérimentales (pas de résultats de simulation).

III.2. Principe de l'étude expérimentale et conditions opératoires

Les travaux présentés durant ce chapitre reposent sur une campagne expérimentale originale réalisée au sein du laboratoire Laplace sur plusieurs monocellules développées par ASE.

Cette partie expose le contexte particulier de la campagne et de manière plus spécifique le lien unissant la thématique de l'hybridation directe de PàCs par des supercondensateurs à l'étude des dégradations des performances de PàCs sur des profils dynamiques en courant. Le dispositif expérimental ainsi que les conditions opératoires durant le cyclage sont également présentés, de même que le profil de la charge imposé aux PàCs durant la campagne.

III.2.1. Contexte de l'étude et objectifs principaux

Le contexte général de l'étude présentée ici se situe à la croisée de plusieurs travaux qui se recoupent sur la question de la sensibilité du vieillissement des AMEs aux sollicitations dynamiques en courant. Une thèse de doctorat menée au sein du laboratoire Laplace par Benoît Morin sous la direction de Christophe Turpin et Stéphan Astier ([MOR-13]) a été consacrée à la thématique de l'hybridation directe d'une PàC avec des supercondensateurs en investiguant en particulier à l'échelle de la monocellule les interactions entre les deux éléments qui sont liées à leur couplage direct.

Ce travail de thèse a permis de mettre en lumière les intérêts que pouvait porter ce type d'hybridation directe entre les deux éléments parmi d'autres architectures d'hybridation possibles (pouvant impliquer des étages de conversion entre les deux éléments par exemple).

Un des intérêts liés à l'hybridation directe consiste par exemple en la répartition des harmoniques de courant entre le SC et la PàC qui se fait de manière naturelle : aucune stratégie de partage fréquentiel de la mission entre les deux éléments qui serait établie a priori n'est à implanter ni à contrôler.

Entre autres avantages liés plus généralement à l'hybridation en elle-même, un dimensionnement de la PàC effectué à partir d'un profil de mission donné présentant une allure dynamique ne se ferait plus à partir de la valeur maximale en puissance/courant mais de la valeur moyenne prise par ce profil, les « pics » de puissance/courant étant absorbés et filtrés par les SCs hybridant la PàC.

Le point de recoupement des thématiques d'hybridation directe d'une part et de dégradation des PàC d'autre part, se situe dans l'impact particulier des sollicitations dynamiques en courant sur la dégradation des performances des PàC avec le temps. En effet, les sollicitations dynamiques en courant sont connues pour provoquer, à l'échelle de stacks et de systèmes PàC, des conditions de fonctionnement favorisant l'occurrence de certains mécanismes de dégradation :

- Des cyclages mécaniques provoqués par une réponse trop tardive du circuit fluide : le temps de réponse des auxiliaires (en particulier du compresseur) est supérieur au temps des pics de courant, provoquant des à-coups de pressions dégradant l'intégrité mécanique de l'AME et fragilisant voire rompant la membrane.
- Des starvations H₂ ou O₂ : comme les gazs arrivent en retard, les réactions parasites pallient à l'absence des réactifs pour générer le courant demandé et peuvent amener notamment une corrosion importante du support carboné ([GER-11], [THO-07]).
- Des cycles de tension consécutifs aux variations de la charge favorisant l'accroissement des particules de Pt et la perte de surface active ([BOR-06], [YAS-05]).

L'hybridation directe de la PàC avec des SCs peut apporter une solution élégante à cette problématique en filtrant les harmoniques de courant en question et donc en limitant ces mécanismes de vieillissement. La part fluctuante de la mission est ainsi fournie par les SCs quand la part moyenne est délivrée par la PàC. Le domaine temporel en question quand on parle de ces harmoniques de courant est situé environ autour de la seconde ($100\text{ ms} - 10\text{ s}$ pour une fourchette large).

Si les mécanismes d'usure décrits auparavant sont surtout visibles à l'échelle du stack où les variations des paramètres fluidiques sont les plus impactantes en termes de dégradation, il est cependant important, si l'on a la volonté d'analyser l'effet bénéfique de l'hybridation sur le vieillissement, de produire une première validation expérimentale à l'échelle de la monocellule. Cette logique procède d'un raisonnement inclusif : si l'hybridation directe n'a pas d'effet bénéfique sur un cyclage avec un profil de courant dynamique à l'échelle de la monocellule individuelle par rapport à un cyclage sans hybridation, ou bien qu'elle s'avère favoriser d'autres mécanismes de dégradation, il est peu probable qu'en passant à l'échelle du stack on ne retrouve pas ou plus ces tendances.

Une **campagne de vieillissement** est ainsi effectuée sur des monocellules ASE avec pour but d'observer si une PàC hybridée directement par un SC présente un meilleur comportement en termes de dégradation qu'une PàC non-hybridée lors d'un cyclage sur un profil dynamique en courant.

Les objectifs poursuivis par cette étude sont donc :

- Valider l'hypothèse liée à la limitation du vieillissement amenée par l'hybridation directe : une PàC hybridée vieillit-elle mieux qu'une PàC non-hybridée ?
- Etudier ces dégradations : comment une PàC non-hybridée vieillit-elle ? Quelles différences peut-on mettre en avant si l'on compare avec une PàC hybridée ? Peut-on dégager des explications quant à la déviation des performances qui sont cohérentes avec les hypothèses de départ sur les mécanismes de dégradation ?
- Comparer et analyser des outils de caractérisation choisis pour suivre l'état de santé de la PàC : quelles méthodes/indicateurs apparaissent comme étant robustes ? Lesquelles peuvent-être améliorées en vue de futures campagnes de vieillissement ?

III.2.2. Dispositif expérimental et conditions de cyclage

Plusieurs configurations expérimentales sont envisageables pour l'étude comparée du cyclage de monocellules directement hybridées ou non par un SC sur un profil dynamique en courant.

Une des options consiste à effectuer deux campagnes distinctes dédiées aux deux cas d'étude (monocellule hybridée ou non-hybridée) avec un protocole opératoire identique afin de comparer les deux cas a posteriori. Cette approche est en particulier retenue dans [GER-17] où un profil de créneaux de courants est appliqué sur deux monocellules Paxitech de 100 cm^2 durant 1400 h successivement en configuration non-hybridé et hybridé. Le résultat des campagnes a montré dans ce cas des résultats similaires en termes de dynamiques de dégradation pour le cas hybridé et le cas non-hybridé (fin de vie provoquée dans les deux cas par un crossover trop important).

L'option retenue dans notre cas consiste à effectuer **une seule campagne** où cyclent dans un même temps des monocellules hybridées et non-hybridées sur un même profil de courant comportant des sollicitations dynamiques importantes. Les déviations respectives des performances des PàCs sont ensuite comparées entre elles dans les deux cas (hybridé et non-hybridé) en fonction du temps de

cyclage. Une des volontés motivant cette approche consiste à chercher une égalité quasi-parfaite dans le traitement des monocellules pour les deux configurations : tout, y compris les éventuelles défaillances du banc, les temps d'interruptions, et l'historique de l'utilisation des monocellules de manière plus générale doit être vécu théoriquement de la même manière dans les deux cas de figure (hybridé et non-hybridé).

En outre, afin de donner un effet statistique à l'étude, deux monocellules sont utilisées pour représenter chaque configuration : on a donc **deux monocellules hybridées chacune directement par un SC et deux monocellules non-hybridées**.

III.2.2.1 Caractéristiques des éléments PàC et SCs

Les paramètres caractéristiques de ces monocellules (fonctionnement en H₂ et O₂ pur comme pour les stacks du chapitre II) et des SCs utilisés dans la campagne sont présentés ci-dessous (Tableau III-1) :

PAC H ₂ /O ₂ Areva Stockage d'Énergie	SC Maxwell (BCAP0650)
	
Surface : 25 cm ² Courant max : 50 A (2 A/cm ²) Courant nominal : 25 A (1 A/cm ²)	Capacité : 650 F Résistance série : 0,8 mΩ Tension max : 2,7 V

Tableau III-1 – Caractéristiques des éléments PàC et SC

A noter que dans le cas hybridé, la configuration « un SC par monocellule » n'est pas forcément la plus optimale en termes d'utilisation de la capacité énergétique maximale du SC en comparaison avec un assemblage « un SC pour deux monocellules » par exemple (16 % d'utilisation de la capacité énergétique maximale dans le premier cas contre 66 % dans le deuxième, cf. [MOR-13]).

Dans le cadre d'une première approche étudiant le vieillissement des monocellules hybridées sur des profils dynamiques en courant, une association fondamentale « un SC par monocellule » est cependant plus adaptée afin de réduire la complexité de l'étude.

III.2.2.2 Dispositif et conditions opératoires

Le dispositif expérimental de principe est présenté de manière simplifiée Figure III-1. Les quatre monocellules sont connectées électriquement en série et fluidiquement en parallèle (afin de reproduire un mode de fonctionnement proche de celui des cellules assemblées dans un stack ; malgré tout, il faut préciser que cette mise en parallèle a été la plus équilibrée possible avec plus de flexibilité que dans un stack). Une charge active permet de contrôler le courant et d'imposer le profil de cyclage aux quatre monocellules : les deux monocellules non-hybridées (PAC1 et PAC2) voient le profil complet alors que les deux monocellules hybridées (PAC3 et PAC4) voient un profil filtré par les SCs.

Une vision du banc d'essai dans son ensemble est proposée Figure III-2 avec la mention de certains éléments caractéristiques. Sont visibles entre autres, l'étage de contrôle du courant de charge avec le

générateur de signaux et la charge active ainsi que le capteur d'acétonitrile avec sa hotte placés au-dessus des SCs. Les SCs peuvent en effet se percer dans certaines conditions exceptionnelles (surchauffe par exemple) et rejeter ce composé volatile, nocif et inflammable présent à l'intérieur des SCs, ce qui motive la présence de ce capteur susceptible de déclencher une sécurité si besoin est.

Pour ce qui est des conditions opératoires, les coefficients de surstœchiométries ne sont par ailleurs pas contrôlés : des vannes micrométriques placées en sortie de pile permettent de fixer les débits de fuite H_2 et O_2 . Le fonctionnement se fait donc sans asservissement des débits en fonction du profil de charge et à stœchiométrie variable. Les débits de fuite sont réglés de manière à assurer des λ_{H_2/O_2} de 1,23 / 1,46 environ pour une densité de courant de 2 A/cm², ce qui correspond à des valeurs de débits de fuite de 50 mL/min par pile pour la partie O_2 et la partie H_2 .

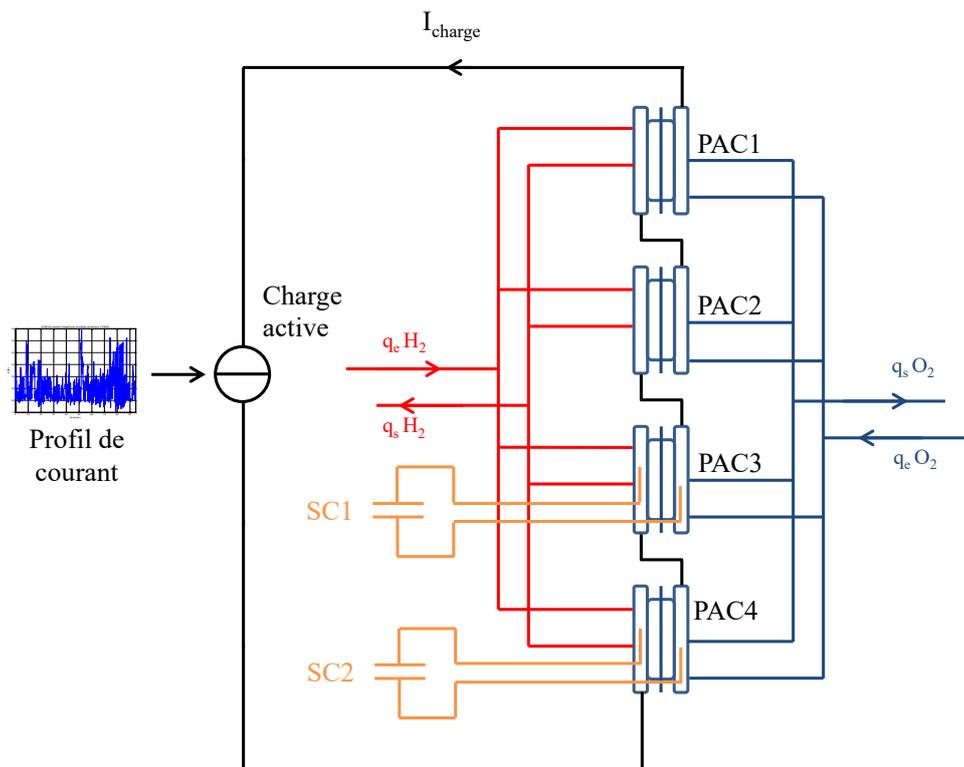


Figure III-1 – Schéma de principe de la campagne

Des débitmètres à bille permettent, en aval des circuits fluidiques H_2 et O_2 et des vannes micrométriques réglant les débits de fuite de chaque pile, de mesurer les débits de fuite globaux des monocellules alors que des pièges à eau récupèrent l'eau liquide formée durant le fonctionnement (majoritairement côté O_2 mais également celle passant par rétro-diffusion à travers les membranes côté H_2) en amont de ces débitmètres à bille.

Les pressions d'entrée globales H_2 et O_2 sont asservies via des détendeurs mécaniques à 2 bara alors que les températures de chacune des monocellules sont contrôlées par des mises en route par alternances successives de plaques chauffantes et de ventilateurs placés de part et d'autre des électrodes H_2 et O_2 pour un fonctionnement à 65 °C.

Des vannes trois voies placées en amont des deux détendeurs mécaniques contrôlant les pressions d'entrée H_2 et O_2 permettent de basculer manuellement sur une ligne N_2 lors des phases d'arrêt (les deux compartiments H_2 et O_2 sont donc inertés lors de ces phases d'arrêt). Des clapets anti-retour assurent qu'aucune remontée de gaz d'un compartiment vers l'autre ne soit par ailleurs possible.

Dégradation des performances de PàC hybridées ou non directement par des supercondensateurs

On peut également mentionner les résistances de décharge prévues pour les SCs lors des phases d'arrêt se situant de part et d'autre des deux monocellules hybridées. Elles sont branchées manuellement spécifiquement pour ces phases.

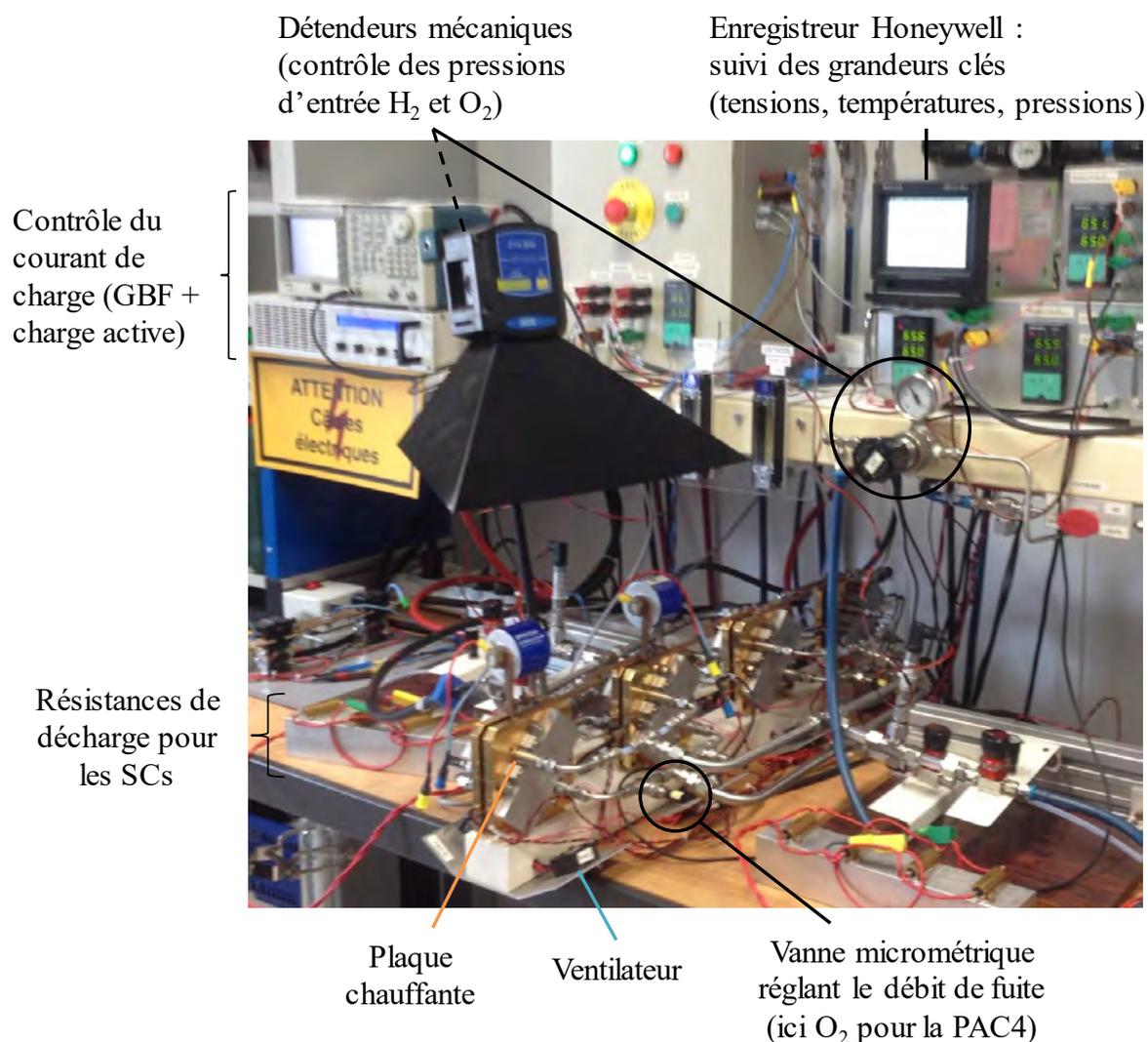


Figure III-2 - Photo du dispositif dédié à la campagne expérimentale avec quelques éléments clés liés à la supervision et au contrôle des paramètres opératoires

Les conditions opératoires nominales de la campagne énoncées dans les précédents paragraphes sont rappelées dans le Tableau III-2.

Pressions d'entrée (H ₂ et O ₂)	Débits de fuite (q _{fH2} et q _{fO2}) réglés individuellement cellule par cellule	Température
2 bara	50 mL/min	65 °C

Tableau III-2 – Conditions opératoires nominales de la campagne pour les monocellules

Bien qu'on ne puisse garantir une homogénéité parfaite des conditions fluidiques et thermiques pour les quatre monocellules en fonctionnement, la symétrie de la structure fluidique en aval des détendeurs imposant la pression d'entrée globale d'une part ainsi que la présence d'éléments chauffants (couvertures) et réfrigérants (ventilateurs) identiques pour les quatre monocellules d'autre part nous permettent de faire l'hypothèse d'un cyclage à quasi iso-conditions opératoires.

Par ailleurs, alors que la température nominale de fonctionnement de ces monocellules est de 70 °C, la température de process est fixée à 65 °C car il s'agit de la température maximale d'utilisation des SCs recommandée par le constructeur. Malgré le fait que le montage permette un refroidissement suffisant de chacun des SCs par convection (avec des températures qui n'excèdent pas 45 °C durant le process), la valeur de 65 °C a été gardée comme valeur limitante pour le fonctionnement des monocellules pour disposer d'une marge de sécurité.

On rappelle également ici que du fait de l'utilisation d'O₂ pur, aucun circuit d'humidification n'est présent sur le banc : les piles s'hydratent uniquement par l'eau de la réaction.

III.2.2.3 Dispersion initiale des performances des 4 monocellules et choix des monocellules hybridées

La question du choix des deux monocellules à hybrider directement par des SCs et des deux à laisser libres parmi les quatre disponibles en début de campagne devait en théorie être anecdotique compte tenu du faible écart attendu entre les performances initiales de PàCs saines conçues lors de process de fabrication identiques.

Les premières caractérisations des performances (dont le protocole sera détaillé par la suite) ont cependant laissé apparaître une disparité assez nette sur le plan des mesures quasi-statiques (Figure III-3) ainsi que sur les mesures des résistances ohmiques (Tableau III-3) avec notamment des écarts d'environ 100 mV et 50 mV entre les tensions des PAC3 et PAC4 respectivement à la densité de courant maximale de 2 A/cm² et au courant nominal à 1 A/cm² (graphe de gauche sur la Figure III-3).

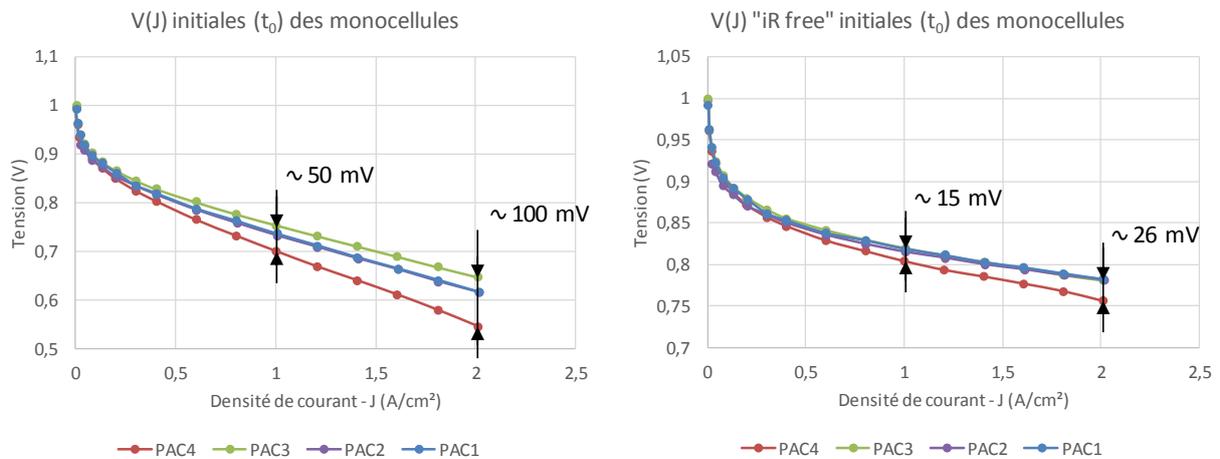


Figure III-3 - Dispersion initiale des performances statiques des monocellules : tracés des V(J) à gauche et des V(J) "iR free" à droite

Les mesures quasi-statiques présentées ci-dessus ont été effectuées à 2 bara, 70 °C et avec des coefficients de surstœchiométrie non constants le long de la courbe (entre 1,46 et 4 côté O₂ et 1,23 et 2,5 côté H₂ pour J compris entre 2 et 0,2 A/cm² et largement supérieures à ces valeurs aux faibles densités de courant).

Des mesures systématiques de R_{ohm} sur les paliers de densité de courant de la courbe V(J) permettent par ailleurs de retrancher les pertes ohmiques des performances initiales (V(J) « iR free » sur le graphe de droite Figure III-3) afin d'analyser la cause de cette disparité de manière plus fine.

$$V(J)_{\ll iR free \gg} = V(J) + R_{ohm} * J \tag{III-1}$$

Ces tracés mettent en évidence que l'essentiel de la disparité constatée en début de vie entre les quatre monocellules provient des écarts entre résistances ohmiques, en particulier pour les PAC1, 2 & 3 dont les courbes « iR free » se superposent quasi-parfaitement. La PAC4 présente en revanche toujours un écart non négligeable (15 mV à la densité de courant nominale – 1 A/cm²) par rapport aux PAC1, 2 & 3 lorsque l'on retranche les pertes ohmiques. Cet écart en tension entre PAC4 et les PAC1, 2 & 3 sur les courbes V(J) « iR free » est par ailleurs croissant avec la densité de courant et semble signifier une différence notable de nature diffusivité entre la PAC4 d'une part et les PAC1, 2 & 3 d'autre part.

	PAC1	PAC2	PAC3	PAC4
R _{ohm} (Ω.cm ²) à t ₀	0,0843	0,0847	0,0663	0,1063

Tableau III-3 - Mesures initiales (t₀) de Rohm pour les 4 monocellules (moyenne des mesures sur les paliers de J = 2 à 0,1 A/cm²)

Les différentes couches des AMEs (en particulier la membrane) étant de natures et d'épaisseurs identiques, on peut supposer que la source des écarts entre les performances des différentes piles vient par élimination du processus d'assemblage et en particulier de la phase de compression, les cellules ayant suivi le même rodage.

Le choix a été fait (en observant cette disparité initiale des performances) **d'hybrider directement les deux monocellules présentant respectivement les performances en tension les plus élevées et les plus basses, soient les PAC3&4, et de laisser libres les deux monocellules présentant les performances les plus proches entre elles, soient les PAC1&2.**

De cette manière, l'effet statistique apporté par le fait de doubler l'expérience avec deux monocellules par cas considéré « profite » plus à l'étude du cas non-hybridé (et donc à l'étude des dégradations amenées par des sollicitations dynamiques en courant) puisque les deux piles concernées débutent avec des écarts peu importants entre elles en termes de performances.

Complémentairement, le fait de partir avec deux monocellules présentant des écarts initiaux assez importants pour le cas hybridé nous donne l'opportunité d'observer à cette petite échelle l'impact du point de départ sur les déviations des performances avec le temps dans le cas d'un cyclage sur un profil de courant quasi-constant.

III.2.3. Profil de vieillissement

La mission en courant (Figure III-4) / profil de vieillissement, correspond à une mission de secours aéronautique qui a été adaptée à la plage de fonctionnement en densité de courant des PàC (valeur moyenne à 1 A/cm² et valeur max à 2 A/cm² soit 25 et 50 A). Bien que ce profil ait été « augmenté » – multiplication par un facteur 1,4 – à un certain moment de la campagne comme détaillé par la suite au III.3.1.3, il est ici présenté dans sa version initiale.

La courbe bleue correspond au profil sur lequel cyclent les PAC1 et PAC2 (non-hybridées), alors que la courbe verte correspond au profil de cyclage des PAC3 et PAC4 (hybridées directement par des SCs), la répartition des courants ne changeant que peu avec la pile hybridée.

Les PAC3&4 cyclent donc sur un plat de courant dans des conditions quasi-similaires à celles entrevues dans le chapitre précédent. Le profil de vieillissement dure environ 94,4 s et est répété continuellement durant les heures où les piles cyclent.

Il est important de spécifier à ce stade que ce profil de vieillissement a été fixé et imposé par le cahier des charges de la thèse de Benoît Morin du fait du contexte aéronautique entourant les travaux menés sur l'hybridation directe ([MOR-13]) : il n'a donc pas été construit et pensé spécifiquement pour l'étude des dégradations des PàCs causées par des sollicitations dynamiques en courant.

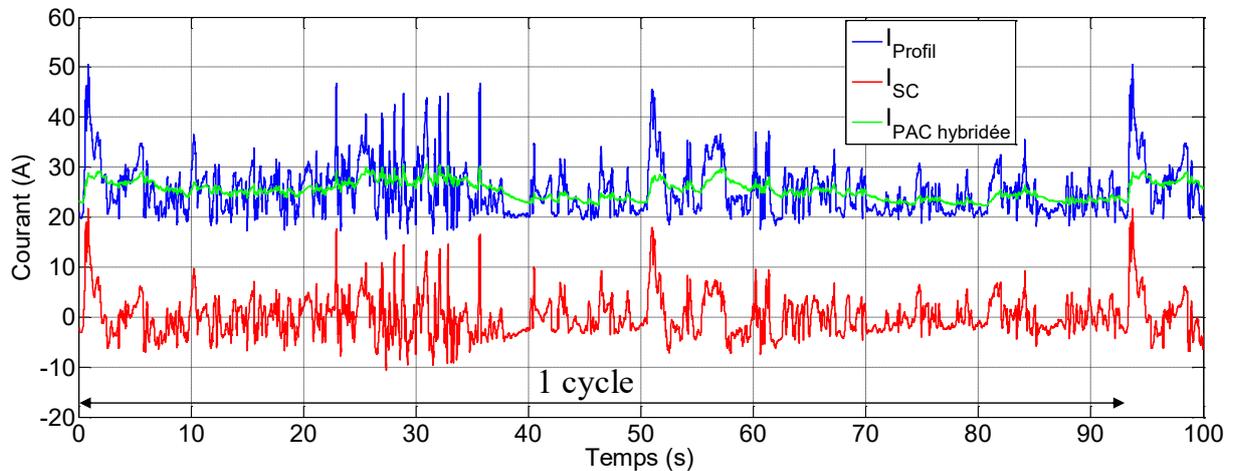


Figure III-4 – Profil de courant imposé par la charge active / répartition des courants entre la PàC et le SC dans le cas hybridé – PAC3 (un cycle = 94,4s)

Si l'allure de la mission (Figure III-4) semble tout de même présenter les fluctuations de la charge requises pour une telle étude, il est tout de même intéressant d'analyser et de caractériser de manière un peu plus fine l'ensemble du profil du point de vue des paramètres ΔJ et Δt représentant respectivement l'amplitude prise par chaque variation en densité de courant et la durée associée à cette variation à l'intérieur du profil (ΔJ est signé : $\frac{dJ}{dt} > 0$ ou $\frac{dJ}{dt} < 0$).

La méthode employée consiste dans un premier temps à regarder l'ensemble des valeurs de ΔJ comptabilisables dans le profil à l'intérieur d'un cycle : la densité de courant J varie entre 0,6 et 2 A/cm² soit des variations ΔJ pouvant prendre des valeurs entre -1,4 et 1,4 A/cm².

Dans un deuxième temps, le nombre de fois où chacune de ces variations se produit est ensuite compté pour des durées Δt allant de la période d'échantillonnage (ici de 1,62 ms) jusqu'à la dizaine de secondes (un cycle dure 94,4 s). De manière concrète, on regarde pour chaque couple (ΔJ ; Δt) le nombre de fois où une variation de ΔJ en un temps égal à Δt s'est produite durant le profil avec une fenêtre temporelle glissante et ce pour les domaines de variation fixés précédemment ($\Delta J \in [-1,4; 1,4]$ A/cm² et $\Delta t \in [0,00162; 16,2]$ s).

La Figure III-5 montre la répartition des couples (ΔJ ; Δt) correspondant aux variations **positives** en densité de courant en séparant en quatre zones le domaine ΔJ compris entre 0 et +1,4 A/cm² : des variations les plus faibles (entre 0 et +0,36 A/cm² dans le graphe a)) aux plus fortes (entre +1,07 et +1,43 A/cm² dans le graphe d)). La répartition des couples (ΔJ ; Δt) pour les variations négatives présente par ailleurs une allure quasi-symétrique à celle des variations positives et n'est donc pas exposée ici pour ne pas encombrer le manuscrit.

Comme déjà observé sur le profil temporel Figure III-4, on peut voir que les variations de la densité de courant ΔJ sont circonscrites, pour le cas de la densité de courant débitée par les piles hybridées, aux variations les plus faibles (barres rouges dans le quadrant a) Figure III-5) et que les variations

supérieures à $0,36 \text{ A/cm}^2$ sont bien inexistantes sur les quadrants b), c) et d). Le filtrage de ces sollicitations par le SC est donc bien visible sur ce graphe également.

Dans le cas du profil de vieillissement (barres bleues), les quadrants b), c) et d) Figure III-5 mettent en revanche bien en avant la présence de sollicitations plus importantes en densité de courant ΔJ dans des durées caractéristiques (Δt) concentrées autour de la centaine de millisecondes et de la seconde. Ainsi on peut voir que pour un cycle de profil, les piles non-hybridées voient bien des ΔJ importants compris entre $+1,07$ et $+1,43 \text{ A/cm}^2$ dans des temps légèrement inférieurs à la seconde.

Bien que la décomposition du profil en couples (ΔJ ; Δt) puisse sembler au premier abord contre-intuitive, elle permet ici de valider que le profil présente bien les sollicitations dynamiques en courant identifiées comme étant dégradantes au III.2.1 dans un domaine temporel où le filtrage par le SC est efficace et protecteur dans le cas des piles hybridées.

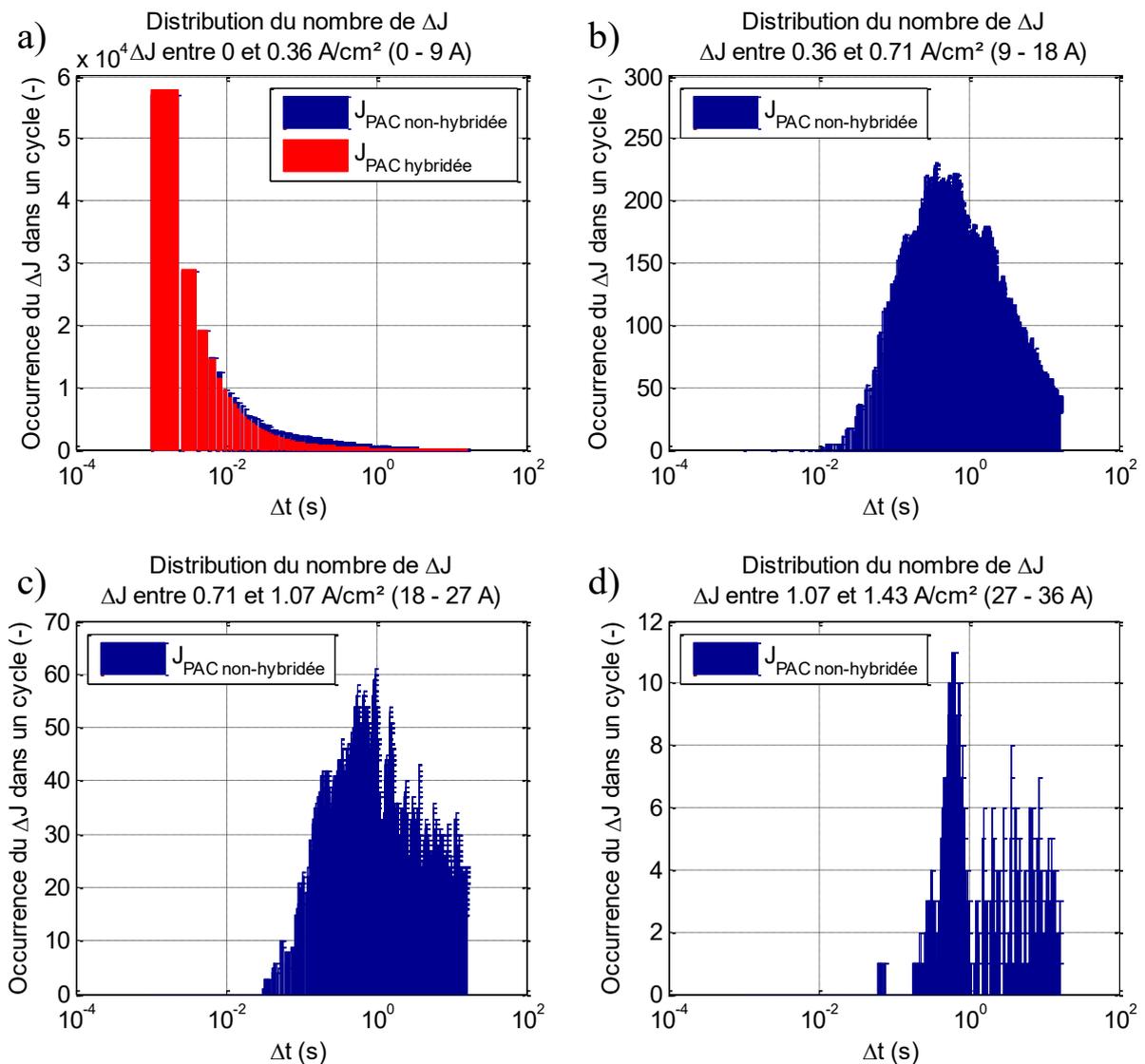


Figure III-5 – Répartition des variations positives de la densité de courant (ΔJ) par nombre d'occurrences dans un cycle (94,4 s) et en fonction du temps de la variation (Δt) en classant les ΔJ des plus faibles (0 à $0,36 \text{ A/cm}^2$ en haut à gauche) aux plus élevés ($1,07$ à $1,43 \text{ A/cm}^2$ en bas à droite)

Remarque : comme les ΔJ sont comptés avec une fenêtre glissante, un $\frac{dJ}{dt}$ sur le profil Figure III-4 peut se décomposer en plusieurs couples (ΔJ ; Δt) sur la Figure III-5.

Après avoir spécifié le contexte particulier entourant cette campagne ainsi que les éléments caractéristiques du montage expérimental et du profil sur lequel cyclent les monocellules, on va maintenant présenter succinctement la stratégie de suivi de l'état de santé employée pour analyser les dégradations apparaissant au cours du temps. Une vue d'ensemble du déroulement chronologique de la campagne sera également exposée.

III.3. Méthodes de suivi de l'état de santé des monocellules et chronologie de la campagne

Contrairement aux campagnes présentées dans le chapitre II, cette campagne de vieillissement s'est déroulée jusqu'à la rédaction du manuscrit **sans système automatisé permettant un cyclage en continu des monocellules 24 h / 24 h**, bien que des modifications permettant désormais un tel fonctionnement aient été réalisées dernièrement grâce aux Dr. Olivier Rallières et Thomas Génévé.

Un total de **820 heures de cyclage** dans les conditions de stress nominales (sous le profil de vieillissement) est dénombré pour les quatre PàCs. Ces 820 h de cyclage ont été effectuées de manière très disparate après la phase de rodage initiale en fonction de la disponibilité des opérateurs et du banc de vieillissement.

III.3.1. Chronologie globale de la campagne et cycles quotidiens de fonctionnement

Les paragraphes suivants vont détailler de quelle manière le cumul d'heures de cyclage aux conditions nominales ainsi que le suivi des performances s'est effectué durant la campagne. Comme le banc d'essai ne pouvait assurer, dès le début des essais, un fonctionnement 24 h / 24 h, le cumul des heures de fonctionnement s'est fait au jour le jour en répétant en particulier des enchaînements démarrage/cyclage/arrêt.

Par ailleurs, les performances et les comportements des piles ont été scrutés sur différents plans, du contrôle pendant le processus de paramètres telles que les tensions des monocellules afin de détecter d'éventuels défauts aux caractérisations fines des performances dédiées à la compréhension des processus de dégradation.

III.3.1.1 Niveaux de contrôle des performances des monocellules durant la campagne

Plusieurs niveaux de contrôle des performances des quatre piles effectués à différentes échelles temporelles durant la campagne peuvent être recensés :

- Niveau 0 : un contrôle online de certains paramètres clés est d'abord effectué de manière à ce qu'en cas de défaut des monocellules ou bien des systèmes auxiliaires (fluidique, thermique voire les SCs) durant le fonctionnement, une sécurité du banc puisse être déclenchée et interrompre le processus (boucle de contrôle à la seconde).

Plusieurs seuils de sécurité (Tableau III-4) sont fixés sur le contrôle online de certaines grandeurs (via l'appareil de supervision Honeywell) afin que le fonctionnement soit interrompu en cas de défaillance des monocellules ou bien des systèmes auxiliaires (contrôle des pressions et des températures).

Tension basse	Différentiel de pression entre compartiment anodique et cathodique ($\Delta P = P_{H_2}^{in} - P_{O_2}^{in}$)	Température des monocellules
$U_{PAC} < 0,4 \text{ V}$	$\Delta P > 200 \text{ mbar}$	$T_{PAC} > 80 \text{ °C}$

Tableau III-4 - Liste des seuils de sécurité pour la supervision online

Les tensions et températures sont scrutées cellule par cellule toutes les secondes, en revanche seules les pressions d'entrée globales sont accessibles pour le suivi du paramètre ΔP (pas de mesure des pressions disponibles cellule par cellule). Par ailleurs, une sécurité liée au capteur d'acétonitrile mentionné au III.2.2.2 est également présente et se déclenche en cas de détection du franchissement d'un certain seuil maximal mesuré par le capteur.

- **Niveau 1** : un suivi quotidien dit « court terme » des performances des monocellules (détaillé dans la section III.3.2) est fait sur des points de fonctionnement particuliers aux conditions opératoires de process (**suivi toutes les 6 – 10 h** de cyclage). Les indicateurs de l'état de santé relevés à cette occasion seront nommés « **indicateurs de 1^{er} niveau** » en référence au fait qu'ils soient relevés quotidiennement et qu'ils nous donnent avec un temps de mesure réduit une première information sur l'état de santé des piles.
- **Niveau 2** : un suivi de long terme (détaillé dans la section III.3.3) des performances plus fin et exhaustif en termes de caractérisations (relevés de spectroscopies d'impédance, tracés de polarisation...) est effectué de manière irrégulière (moyenne d'**une caractérisation toute les 60 h environ**). Les indicateurs relevés à l'occasion de ces phases de caractérisation des performances seront nommés « **indicateurs de 2^{ème} niveau** » en référence au fait qu'ils amènent plus de richesse d'information sur l'état de santé des monocellules que les indicateurs de 1^{er} niveau.

Alors que le niveau 0 s'apparente plus à une supervision et un contrôle d'éventuels défauts des systèmes fluidiques et thermiques ou bien des piles, les niveaux 1 et 2 sont eux exclusivement dédiés au suivi de l'état de santé des piles au cours du temps.

III.3.1.2 Cycles quotidiens de fonctionnement des piles

Comme spécifié un peu plus avant, c'est sur la base de cycles quotidiens que les heures de fonctionnement dans les conditions nominales de l'endurance ont pu être cumulées petit à petit.

Une illustration schématique d'un de ces cycles est proposée Figure III-6.

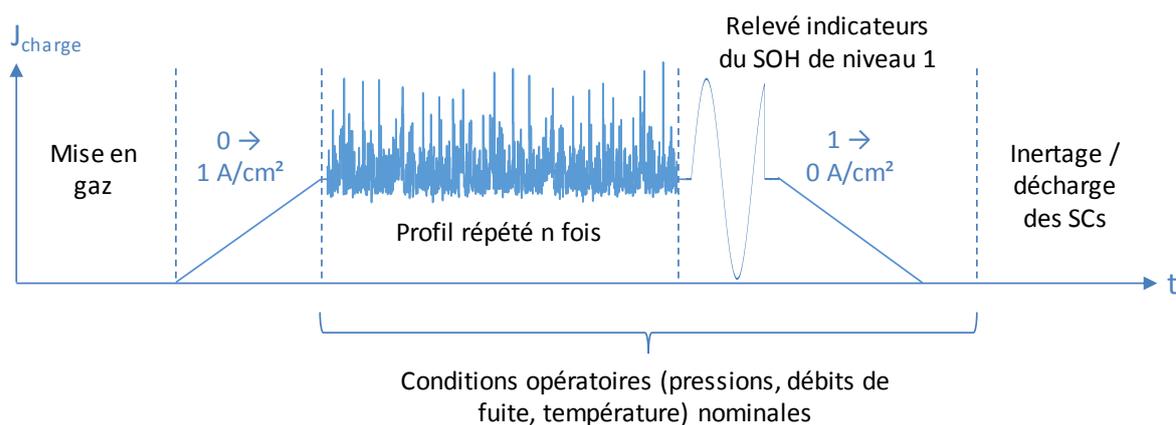


Figure III-6 – Séquence quotidienne répétée chaque journée de vieillissement

Lors de la phase de mise en gaz (basculement sous gaz actifs des lignes H₂ et O₂ précédemment inertées), les débits de fuite H₂ et O₂ sont calés sur des valeurs inférieures à leurs valeurs nominales dans un premier temps (25 mL/min au lieu de 50 mL/min) afin de limiter le courant de précharge des SCs pour les piles hybridées ([MOR-13]).

La tension s'installe progressivement et l'appel de courant provoqué par chaque SC qui a été déchargé lors de la phase d'arrêt est restreint par le contrôle du courant de la PàC bridé par l'afflux limité des gaz actifs ([MOR-13]). Cette phase se fait à température ambiante mais avec les pressions déjà réglées sur les pressions de process à 2 bara.

Lorsque les tensions se sont stabilisées autour de 1 V (fin de la précharge des SCs), on augmente le courant global de la charge manuellement progressivement en partant de 0 jusqu'au courant nominal de 1 A/cm² (soit 25 A) afin d'humidifier peu à peu les quatre piles par l'eau de la réaction. Lorsque les températures, pressions et tensions sont stabilisées, on bascule sur le profil de vieillissement.

Une fois cumulées les 6 – 11 heures de fonctionnement quotidiennes, on effectue le relevé des indicateurs de l'état de santé (SOH) de premier niveau avant de descendre le courant global de la charge, d'ouvrir le contacteur et de basculer en azote les lignes H₂ et O₂ pour la phase d'inertage. Des résistances de décharge dédiées aux SCs sont employées après 20 minutes de balayage sous N₂ afin d'évacuer l'énergie stockée dans les SCs (la tension aux bornes des monocellules hybridées est maintenue par le SC). Des petites résistances de 1 Ω sont également utilisées pour les piles non-hybridées afin de consommer les éventuelles traces résiduelles de gaz actifs présentes malgré le balayage N₂ dans les compartiments H₂ et O₂.

Les températures et pressions sont abaissées respectivement à la température nominale et à 1,2 bara durant l'inertage et les compartiments H₂ et O₂ sont isolés sous N₂ à 1,2 bara en fermant les vannes globales d'entrée et sortie de gaz placés en amont et en aval des monocellules.

III.3.1.3 Chronologie globale de la campagne

Un peu plus d'une centaine de journées (110 exactement) seront finalement effectuées sur ce mode là pour un total de 820 h dans les conditions nominales de process. Les temps d'arrêt entre deux journées de vieillissement qui correspondent donc à des phases de repos sous N₂ pour les piles sont fortement variables et peuvent n'être limités qu'à 12 h dans le cas d'une succession de deux journées qui se suivent ou bien atteindre jusqu'à quelques milliers d'heures dans le cas où pour une raison propre au calendrier (disponibilité des opérateurs ou du banc d'essai) la campagne a dû être mise en stand-by.

Par convention, on notera t_x le temps correspondant à x heures de cyclage dans les conditions nominales (t_0 correspond au temps initial et t_{200} au temps après 200 h de cyclage par exemple).

Des phases de caractérisation fine du SOH qui correspondent au suivi de niveau 2 des performances des piles (III.3.1.1) sont également effectuées durant la campagne et viennent s'insérer entre des périodes de cyclage. Une déviation significative d'un des indicateurs quotidiens peut, tout comme une longue période d'interruption entre deux dates, motiver la décision d'effectuer cette phase de caractérisation (cf. Annexe D). Au final, 13 caractérisations de ce type seront effectuées entre t_0 et t_{820} . Une première caractérisation fine de l'état de santé des monocellules (dont les résultats sont partiellement présentés au III.2.2.3) est ainsi réalisée au début de la campagne après une phase de rodage de 12 h effectuée au courant nominal ($\lambda_{H_2/O_2} = 1,23 / 1,46$; $T = 70$ °C et $P_{H_2} = P_{O_2} = 2$ bara). Les heures de cyclage nominal sont ensuite cumulées sur le mode décrit précédemment jusqu'à atteindre les 820 h actuelles.

Un incident dû à une probable starvation H₂ et non détectée suite à une mauvaise configuration des seuils de sécurité sur les tensions basses a entraîné une inversion des tensions inférieure à -1 V de quelques secondes sur les piles non-hybridées (PAC1&2) entre t_5 et t_{14} alors que la charge imposait un courant positif aux monocellules. La starvation H₂ a probablement été causée par la formation d'un

bouchon d'eau liquide au niveau d'une des vannes micrométriques des deux piles réglant les débits de fuite H₂, bouchon qui s'est ensuite propagé vers le nœud fluide reliant les sorties H₂ des deux PàCs (cf. Figure III-2), entraînant ainsi la starvation H₂. Une dégradation des performances des PAC1&2 consécutive à cette phase accidentelle a été constatée une première fois sur les indicateurs de niveau 1 et a motivé par la suite le déclenchement d'une caractérisation fine à t₁₄ dans un deuxième temps.

Une décision importante a par ailleurs été prise après 200 h de cyclage sur le profil de vieillissement afin d'accélérer le processus de dégradation des performances des piles déjà initié depuis le t₀. Cette action était motivée à ce moment de la campagne par la suspicion que le profil employé jusque-là n'était que peu dégradant pour les monocellules parce que les capacités fluidiques des tuyaux reliant les détendeurs contrôlant les pressions d'entrée aux entrées de gaz des monocellules étaient suffisamment importantes dans notre montage pour lisser les impacts des à-coups de charge et éliminer la plupart des facteurs dégradants mentionnés au III.2. **Il a donc été décidé d'augmenter le profil afin d'accroître les sollicitations en courant en le multipliant par un facteur 1,4** soit une augmentation de la valeur moyenne passant de 25 A à 35 A (1 à 1,4 A/cm²) et de la valeur maximale passant de 50 A à 70 A (2 à 2,8 A/cm²). Cette décision résultait d'un compromis entre le fait de garder le profil qui était imposé par le cahier des charges d'une part et la volonté de solliciter de manière plus importante et en dehors du domaine de fonctionnement en densité de courant recommandé par le constructeur les monocellules non-hybridées.

III.3.2. Suivi court terme de l'état de santé des monocellules : indicateurs de 1^{er} niveau

Afin de suivre l'état de santé des piles au jour le jour, plusieurs indicateurs sont relevés lors de chaque journée de vieillissement :

- La **tension mesurée à la densité de courant nominale** succédant aux heures de cyclage sur le profil de vieillissement (tension mesurée après une stabilisation de quelques minutes) en fin de journée. Ce point de référence nous permet d'observer de manière régulière les pertes en tension s'accumulant du fait des dégradations au cours du temps.
- Un **balayage sinus de forte amplitude** en densité de courant parcourant l'ensemble du domaine de fonctionnement des monocellules (sinus centré sur 1 A/cm² et parcourant les densités de courant de 0 à 2 A/cm²) à très basse fréquence (2 mHz). Le balayage permet d'analyser quotidiennement les performances des piles dans le plan V/J. Il est effectué juste après la mesure de la tension à la densité de courant nominale.
- La **tension à vide (OCV) maximale** mesurée avant la phase d'inertage (à 2 bara et 65 °C). Le suivi de l'OCV peut, en cas de déviation importante, nous alerter sur une augmentation éventuelle du crossover d'H₂ vers l'O₂.

Le choix de la fréquence de 2 mHz pour le balayage sinus en densité de courant de forte amplitude résulte d'un compromis entre d'une part la volonté de choisir une fréquence suffisamment basse pour réduire les courants capacitifs des SCs dans le cas des monocellules hybridées et d'autre part le besoin de réduire le temps nécessaire pour effectuer la mesure.

La Figure III-7 présente dans le cas hybridé, la séparation du courant de charge en ses deux contributions que sont le courant de la PàC et le courant du SC (graphe de gauche). Bien que le courant du SC soit bien minimisé à cette fréquence-là ($J_{SC}^{max} < 0,08$ A/cm²) sa présence peut biaiser l'analyse des hystérésis de tension dans le plan V/J comme on peut le constater sur le graphe de droite

où la tension est mise en regard de la densité de courant de la PàC (courbe rouge) et de la densité de courant de charge globale (courbe bleue).

On constate que les deux courbes ne se superposent pas parfaitement avec en particulier une hystérésis de la tension plus importante dans le cas où on regarde la courbe rouge ($V(J_{PAC})$) et une boucle plus grande aux basses densités de courant pour la courbe bleue ($V(J_{charge})$).

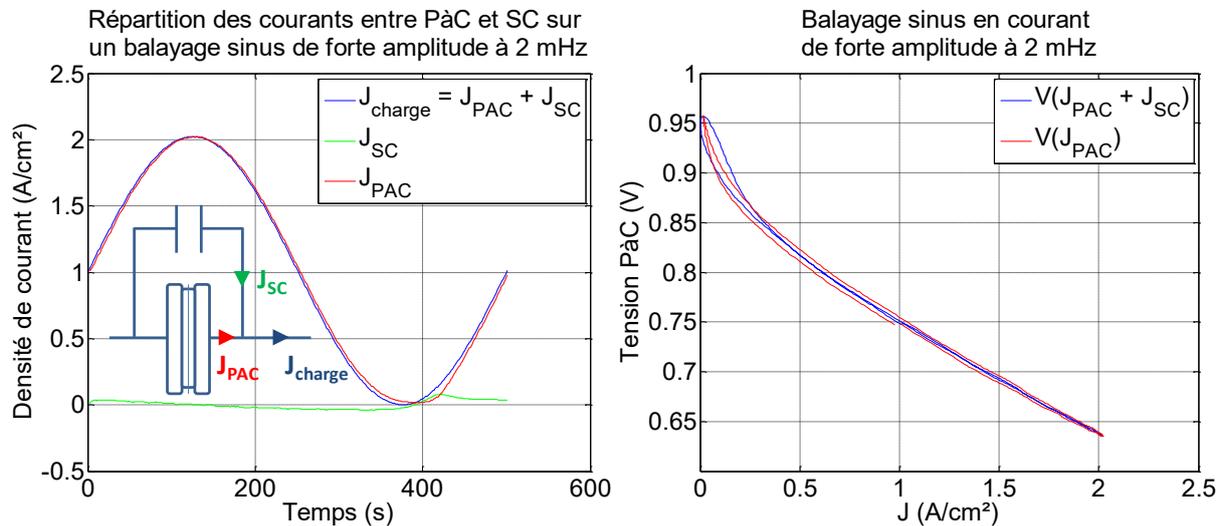


Figure III-7 - Répartition du balayage sinus très basse fréquence à 2 mHz en courant entre les courants PàC et SC (graphe de gauche) et superposition dans le plan V/J de $V(J_{charge})$ et $V(J_{PAC})$ (mesure de PAC3 à t_0)

La mesure du courant débité par le SC en fonctionnement n'est malheureusement pas systématiquement faite pour tous les balayages effectués, ce qui en retour ne permet pas de tracer les caractéristiques $V(J_{PàC})$ pour les monocellules hybridées de manière systématique. Cependant, si on est dans le cas où les performances des deux composants (PàC et SC) ne changent que modérément au cours du temps, on devrait avoir une répartition des courants entre SC et PàC qui ne varie que peu en retour. On devrait donc pouvoir utiliser la mesure de la densité de courant $J_{PàC}$ à t_0 comme référence pour le tracé des balayages des monocellules hybridées à d'autres moments de la campagne sans trop s'éloigner du comportement réel de l'association PàC/SC en termes de répartition des courants.

De manière plus générale, l'observation de ces indicateurs de premier niveau peut être instructive pour analyser directement des dynamiques de dégradation au cours du temps comme on le verra dans la partie III.4, mais leur fonction première est d'abord de détecter l'apparition de déviations significatives de performances en tension en vue de déclencher une séquence de caractérisation plus fine (de 2^{ème} niveau) dans un deuxième temps. Le Tableau D.1 présenté en Annexe D détaille en particulier les seuils que l'on s'est fixés en termes de déviation des indicateurs concernés pour le déclenchement de ces caractérisations.

III.3.3. Suivi long terme de l'état de santé des monocellules : indicateurs de 2^{ème} niveau

Le suivi long terme est effectué à l'occasion de phases de caractérisation couplant des mesures de polarisation avec des mesures de spectroscopies d'impédance. Au total, on comptabilise 13 caractérisations sur l'ensemble de la campagne. Les 9 premières caractérisations (t_0 , t_{14} , t_{22} , t_{58} , t_{59} , t_{138} , t_{200} , t_{201} , t_{250}) ont été effectuées sur le banc de vieillissement alors que les 4 dernières (t_{251} , t_{420} , t_{448} et t_{820}) ont pu être réalisées sur un autre banc permettant un contrôle beaucoup plus fin de certaines conditions opératoires et notamment de l'asservissement des débits jusqu'à une densité de courant de 0,04 A/cm² (pour adapter la stœchiométrie aux courants de polarisation).

Dégradation des performances de PàC hybridées ou non directement par des supercondensateurs

Les valeurs prises par les coefficients de surstœchiométrie H₂ et O₂ lors des caractérisations sur le banc de vieillissement présentaient en effet une variabilité assez importante, en particulier pour les mesures aux basses densités de courant.

Les conditions opératoires maintenues constantes le long des mesures effectuées sont exposées sur le Tableau III-5. On rappelle que les piles fonctionnent avec de l'O₂ pur et sans circuit d'humidification.

Température (°C)	Pressions H ₂ et O ₂ (bara)	λ_{H_2/O_2} (-)	
70	2	De t ₀ à t ₂₅₀ : λ variables λ_{O_2} : 1,46 → 4 (J : 2 → 0,2 A/cm ²) λ_{H_2} : 1,23 → 2,5 (J : 2 → 0,2 A/cm ²) Valeurs largement supérieures (> 10) aux faibles densités de courant (débits de fuite fixes)	De t ₂₅₁ à t ₈₂₀ : λ asservis (J > 0,04 A/cm ²) $\lambda_{H_2/O_2} = 1,2 / 1,4$

Tableau III-5 - Conditions opératoires lors des caractérisations de long terme effectuées pour le suivi du SOH de niveau 2

Le protocole de caractérisation des monocellules a été conçu et synthétisé par Benoît Morin (Annexe 2 de [MOR-13]) et est déployé tel quel ici à quelques détails près. Il résulte d'un compromis entre les différents temps de mesure, de stabilisation (le protocole doit garder une durée raisonnable), la précision sur les mesures de spectroscopies d'impédance (nombre de cycles de stabilisation et de calcul), l'amplitude et le nombre de paliers en courant (combien de points pour la courbe de polarisation et donc combien de spectroscopies d'impédance correspondantes) entre autres.

Ce protocole prend la forme d'une succession de paliers à différents courants de polarisation (17) dans le sens décroissant du courant max à 50 A (2 A/cm²) jusqu'au courant min 0,2 A (0,08 A/cm²). Un palier à 0 A est également présent (sans la spectroscopie associée) pour avoir le point à l'OCV. Le détail d'un palier avec ses différents temps caractéristiques est présenté ci-dessous :

	Stabilisation	Spectroscopie d'impédance	Mesure courbe de polarisation
Durée	2 min	6 min 40 s : 64 fréquences de 50 kHz jusqu'à 100 mHz avec 8 entrelacements	20 s
Courant	$I(t) = I_{pol}$	$I(t) = I_{pol} + \Delta I_{pp}/2 * \sin(\omega t)$	$I(t) = I_{pol}$

Tableau III-6 - Palier à un courant de polarisation I_{pol} donné

Remarque 1 : la mesure du point de tension pour la courbe de polarisation se fait sur une moyenne des points extraits sur la dernière des 20 s (échantillonnage à 10 kHz), soit au bout de 9 min (à peu près) de stabilisation autour du courant de polarisation (on considère que la spectroscopie, de par la faible excitation en courant, constitue un temps de stabilisation au courant moyen de polarisation).

Remarque 2 : l'amplitude crête-crête ΔI_{pp} du courant d'excitation résulte d'un compromis entre d'une part la précision de la charge active et de la mesure de courant (pince ampérométrique) qui nous donne une limite basse et d'autre part le respect du domaine de linéarité et donc de l'hypothèse du petit signal qui nous donne une limite haute. On en arrive à ces choix-là :

I _{pol} (A)	50	45	40	35	30	25	20	15	10	7,5	5	3,25	2	1	0,5	0,2
ΔI_{pp} (A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,65	0,4	0,4	0,4	0,2
ΔI_{pp} (%)	2	2,2	2,5	2,9	3,3	4	5	6,7	10	13,3	20	20	20	40	80	100

Tableau III-7 - Courants de polarisations (dans l'ordre chronologique) et amplitudes crête-crête du signal d'excitation ΔI_{pp} correspondant (en A et en % par rapport à I_{pol})

La méthode de traitement des signaux utilisée par l'instrumentation (on utilise un appareil développé par le Laplace et ASE appelé Diagnostack) se rapproche de celle du premier harmonique et de ce fait on peut penser que l'amplitude de l'excitation ΔI_{pp} n'est pas si préjudiciable au respect de l'hypothèse de linéarité, et ce même pour les paliers bas courant (5 ; 3,25 ; 2 ; 1 ; 0,5 ; 0,2 A) qui se situent dans une zone de la courbe de polarisation fortement non-linéaire et ou, proportionnellement au courant, l'excitation dépasse parfois largement 20 %. Il est de toute manière impossible d'avoir une excitation plus petite étant donné la précision d'une part de la charge active et d'autre part de la pince de courant.

Ci-dessous, on peut voir l'allure typique d'un protocole de caractérisation avec la succession des paliers de courant décroissants (on peut noter 20 min de stabilisation initiale au courant max pour laisser le temps à la pile de s'humidifier par sa propre production d'eau). Les points de mesure de la courbe de polarisation sont indiqués en rouge sur le graphe.

Pour des raisons liées au fait que d'une part la précision de l'ensemble {charge active + pince ampérométrique} soit moins bonne aux basses densités de courant et d'autre part que les variations de la tension de la PàC à ces basses densités de courant soient plus fortes, la comparaison des caractérisations quasi-statique et des spectroscopies d'impédance à des instants différents sera en général limitée aux densités de courants supérieures à 0,1 – 0,2 A/cm².

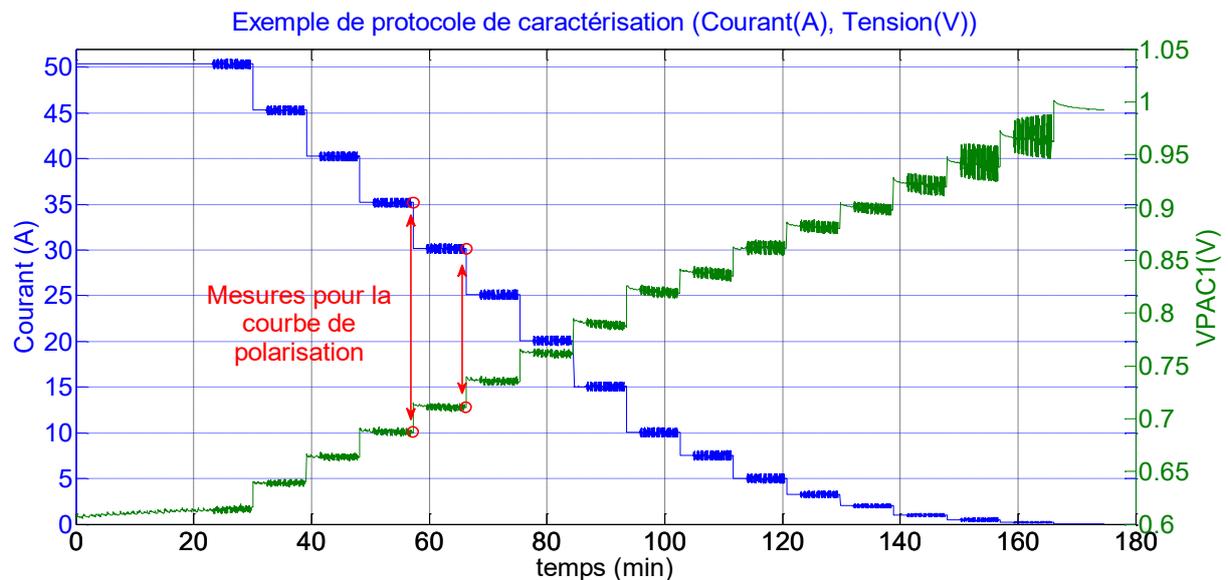


Figure III-8 - Protocole de caractérisation / PAC1 @t0 (échantillonnage 1 Hz)

A partir de t_{251} , on a également choisi d'effectuer dans un deuxième temps (et en complément des phases de caractérisation sous gaz actifs) des voltammétries cycliques sur les quatre PàCs afin de rajouter dans le suivi global du SOH certains paramètres tels que le courant de crossover ou bien la mesure de la surface active (SEA pour Surface Electroactive). Ces voltammétries ont été réalisées dans les conditions opératoires rappelées Tableau III-8, et la vitesse du balayage en tension $v_{balayage}$ a par ailleurs été fixée à 4 mV/s avec des bornes minimales et maximales en tension respectivement de 0,05 V et 0,85 V.

Débits H ₂ /N ₂ (Nl/min)	Humidité Relative H ₂ /N ₂ (%)	Température (°C)	Pressions H ₂ /N ₂ (bara)
0,424 / 0,270	100 / 100	70	1 / 1

Tableau III-8 - Conditions opératoires des voltammétries cycliques réalisées lors des caractérisations à partir de t_{251}

A noter que pour ces phases de caractérisation, les SCs sont déconnectés des piles hybridées (alors qu'ils restent connectés dans le cas du suivi court terme du SOH).

III.4. Déviation des indicateurs de 1^{er} niveau avec le temps de cyclage

Après avoir exposé les détails liés au déroulement de la campagne et en particulier le type de mesures effectuées pour le suivi des dégradations ainsi que la stratégie sous-tendant ce suivi, cette partie propose à présent de s'intéresser aux déviations des performances à travers une première analyse des variations des indicateurs de niveau 1 au cours du temps.

Les évolutions des tensions au courant nominal des quatre monocellules au cours du temps seront ainsi scrutées et une analyse des déviations des balayages dans le plan V/J sera également proposée. L'évolution avec le temps de cyclage de la tension à vide mesurée lors des arrêts ne sera pour sa part pas exposée dans cette partie. Aucune déviation particulière par rapport à la valeur mesurée en début de vie et qui pourrait être consécutive à une augmentation importante du crossover d'H₂ vers l'O₂ n'a par ailleurs été notée.

III.4.1. Evolution des tensions à 1 A/cm² (courant nominal)

On rappelle que les tensions des monocellules sont relevées en fin de journée aux conditions opératoires du cyclage quotidien : T = 65 °C / P_{H₂} = P_{O₂} = 2 bara / qf_{H₂} = qf_{O₂} = 50 mL/min, soit des coefficients de surstœchiométrie λ_{H₂} / λ_{O₂} de 1,46 / 1,92 à 1 A/cm²).

L'allure des tensions à 1 A/cm² au cours du temps est proposée Figure III-9 pour les quatre monocellules en valeur absolue (graphe a)) et relativement à la première mesure de tension mesurée au t₀ (graphe b)). Les taux de dégradation de ces tensions au cours du temps sont également donnés Tableau III-9 à titre complémentaire.

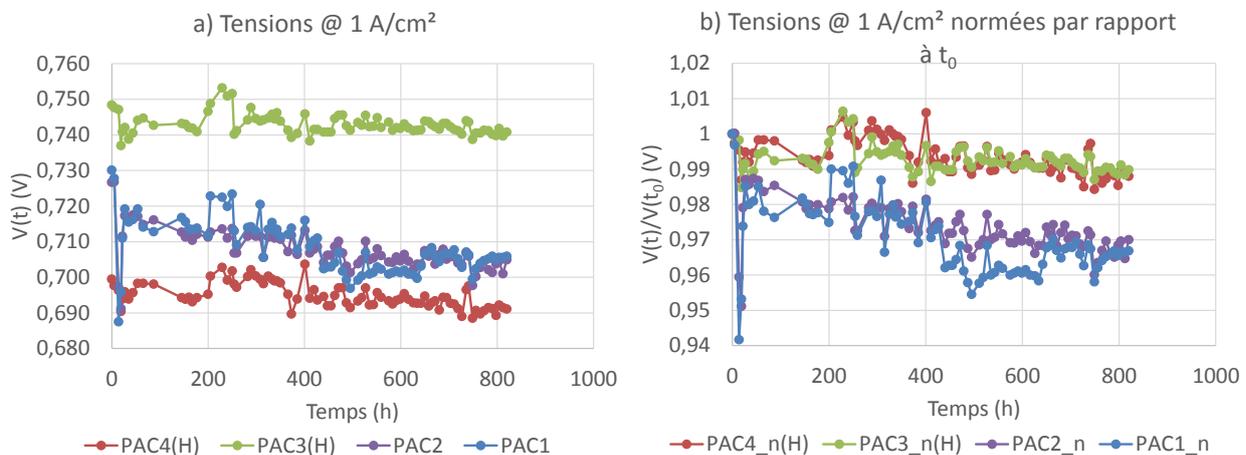


Figure III-9 – Evolutions des tensions des monocellules à la densité de courant nominale (1 A/cm²) en fonction du temps de cyclage en valeur absolue (a) et relative par rapport à la valeur de tension à t₀ (b)

	PAC1	PAC2	PAC3(H)	PAC4(H)
Taux de dégradation en tension (à partir de t ₀)	-17,7 μV/h	-14,5 μV/h	-3,9 μV/h	-7,7 μV/h

Tableau III-9 – Taux de dégradation en tension en fonction du temps de cyclage des monocellules à 1 A/cm²

Les déviations constatées pendant ces 820 h sont notables pour les quatre piles mais tout de même en deçà des 10 % de dégradation, valeur souvent considérée comme un critère de fin de vie. En particulier, les tensions en fin de vie voient leurs valeurs diminuées d'environ 4 % par rapport aux

performances en début de vie pour les PAC1&2 (même si ponctuellement les piles non-hybridées ont vu leurs performances diminuer de 6 % en début de campagne) et d'un peu plus de 1 % pour les piles hybridées.

La Figure III-9 montre assez clairement deux trajectoires d'évolution des performances assez nettes entre les deux couples formés par les piles hybridées d'une part et les piles non-hybridées d'autre part. Le graphe b) où les tensions sont ramenées à leurs valeurs respectives en début de vie fait clairement apparaître cette concordance de comportements entre les PAC3&4 et les PAC1&2. La similitude des comportements apparaît de manière moins flagrante quand on regarde les valeurs des taux de dégradation en tension Tableau III-9, bien que les PAC3&4 présentent des taux de dégradation bien inférieurs à ceux des PAC1&2.

Remarque 1 : une déviation significative des tensions à 1 A/cm² des piles non-hybridées (PAC1&2) apparaît après 14 h de cyclage, consécutive à l'incident décrit au III.3.1.3 où les PAC1&2 ont vu leurs tensions s'inverser quelques secondes alors que la charge active continuait d'imposer un courant positif. Cet incident, vraisemblablement provoqué par une starvation H₂ (comme décrit dans [TAN-04]), a eu des conséquences directes en termes de performances avec une chute d'environ 40 mV des tensions à 1 A/cm² entre t₅ et t₁₄, avant qu'une large partie de ces pertes (près de 30 mV de la chute de tension initiale) ne soit récupérée peu après (t₂₇).

Remarque 2 : les mesures d'indicateurs sont effectuées en fin de journée après 6 – 11 h de fonctionnement succédant elles même à une phase d'arrêt/démarrage. Si l'on se réfère aux réflexions menées dans le chapitre II, on peut penser que le cumul des pertes réversibles présentes sur ces points de tension est relativement réduit et donc que les pertes analysées sont majoritairement irréversibles (excepté dans le cas de l'incident survenu à t₁₄ où 30 mV des 40 mV perdus sont récupérés pour les PAC1&2).

Par ailleurs, il faut rappeler ici que les pressions d'entrée, de même que les débits de fuite, sont ajustés manuellement au début de chaque journée de cyclage et donc qu'une part de la dispersion (que l'on estime par la pratique être à l'échelle de quelques mV) constatée dans les dynamiques d'évolution des tensions au cours du temps peut être également provoquée par la variabilité amenée par l'imprécision de ces réglages manuels.

Pour conclure, même s'il n'est pas à exclure que l'évènement subi au t₁₄ par les PAC1&2 n'ait eu un impact sur les dynamiques de dégradation postérieurement constatées, ces courbes montrent en première analyse que les piles hybridées cyclant sur un profil de courant quasi-constant ont vu en moyenne leurs performances diminuer de manière moins importantes que dans le cas des piles non-hybridées cyclant sur le profil de vieillissement.

III.4.2. Evolution des balayages sinus de forte amplitude dans le plan V-J

Après avoir observé les dégradations des performances à travers l'évolution des tensions sur un point de courant (1 A/cm²), on va maintenant se concentrer sur l'analyse des tracés obtenus par les balayages sinus en courant de forte amplitude dans le plan V-J et sur leurs dérivées avec le temps de cyclage.

Les caractéristiques tension/densité de courant obtenues par le biais de ce balayage seront notées ici V(J) et les déviations par rapport à la mesure de référence à t₀ ΔV(J) ($\Delta V_{ti}(J) = V_{t0}(J) - V_{ti}(J)$), t_i étant le temps où la déviation est évaluée).

Comme les acquisitions des différents balayages se font à une certaine fréquence d'échantillonnage (de 1 Hz en l'occurrence), il existe toujours un déphasage temporel entre les différents sinus mesurés dont la durée prend au maximum la valeur d'une période d'échantillonnage soit ici 1 s. Par ailleurs, afin de pouvoir estimer les déviations existantes entre les différents balayages mesurés, les tensions doivent être soustraites entre elles et mises en regard des points de courant correspondants. Dans le cas où l'on soustrait entre elles les tensions de balayages légèrement déphasées (moins de 1 s), on voit donc apparaître un biais lié à cette synchronisation imparfaite des sinus de courant entre eux.

La valeur de ce biais peut d'ailleurs être estimée pour chaque balayage à partir des tracés expérimentaux en regardant simplement l'écart en tension entre deux points consécutifs du balayage qui nous donne une borne maximale pour estimer l'erreur commise. Cet écart est en général limité à une valeur d'environ 2 mV mais prend des valeurs bien plus importantes aux basses densités de courant ($J < 0,1 \text{ A/cm}^2$) où les variations en tension sont beaucoup plus importantes.

Comme on peut par ailleurs calculer numériquement la valeur expérimentale de la dérivée de la tension par rapport au courant pour chaque balayage, et que par ailleurs l'écart entre les vecteurs de courant de chaque balayage est connu, il devient possible d'estimer un terme de correction du biais à partir des mesures. Ce terme correctif est donc utilisé lors du calcul des différences entre balayages.

Dû au fait que l'estimation de la dérivée soit plus imprécise (de même que le biais en tension causé par le léger déphasage des sinus) aux basses densités de courant ($J < 0,1 \text{ A/cm}^2$), on ne les considérera pas dans l'analyse des déviations des balayages.

Le commentaire des déviations observées dans le plan V-J s'articulera en deux temps en se concentrant d'abord sur l'analyse des résultats des deux piles non-hybridées PAC1&2 avant de s'intéresser aux piles hybridées PAC3&4.

- Evolution des balayages sinus à 2 mHz pour les PAC1&2 (cas non-hybridé) :

La Figure III-10 montre l'évolution des tensions dans le plan V-J mesurées lors de ces balayages (graphes de gauche), ainsi que leurs déviations respectives par rapport à la première mesure de la campagne à t_0 (graphes de droite). Le dégradé du bleu au rouge sert d'indice temporel pour suivre la trajectoire prise par le déplacement de ces tracés avec le temps de cyclage dans le plan V-J.

Note : la déviation associée au balayage effectué à t_{14} n'a pas pu être évaluée car le sinus de courant a été appliqué dans le sens inverse (la présence d'une légère hystérésis de la tension ne nous permet pas de soustraire ce balayage avec celui réalisé à t_0).

Un premier constat assez intéressant peut être fait en ce qui concerne les déviations $\Delta V(J)$ dans le plan V-J (graphes de droite) : des **signatures affines voire linéaires avec la densité de courant** apparaissent assez nettement pour les deux piles.

En outre, une similitude assez remarquable des valeurs prises par les déviations constatées sur la PAC1 et la PAC2 peut être soulignée avec près de 50 mV d'écart à 2 A/cm^2 et 30 mV à 1 A/cm^2 pour les deux piles entre le premier et dernier balayage (respectivement à t_0 et t_{820}). La quasi-superposition des évolutions des dégradations avec le temps des PAC1&2 entrevue Figure III-9 est visible ici aussi dans le plan V-J.

L'impact de l'inversion de tension entre t_5 et t_{14} sur les performances en début de campagne est également visible quand on regarde les $\Delta V(J)$ à travers le décalage apparaissant entre l'axe des abscisses (qui est la référence à t_0) et les premières déviations en bleu correspondant aux mesures

ayant suivi l'évènement dégradant. On peut noter que la signature dans le plan V-J de la dégradation associée à cette inversion de tension est, de la même manière que pour la majorité des autres $\Delta V(J)$, quasi-linéaire avec la densité de courant.

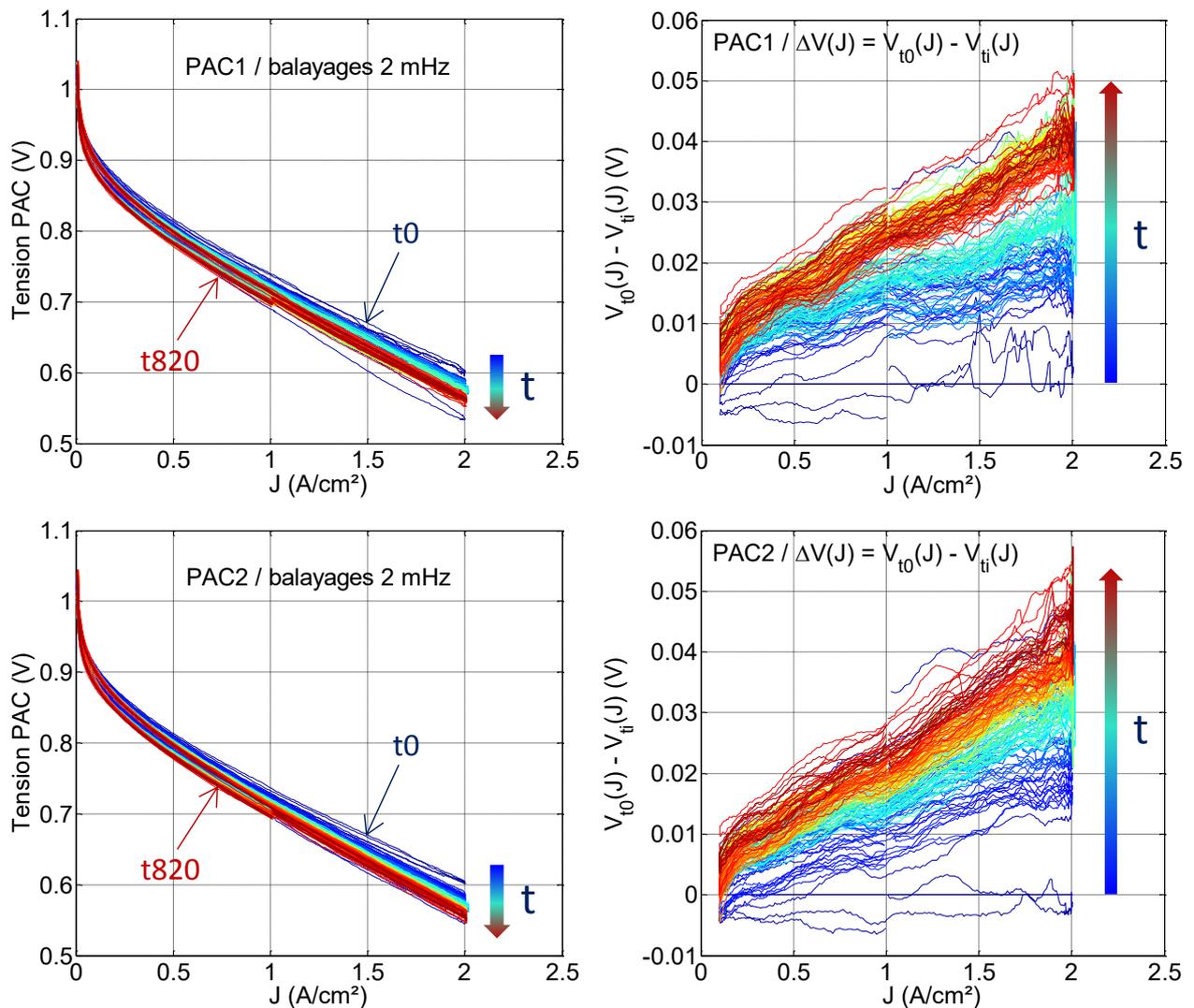


Figure III-10 – Evolution des balayages sinus à 2 mHz dans le plan V-J pour les piles non-hybridées (PAC1&2) au cours du temps

Ces signatures quasi-linéaires laissent supposer un changement de nature résistive à l'intérieur des monocellules qui nous est, à ce stade de l'analyse, impossible d'attribuer à la dégradation de tel ou tel potentiel candidat (résistance ohmique, résistance équivalente de diffusion des gaz dans les couches actives et/ou diffusive, résistance liée au transport des protons dans la couche active...).

- Evolution des balayages sinus à 2 mHz pour les PAC3&4 (cas hybridé) :

Comme mentionné précédemment dans le commentaire de la Figure III-7 montrant la répartition des courants entre PàC et SC sur un balayage à 2 mHz de forte amplitude, en faisant l'hypothèse que les composants PàC et SC n'ont que peu évolué au cours du temps (hypothèse validée pour les PàC hybridées si l'on regarde l'évolution de la tension au courant nominal Figure III-9), on peut considérer que le partage des courants mesurés lors du balayage à t_0 sur la PAC3 est extrêmement proche de tous les autres partages de courant entre SC et PàC sur tous les balayages effectués de t_0 à t_{820} .

La mesure de la densité de courant J_{PAC} mesurée lors de ce balayage-là sert donc de référence pour les tracés présentés Figure III-11 (le J mentionné en abscisse correspond à cette mesure).

De la même manière que pour la Figure III-10, les tracés des balayages dans le plan V-J sont affichés sur les graphes de gauche et les tracés des déviations en tension de ces balayages par rapport à la mesure à t_0 sur les graphes de droite.

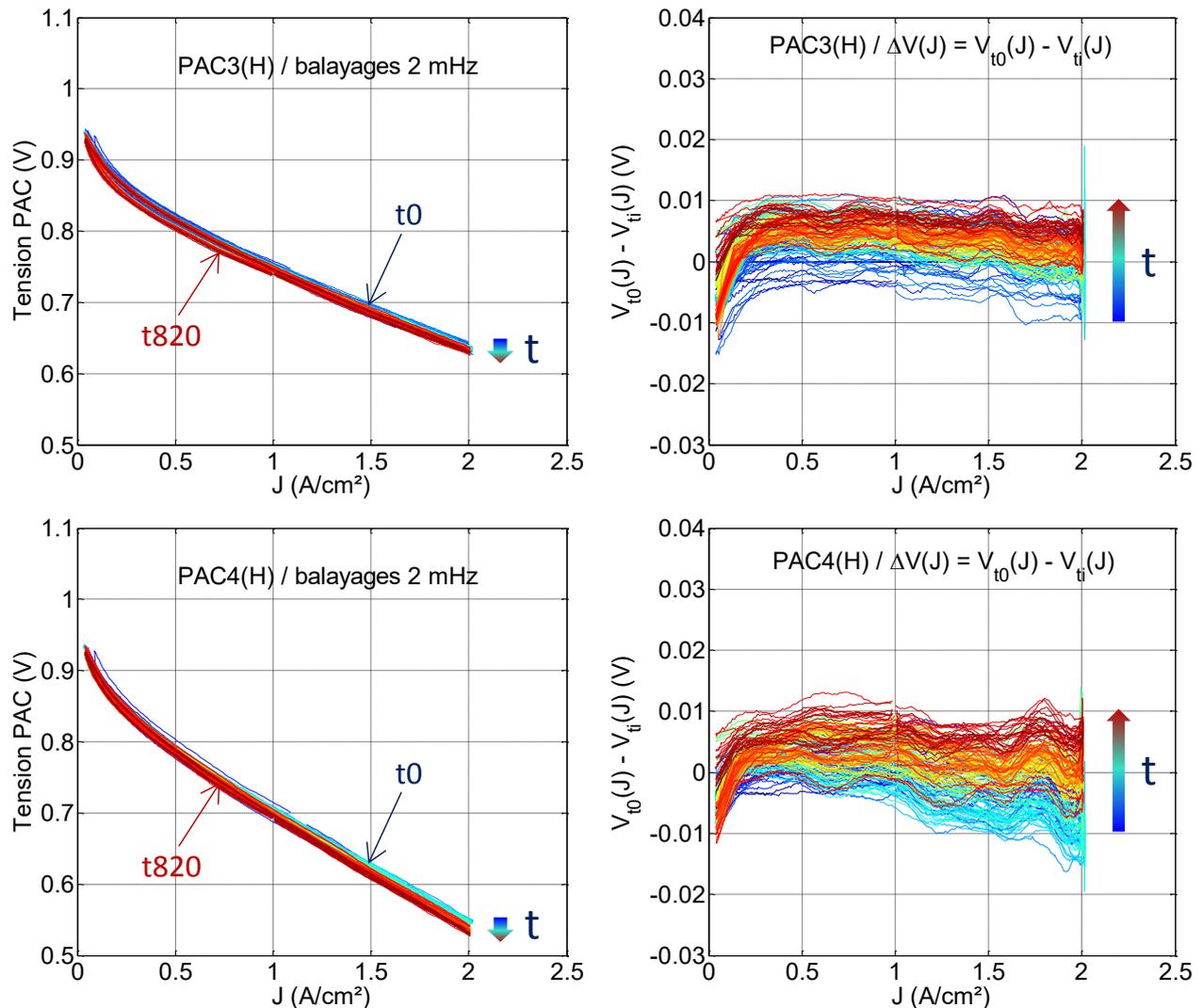


Figure III-11 – Evolutions des balayages sinus à 2 mHz dans le plan V-J pour les piles hybridées (PAC3&4) au cours du temps ($J = J_{PAC}$)

Contrairement aux tendances constatées pour le cas des piles non-hybridées, une très faible évolution des balayages au cours du temps est constatée pour les deux piles hybridées avec une recopie quasi-identique et assez intéressante des différents tracés les uns sur les autres.

Les variations des différentes mesures de tension des balayages entre elles durant la campagne sont plus ou moins circonscrites, et ce quel que soit le courant observé dans un intervalle de ± 10 mV.

Il semble y avoir tout de même une légère dérive de ces balayages quand on regarde les $\Delta V(J)$ sur les graphes de droite avec des déviations augmentant progressivement avec le temps (visible sur le dégradé des couleurs).

A noter que les premières déviations constatées par rapport à t_0 font apparaître des gains sur les performances, avec des $\Delta V(J)$ prenant des valeurs négatives dans un premier temps, avant d'augmenter et de rebasculer sur des valeurs de $\Delta V(J)$ positives (correspondant bien à des pertes par rapport aux performances à t_0). Un éventuel effet prolongé du rodage peut être évoqué pour expliquer cette trajectoire bien qu'il ne semble pas présent dans le cas des piles non-hybridées sur la Figure III-10.

Les signatures des $\Delta V(J)$ semblent par ailleurs prendre des **allures constantes avec la densité de courant** de manière assez nette quand on avance dans le temps contrairement aux signatures quasi-linéaires observées dans le cas non-hybridé.

Au final, les variations des balayages pour les quatre monocellules confirment la présence de deux trajectoires de dégradation distinctes d'une part pour les piles hybridées et d'autre part pour les piles non-hybridées. A l'intérieur de chaque couple de cellule, on constate également une similitude assez remarquable du comportement quand on regarde les déviations des performances par rapport à t_0 au cours du temps.

Certaines signatures des déviations $\Delta V(J)$ en fonction de J , affines dans le cas non-hybridé et constantes dans le cas hybridé, ont par ailleurs été mises en avant. Ces allures étant assez nettes, il peut être intéressant à présent de séparer les déviations $\Delta V(J)$ analysées précédemment en deux termes, l'un associé à la part linéaire avec la densité de courant de ces déviations et l'autre associé à la part constante avec la densité de courant de cette déviation ($\Delta V(J) = c + r * J$).

Deux paramètres r et c associés respectivement à la pente de la part de la déviation linéaire avec la densité de courant et à l'ordonnée à l'origine, peuvent être extraits pour chaque mesure de balayage.

Cette démarche est similaire à celle effectuée chapitre II (partie II.6.1.) où une analyse de la déviation de courbes de polarisation était proposée entre deux dates sur le stack de la campagne C1.

III.4.3. Dérive des paramètres r et c avec le temps

Les paramètres r et c sont obtenus par régression linéaire sur les déviations en tension des balayages par rapport à la mesure à t_0 . La Figure III-12 présente les évolutions des paramètres identifiés en fonction du temps de cyclage pour les quatre piles.

Les évolutions des deux paramètres au cours du temps permettent de dégager de manière plus nette que sur les Figure III-10 et Figure III-11 l'impact du temps de cyclage sur les performances dans le plan V-J. De plus, ces deux graphes nous donnent la répartition des pertes en tension à 1 A/cm^2 (observée par ailleurs Figure III-9) entre les termes c et $r * J$ (comme la densité de courant est égale à 1 A/cm^2 , la valeur du produit $r * J$ est égale au paramètre r).

De manière intéressante, l'évolution du paramètre c avec le temps semble assez proche pour les quatre monocellules alors que l'évolution du paramètre r fait clairement apparaître deux tendances assez distinctes correspondant aux trajectoires des couples de piles hybridées et non hybridées. En particulier, on retrouve sur l'évolution du paramètre r les variations provoquées par l'évènement dégradant à t_{14} avec une augmentation irréversible d'à peu près $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les PAC1&2.

On peut également constater une augmentation quasi-linéaire avec le temps de ce paramètre à partir de t_{27} présentant des pentes d'environ $+16,3 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2 / h$ et $+12,5 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2 / h$ respectivement pour PAC1 et PAC2.

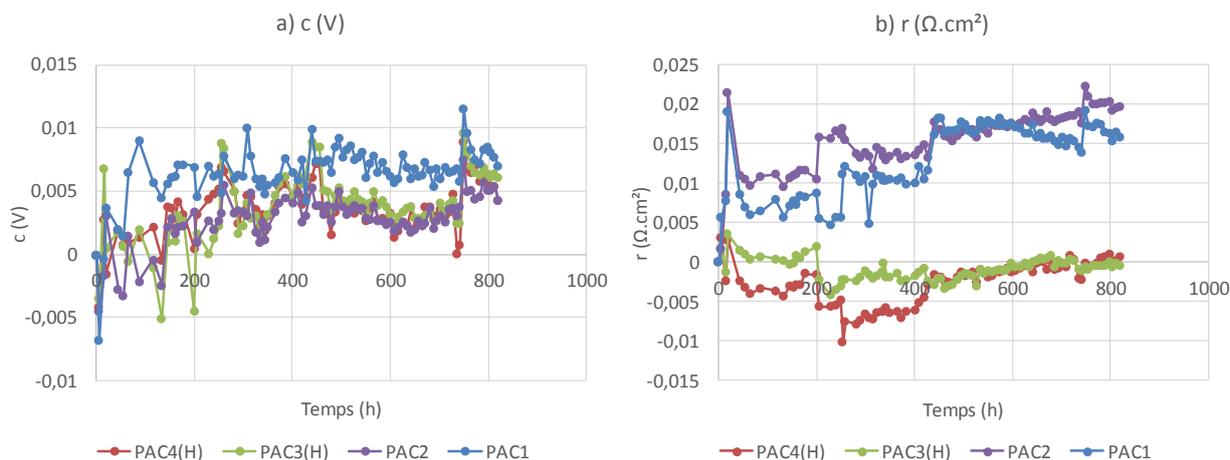


Figure III-12 – Evolutions des paramètres c (graphe a) et r (graphe b) obtenus par régression linéaire sur les déviations des balayages dans le plan V-J pour les quatre monocellules

Pour les PAC3&4, les variations de r sont assez limitées, ce qui était attendu d'après l'allure des déviations des balayages Figure III-11. On peut cependant remarquer un gain non négligeable pour la PAC4 durant le début de la campagne (diminution de l'ordre de $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ entre t_0 et t_{300}) sur ce paramètre avant que ce gain ne se résorbe (r négligeable à t_{820}).

S'il est impossible, à ce stade de l'analyse, de définir la source de la dégradation d'ordre résistif constatée surtout dans le cas non-hybridé avec l'augmentation du paramètre r , les parts constantes avec le courant visualisées à travers le paramètre c pourraient être associées à une perte de surface active si l'on se réfère à la grille d'analyse développée dans le chapitre II (II.6.2.).

Un bilan du suivi des indicateurs de 1^{er} niveau peut finalement être esquissé à ce stade en ce qui concerne l'évolution de l'état de santé des monocellules durant la campagne :

- A t_{820} , la tension au courant nominal a chuté de 4 % par rapport à sa valeur à t_0 pour les deux piles non-hybridées et de 1 % pour les deux piles hybridées : ces valeurs sont encore loin du critère des 10 % de pertes souvent utilisé pour définir la fin de vie.
- Un impact notable de l'incident à t_{14} est visible sur les performances des PAC1&2 : on constate environ 10 mV de pertes irréversibles sur la tension à 1 A/cm^2 par rapport aux performances initiales. L'analyse des déviations des balayages fait par ailleurs apparaître une signature résistive dans le plan V-J avec une pente d'environ $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ que l'on ne peut, à ce stade de l'analyse, pas attribuer à l'augmentation d'une des résistances associées à la conduction protonique dans la membrane ou bien le transport d' O_2 dans les couches actives et diffusives entre autres.
- Malgré l'impact de cet événement sur les dégradations des performances des piles non-hybridées en début de campagne et si l'on fait l'hypothèse qu'il n'a pas eu de conséquences sur les dynamiques de dégradation qui lui ont été postérieures, deux tendances distinctes apparaissent assez clairement sur les déviations des indicateurs avec le temps de cyclage. Ces tendances semblent montrer un effet favorable de l'hybridation sur les dérives des performances au cours du temps.
- L'analyse des déviations des balayages $\Delta V(J)$ dans le plan V-J au cours de la campagne montre de manière intéressante des signatures de type affine avec la densité de courant assez nettes pour les

monocellules non-hybridées alors que les signatures semblent constantes avec le courant dans le cas des monocellules hybridées.

- La décomposition de ces déviations à travers les paramètres r et c a mis en évidence d'une part une similitude dans l'évolution du paramètre c pour toutes les monocellules et d'autre part deux tendances distinctes pour l'évolution du paramètre r (PAC1&2 d'un côté et PAC3&4 de l'autre). Une vitesse moyenne d'accroissement du paramètre r pour les PAC1&2 passé t_{14} a été évaluée à environ $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{h}$.

Ces premiers éléments nous donnent d'ores et déjà une idée assez fidèle de l'évolution de l'état de santé des piles durant la campagne mais appellent une confirmation et surtout un approfondissement que devrait nous apporter l'analyse des indicateurs de 2^{ème} niveau mesurés à l'occasion des phases de caractérisation.

En particulier, les mesures de spectroscopies d'impédance pourraient permettre de valider ou d'invalider les signatures d'ordre résistive tenues responsables des dégradations jusqu'à maintenant ainsi que d'identifier un peu plus précisément la zone de l'AME impactée.

III.5. Déviations des indicateurs de 2^{ème} niveau avec le temps de cyclage

L'analyse des indicateurs de 2^{ème} niveau se fera dans un premier temps à travers l'étude des déviations des courbes de polarisation afin de confirmer sur d'autres points de fonctionnement les déviations entrevues dans la partie III.4.

Certains paramètres relevés sur les spectroscopies d'impédance permettront dans un second temps d'investiguer de manière plus fine les causes physiques des dégradations et de corroborer les analyses précédentes. Enfin des mesures issues de voltammétries cycliques permettront d'apporter quelques informations complémentaires telles que des mesures de SEA ou l'évolution des courants de crossover entre t_{251} et t_{820} .

III.5.1. Analyse des courbes de polarisation (CPL)

Les courbes de polarisation étudiées dans cette partie ainsi que les spectroscopies d'impédance présentées par la suite ont été réalisées en suivant le protocole décrit au III.3.3. Les densités de courant de polarisation peuvent présenter d'une caractérisation à l'autre certains écarts entre elles pouvant atteindre jusqu'à un peu plus d'un ampère (soit $0,04 \text{ A/cm}^2$).

Un offset de cet ordre peut apparaître négligeable si l'on compare des mesures de tension ou bien de spectroscopie d'impédance effectuées aux fortes densités de courant où la sensibilité des différents phénomènes régissant le fonctionnement de la PàC à la densité de courant est moindre à condition d'être suffisamment éloigné du courant limite de diffusion. Il en va en revanche différemment pour ce qui est des basses densités de courant où les phénomènes d'activation, entre autres, expriment une sensibilité assez aigüe à la densité de courant.

Pour cette raison, et afin d'éviter d'éventuels biais dans l'estimation des déviations des courbes de polarisation ou bien des paramètres relevés sur les spectroscopies d'impédance, les mesures effectuées aux densités de courant inférieures à $0,1 - 0,2 \text{ A/cm}^2$ ne seront pas traitées.

De la même manière que pour l'analyse des balayages présentée précédemment, le commentaire des courbes de polarisation se fera en deux temps : les résultats des piles non-hybridées seront d'abord

Dégradation des performances de PàC hybridées ou non directement par des supercondensateurs

scrutés avant de s'intéresser aux piles hybridées. Les conditions opératoires auxquelles sont effectuées ces mesures sont rappelées au Tableau III-5.

Le Tableau III-10 ci-dessous donne en préambule une idée des chutes de tension mesurées entre t_0 et t_{14} d'une part et entre t_0 et t_{820} d'autre part pour les quatre monocellules lors de ces tracés des CPLs.

	PAC1	PAC2	PAC3(H)	PAC4(H)
$\Delta V(1 \text{ A/cm}^2) @ t_{14}$	12 mV	12 mV	3 mV	-4 mV
$\Delta V(1 \text{ A/cm}^2) @ t_{820}$	31 mV	30 mV	11 mV	10 mV

Tableau III-10 – Déviations des tensions à 1 A/cm² par rapport à leurs valeurs à t_0 à t_{14} et en fin de campagne à t_{820}

La déviation des tensions de t_0 à t_{14} est donnée pour montrer la part de dégradation de la tension imputée à l'impact de l'inversion des tensions de PAC1&2 et la comparer à la perte totale cumulée entre t_0 et t_{820} . L'ensemble des valeurs du tableau peuvent être mises en regard des dégradations de la tension à 1 A/cm² mesurées lors du suivi quotidien à 65 °C (Figure III-9) : les valeurs des déviations sont à peu près similaires sur ce point à 1 A/cm².

- Déviations des CPLs dans le plan V(J) : PAC1&2

Les CPLs réalisées à l'occasion des caractérisations ainsi que leurs déviations respectives par rapport à la première mesure à t_0 ($\Delta V(J)$) sont présentées Figure III-13.

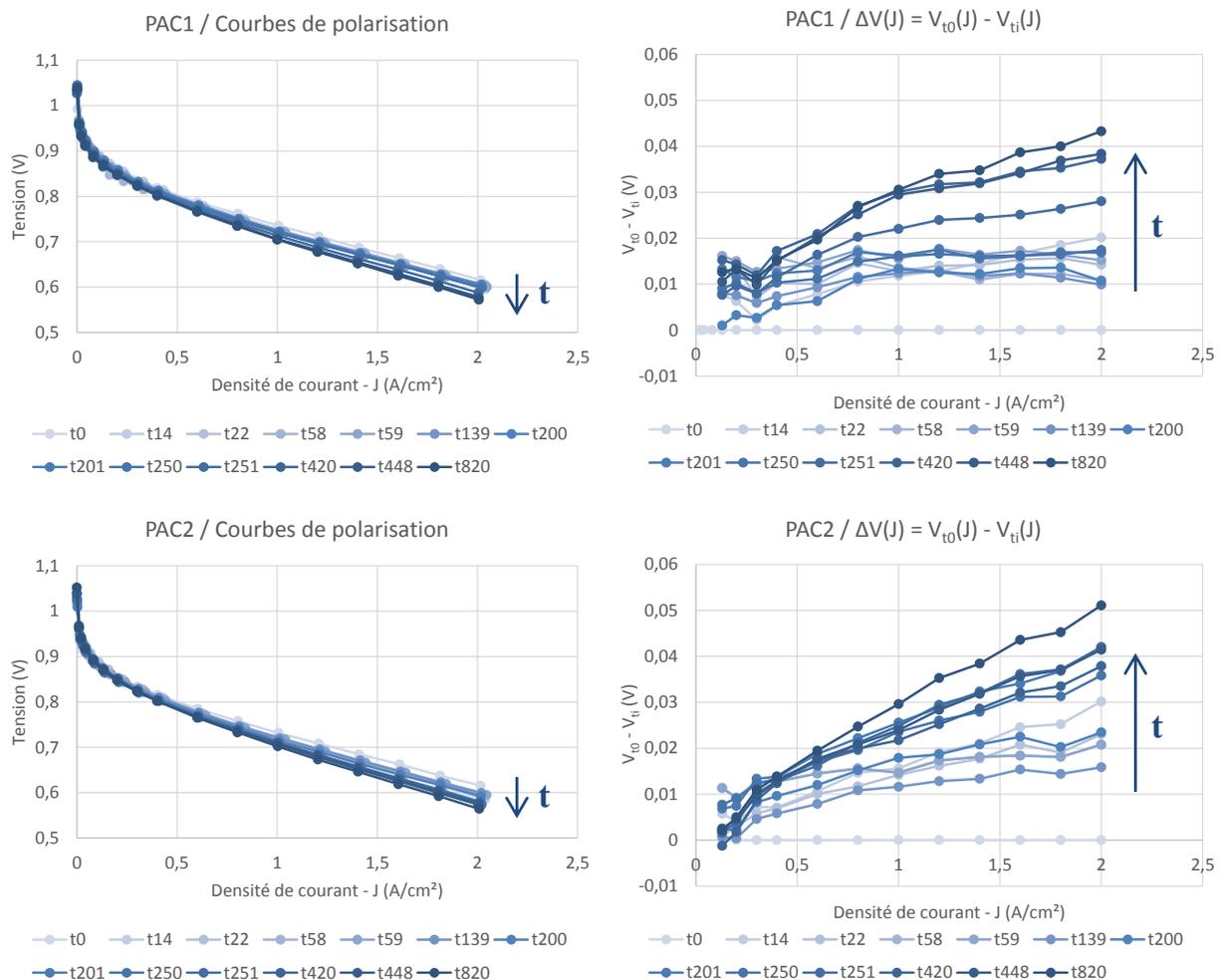


Figure III-13 – Déviation des courbes de polarisation des PAC1&2 au cours du temps

De la même manière que pour les balayages tracés à 2 mHz et cette fois-ci sur les CPLs, des signatures affines des déviations des performances dans le plan V-J apparaissent assez clairement pour les deux piles. On constate une autre fois une similitude assez forte du comportement des deux piles même si la PAC2 présente des déviations légèrement plus importantes que la PAC1.

- Déviations des CPLs dans le plan V(J) : PAC3&4

Les CPLs et déviations par rapport à la première mesure à t_0 des PAC3&4 sont présentées Figure III-14. Comme pour les balayages, on constate des variations bien moins importantes que pour les piles non-hybridées avec des CPLs qui semblent se superposer de manière assez remarquable surtout pour PAC3. Le comportement de PAC4 se démarque en revanche un petit plus de celui de PAC3 avec un premier gain de performances après t_0 ($\Delta V(J) < 0$) suivi par une baisse des performances ramenant la déviation finale au niveau de celle de PAC3 à t_{820} . L'allure systématiquement décroissante de la déviation sur les densités de courant les plus importantes laisse supposer par ailleurs que certaines pertes réversibles d'ordre diffusif sont apparues lors du tracé de la CPL de référence à t_0 et ont été effacées durant les autres tracés.

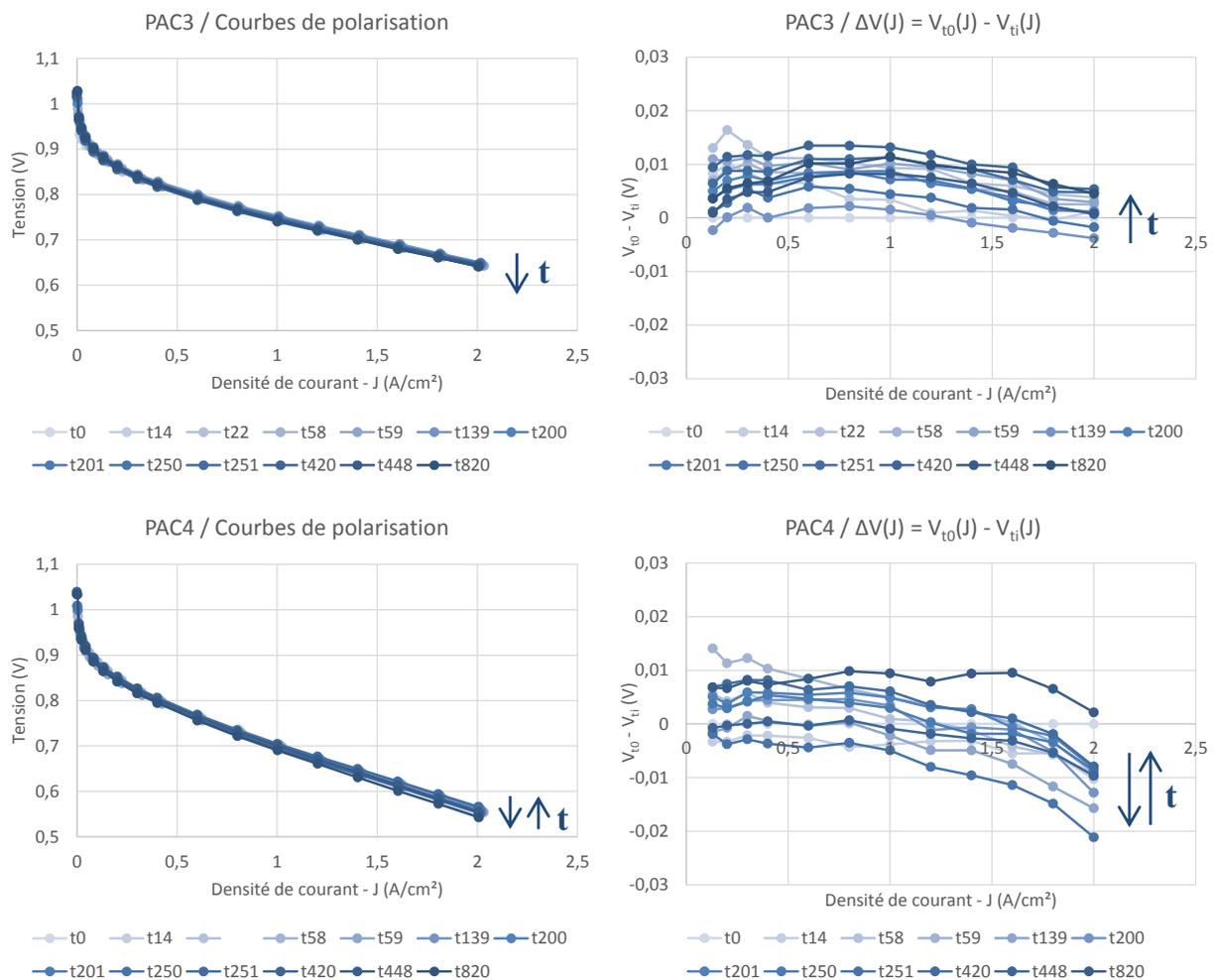


Figure III-14 – Déviation des courbes de polarisation des PAC3&4 au cours du temps

Ces résultats (Figure III-13 et Figure III-14) confirment les tendances entrevues sur les déviations des balayages (III.4.2), mais sur des relevés quasi-statiques cette fois-ci. La similitude des résultats pour chaque couple de monocellules est cependant plus nuancée sur ces caractérisations notamment pour

les piles hybridées où les dynamiques de dégradation de PAC4 et PAC3 se différencient un peu plus l'une de l'autre.

Pour pousser la comparaison avec l'analyse des balayages jusqu'au bout, les paramètres r et c associés aux déviations $\Delta V(J)$ des CPLs sont également extraits ici et leurs évolutions dans le temps sont présentées Figure III-15.

Dû au nombre restreint de caractérisations (13) en comparaison des tracés des balayages quotidien (~ 100), les allures de c et r en fonction du temps de cyclage apparaissent de manière un peu plus chaotique sur les deux graphes que sur la Figure III-12, surtout en ce qui concerne le paramètre c . On remarque cependant bien toujours les deux tendances d'évolution du paramètre r au cours du temps avec d'une part PAC1&2 et d'autre part PAC3&4.

Les valeurs de r prises par PAC2 se démarquent en revanche plus de celles de la Figure III-12 avec un r à t_{820} évalué à $26 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ contre $18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ dans le cas du r identifié sur les balayages.

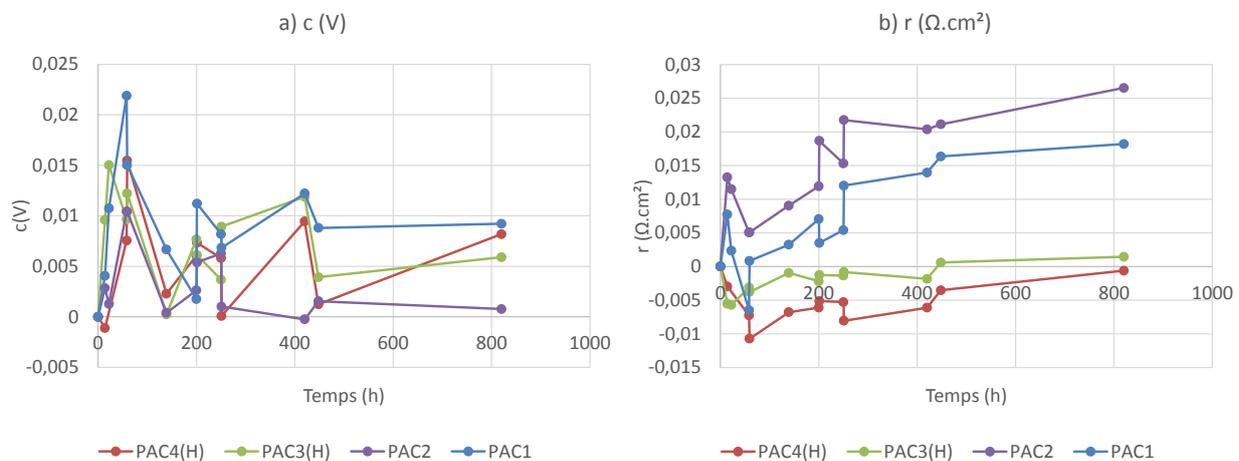


Figure III-15 – Evolutions des paramètres c (graphe a) et r (graphe b) obtenus par régression linéaire sur les déviations des courbes de polarisation dans le plan V-J pour les quatre monocellules

Une fois confirmée la présence de signatures de type affine avec la densité de courant sur les $\Delta V(J)$, on va maintenant se pencher sur l'évolution de certains paramètres relevés sur les spectroscopies d'impédance réalisées de manière concomitante avec les mesures de polarisation.

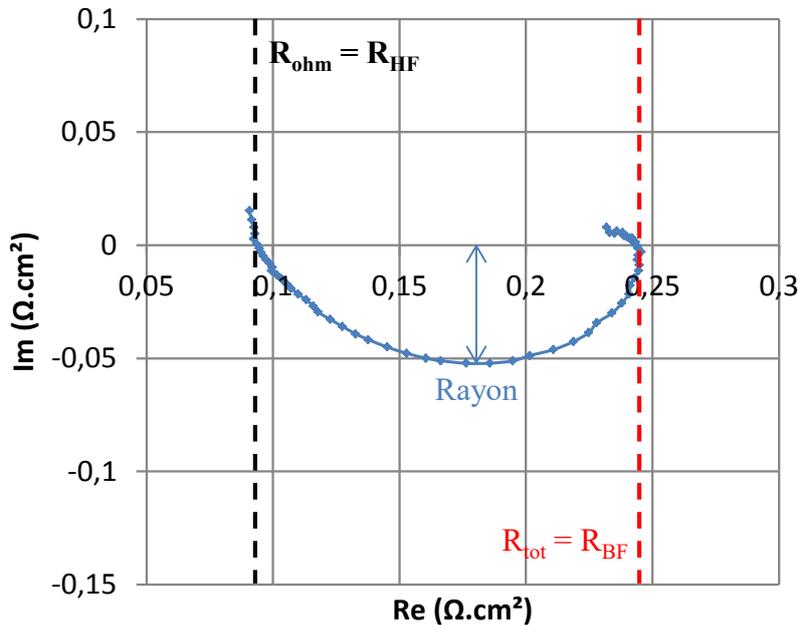
III.5.2. Déviations des spectroscopies d'impédance avec le temps

Les tracés de spectroscopies d'impédance (notées EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy) peuvent amener un certain nombre d'informations dans l'interprétation de ces dégradations de performances notamment à travers le suivi de certains points particuliers.

De manière plus précise, trois points seront observés ici sur chacun des tracés d'impédance (Figure III-16). Ces trois paramètres doivent nous permettre d'interpréter les déviations $\Delta V(J)$ observées précédemment, en particulier dans le cas où l'on constate les signatures affines avec la densité de courant : est-ce un effet d'une augmentation du R_{ohm} ou bien des résistances de transport des espèces « à l'intérieur du cercle »?

La valeur de R_{ohm} étant faiblement variable en fonction du point de courant où l'on effectue l'EIS, on ne considérera que l'évolution d'une valeur moyenne par PàC et par date de caractérisation. La valeur de la résistance basse fréquence sera souvent tronquée de la valeur du R_{ohm} afin de n'observer que la

part de l'évolution des autres résistances dans l'évolution de la résistance totale (on regardera l'évolution de la quantité $R_{BF} - R_{ohm}$).



- La résistance haute fréquence (R_{ohm}) qui correspond à l'intersection aux hautes fréquences ($\sim 15\text{ kHz}$) du tracé de Nyquist avec l'axe des réels.

- Le rayon équivalent (le tracé de Nyquist ne fait pas un demi-cercle parfait).

- La résistance basse fréquence (R_{tot}) qui correspond à l'intersection aux basses fréquences (entre $0,1 - 10\text{ Hz}$ en fonction du courant de polarisation) du tracé de Nyquist avec l'axe des réels.

Figure III-16 - Exemple de tracé de Nyquist pour une EIS (PAC1 @0,4 A/cm²) avec le relevé des 3 paramètres

Par ailleurs, il sera mis en évidence durant le chapitre V qu'il existe un certain biais entre d'une part l'intersection du tracé de Nyquist aux basses fréquences (R_{BF}) et d'autre part la pente de la courbe de polarisation (dérivée de la tension par rapport à la densité de courant sur les mesures quasi-statiques).

Dans le cadre des analyses présentées dans les prochains paragraphes, on fait l'hypothèse que ce biais n'évolue pas avec le temps et que de ce fait il n'impacte pas les analyses des déviations relatives de R_{BF} et du Rayon par rapport aux valeurs mesurées à t_0 .

- Evolution de R_{ohm} au cours du temps :

Les évolutions de R_{ohm} pour les quatre piles sont présentées Figure III-17 en valeur absolue et en valeur relative (rapport de la mesure à t donné avec la mesure à t_0).

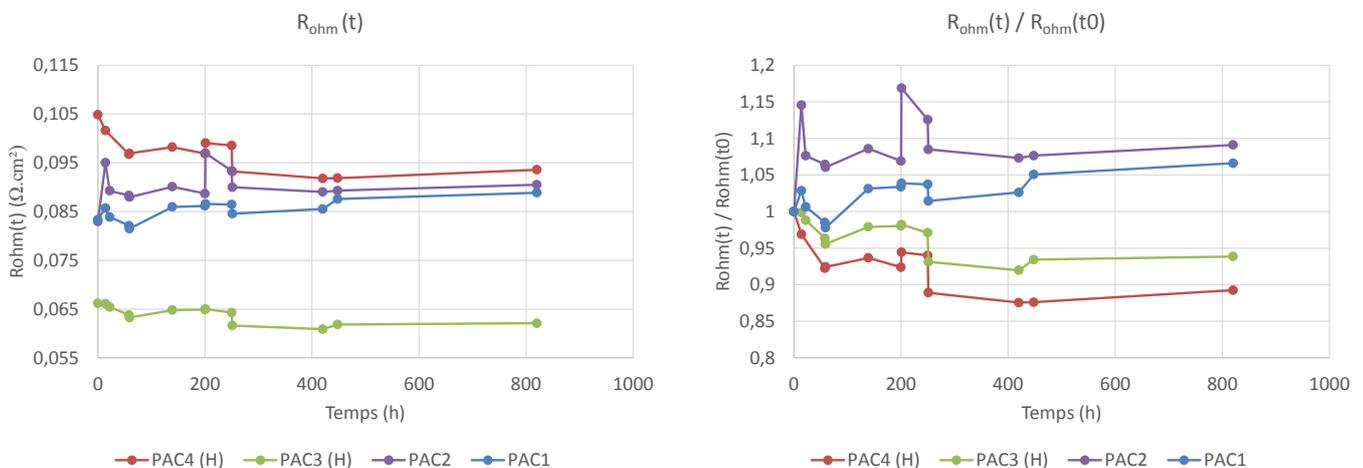


Figure III-17 – Evolution de R_{ohm} en valeur absolue (graphe de gauche) et normée par rapport à la valeur à t_0 (graphe de droite)

A première vue, les tendances d'évolution des quatre piles vont dans le sens des dégradations constatées auparavant pour les piles non-hybridées avec une augmentation de la valeur de R_{ohm} d'un peu moins de 10 % alors que, pour les piles hybridées, on voit plutôt une diminution allant jusqu'à -11 % pour PAC4 sur l'ensemble de la campagne.

L'incidence de l'inversion de tension sur les mesures de R_{ohm} des PAC1&2 semble surtout être visible sur PAC2 et de manière en partie réversible (sur les 12 $m\Omega.cm^2$ d'augmentation mesurés entre t_0 et t_{14} , 7 $m\Omega.cm^2$ seront récupérés à t_{22} , soit une évolution irréversible de + 5 $m\Omega.cm^2$). En outre, on peut aussi remarquer certaines variations réversibles entre t_{200} et t_{251} sur la PAC2 probablement imputables à des fluctuations de l'état hydrique de la membrane durant ces caractérisations.

Le Tableau III-11 ci-dessous montre, de la même manière que le Tableau III-10, ces déviations de R_{ohm} entre t_0 et t_{14} ainsi que celles entre t_0 et t_{820} . Seule la part non récupérée de la déviation de R_{ohm} entre t_0 et t_{14} est mise pour la PAC2.

	PAC1	PAC2	PAC3(H)	PAC4(H)
$\Delta R_{ohm} @ t_{14} = R_{ohm}(t_{14}) - R_{ohm}(t_0)$	+ 1 $m\Omega.cm^2$	+ 5 $m\Omega.cm^2$	< 1 $m\Omega.cm^2$	- 3 $m\Omega.cm^2$
$\Delta R_{ohm} @ t_{820} = R_{ohm}(t_{820}) - R_{ohm}(t_0)$	+ 6 $m\Omega.cm^2$	+ 8 $m\Omega.cm^2$	- 4 $m\Omega.cm^2$	- 11 $m\Omega.cm^2$

Tableau III-11 - Déviation des valeurs de R_{ohm} entre t_0 et t_{14} et entre t_0 et t_{820} pour les quatre monocellules

Si ces premières valeurs expliquent en partie le caractère affine des déviations des CPLs avec le temps, elles ne peuvent en revanche expliquer tous les écarts de tension exposés Tableau III-10 (tension à 1 A/cm²) : sur les écarts en tension causés par l'incident de t_{14} , l'évolution de R_{ohm} est responsable d'un peu moins de 50 % de la chute de tension pour PAC2 et est négligeable pour PAC1, tandis que si l'on regarde les déviations des tensions à 1 A/cm² entre t_{14} et t_{820} , l'évolution du R_{ohm} est responsable de 25 % à 15 % de la chute de tension à 1 A/cm² respectivement pour les PAC1 et PAC2.

Pour ce qui est des PAC3&4, les tendances sont assez surprenantes (surtout pour la PAC4), puisqu'on constate une diminution du R_{ohm} alors que les tensions à 1 A/cm² sont décroissantes avec le temps. Cela signifie qu'un autre phénomène se dégrade en parallèle et qu'il est en partie compensé par cette diminution du R_{ohm} .

- Evolution du Rayon au cours du temps :

Le rayon des EIS mesurées est un paramètre intéressant quand on veut analyser la déviation des résistances autres que le R_{ohm} au cours du temps telles que la résistance d'activation et les résistances de transport des espèces (protons et surtout diffusion O₂). On précise que sur l'ensemble des EIS traitées ici, on ne voit qu'un seul arc (et donc un seul rayon) apparaître, ce qui s'explique en grande partie par le fait que l'on emploie de l'O₂ pur à la cathode et que de ce fait l'impact des dynamiques diffusives est fortement réduit, d'autant plus que nous sommes en mode circulant. La Figure III-18 propose de suivre les déviations par rapport à t_0 de ces valeurs de rayon sur l'essentiel de la plage de fonctionnement en courant (de 0,2 A/cm² à 2 A/cm²).

Pour les quatre monocellules, les allures des déviations montrent des comportements relativement peu chaotiques sur les plages de densité de courant entre 1 et 2 A/cm² et semblent diverger de plus en plus fortement quand la densité de courant diminue.

Chapitre III

Pour la même raison que celle décrite à la fin du paragraphe d'introduction du III.5.1, les estimations des déviations du rayon pour les basses densités de courant sont les plus susceptibles d'être biaisées par les variations de la densité de courant de polarisation entre les différentes dates de caractérisation. En outre, les variations des coefficients de surstoéchiométrie pour les caractérisations effectuées avant t_{251} peuvent, dans une certaine mesure, amener certains biais dans l'analyse de la déviation de ce paramètre surtout pour les basses densités de courant. Pour cette raison, les déviations observées aux densités de courant $< 0,5 \text{ A/cm}^2$ doivent être considérées avec circonspection en particulier pour les caractérisations précédant t_{251} .

Un des premiers constats que l'on peut faire en observant les allures pour les deux piles non-hybridées est le caractère constant de la déviation du rayon avec la densité de courant quand on regarde la plage de courant de $0,5$ à 2 A/cm^2 . Ceci vient corroborer les informations observées Figure III-13 et Figure III-14 sur les signatures pseudo-linéaires des déviations des performances dans le plan $V(J)$. L'accroissement identique du rayon au cours du temps quelle que soit la densité de courant suggère une signature d'ordre **diffusif**, la résistance d'activation étant décroissante avec la densité de courant. L'expression de la résistance de diffusion peut en effet prendre une allure constante quand les densités de courant considérées sont suffisamment éloignées de la densité de courant limite de diffusion.

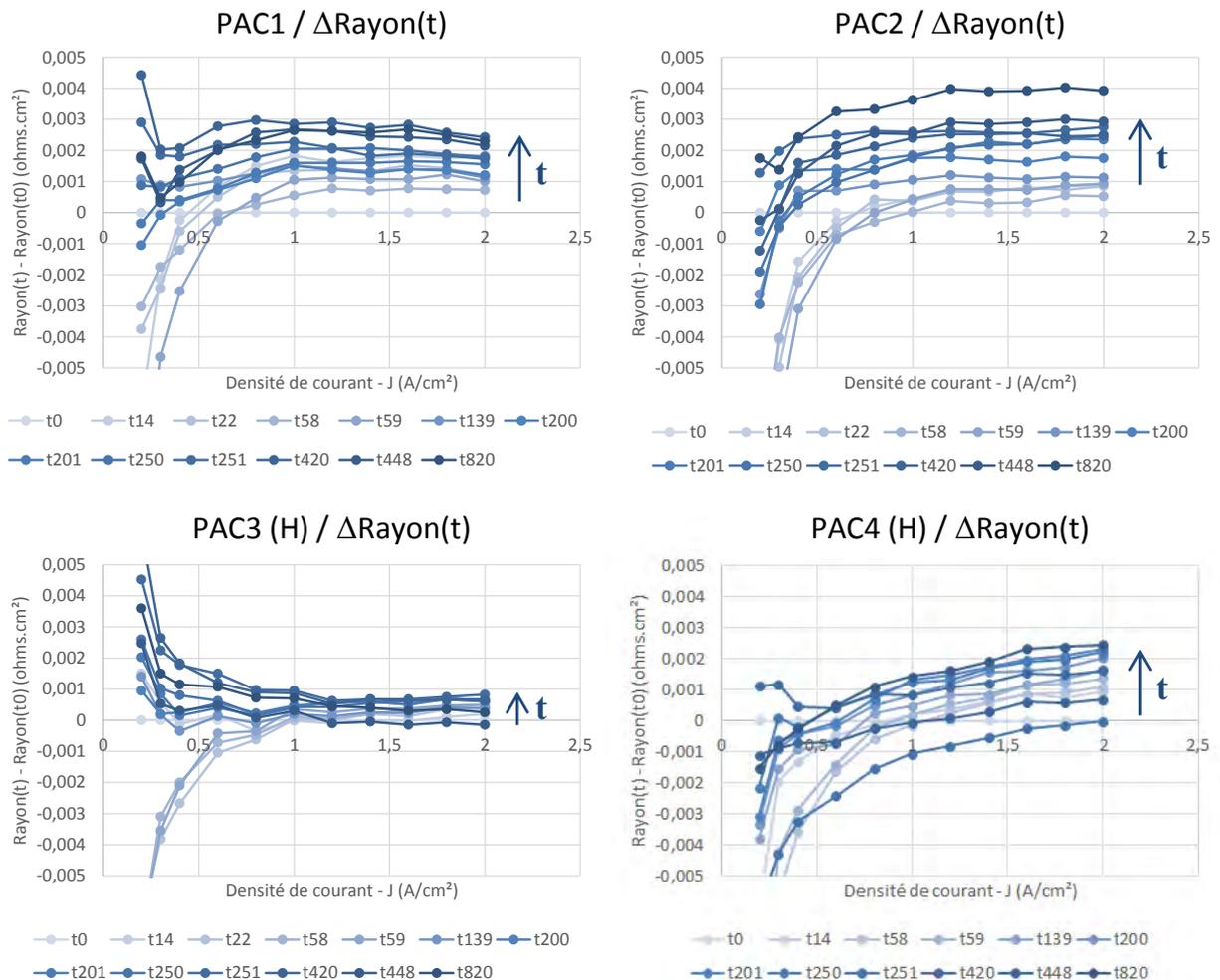


Figure III-18 - Evolution des valeurs du Rayon par rapport à leurs valeurs à t_0 pour différentes densités de courant / Graphes supérieurs : piles non-hybridées / Graphes inférieurs : piles hybridées

On aurait donc une augmentation d'une résistance liée à la diffusion de l'O₂ des canaux jusqu'aux sites actifs due à une perte d'hydrophobicité des couches assurant le transport des espèces (couche catalytique ou bien GDL) ou bien un accroissement de la résistance liée au transport des protons du ionomère jusqu'aux sites actifs amené par une dégradation de l'ionomère.

Les piles hybridées (PAC3&4) ne présentent pas entre elles un comportement tout à fait similaire : alors que la PAC3 ne voit quasiment pas son rayon évoluer, exceptés aux courants inférieurs à 1 A/cm² où ils ont tendance à augmenter avec le temps, la PAC4 voit son rayon augmenter d'une manière proche de celle des PAC1&2, sans pour autant avoir un caractère constant avec la densité de courant aussi marqué que celui des PAC1&2.

- Evolution de la différence $R_{BF} - R_{ohm}$ au cours du temps :

Afin de confirmer les résultats précédents, on va maintenant s'intéresser à l'évolution des résistances présentes à l'intérieur du cercle (cf. Figure III-16) au cours du temps. La Figure III-19 présente ainsi, sur le même principe que le schéma précédent, les évolutions de cette somme de résistances au cours du temps par rapport aux premières mesures à t₀ en fonction de la densité de courant.

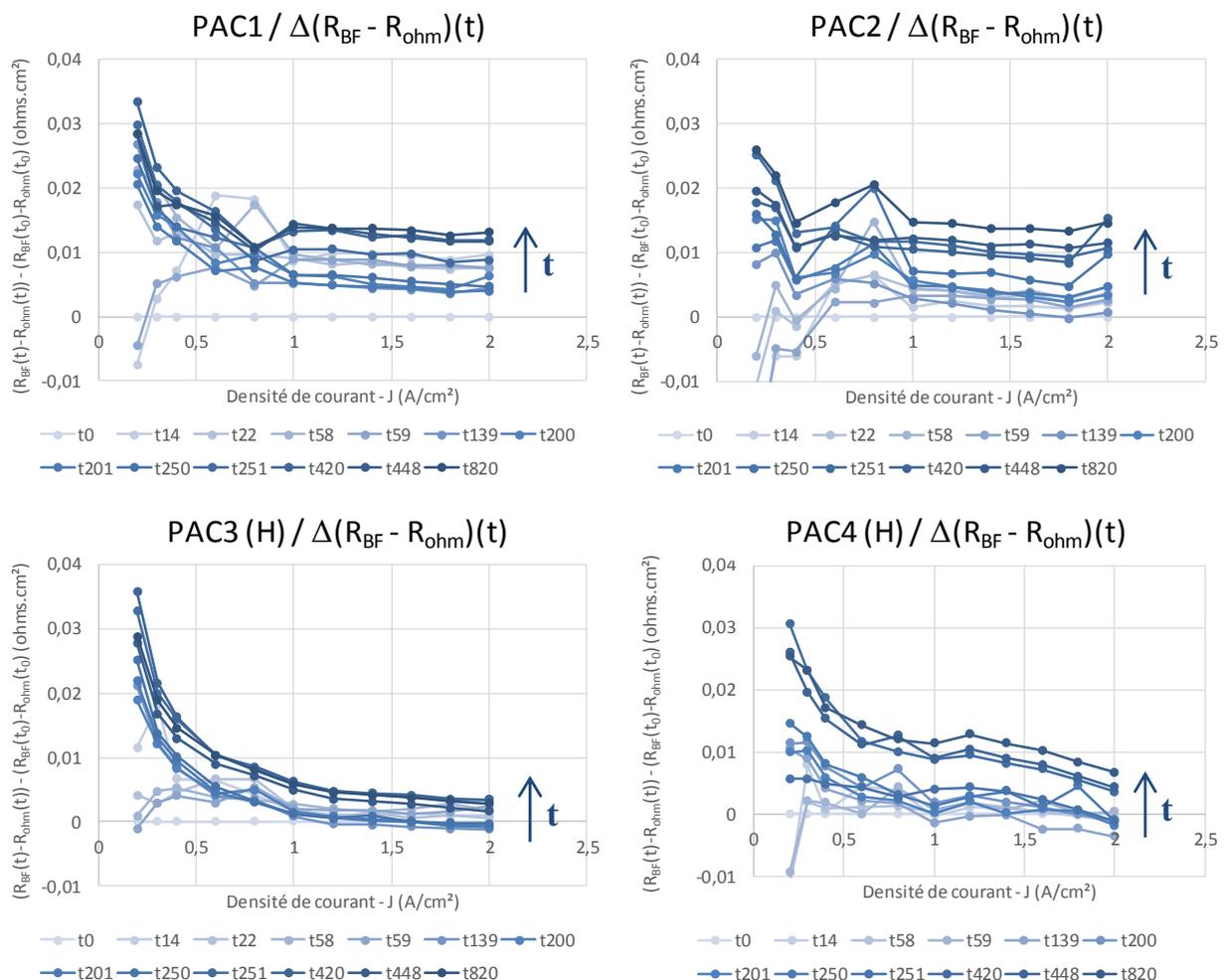


Figure III-19 - Evolution des valeurs de R_{BF} retranchées de R_{ohm} par rapport à leurs valeurs à t₀ pour différentes densités de courant / Graphes supérieurs : piles non-hybridées / Graphes inférieurs : piles hybridées

De manière intéressante, ces graphes font apparaître une augmentation des résistances « à l'intérieur du cercle » (résistances comprises entre les intersections haute fréquence et basse fréquence du tracé

de Nyquist avec l'axe des réels – cf. Figure III-16) pour toutes les monocellules : les valeurs prises par $\Delta(R_{BF} - R_{ohm})$ exprimant l'évolution de la résistance totale retranchée des variations de R_{ohm} sont majoritairement dans le quadrant positif des différents graphes.

Les allures constantes avec la densité de courant des déviations observées de manière assez nette sur les PAC1&2 surtout entre 1 et 2 A/cm², et ce à différentes dates, sont cohérentes avec les signatures affines présentées par les déviations des courbes de polarisation avec le temps pour ces piles-là. Ces constats confirment l'idée d'une augmentation d'une des résistances associées aux transports des espèces (les seules pouvant présenter des variations entre deux dates qui soient possiblement constantes avec le courant).

Un fait notable apparaissant dans ces graphes consiste en les déviations positives constatées également pour les PAC3&4. Si pour la PAC3 les variations deviennent négligeables pour les fortes densités de courant, on constate plusieurs allures en 1/J qui pourraient être liées à un changement des paramètres d'activation (et donc à des changements dans l'activité du catalyseur), puisque la résistance d'activation varie en 1/J. La PAC4, quant à elle, semble également présenter des allures en 1/J qui se rajoutent à une déviation constante avec la densité de courant entre t_{251} et les caractérisations postérieures.

Le Tableau III-12 résume, de la même manière que les Tableau III-11 et Tableau III-10, les déviations de $R_{BF} - R_{ohm}$ entre t_0 et t_{14} , puis entre t_0 et t_{820} sur la densité de courant nominale à 1 A/cm².

	PAC1	PAC2	PAC3(H)	PAC4(H)
$\Delta(R_{BF} - R_{ohm}) @ t_{14}$ $J = 1 \text{ A/cm}^2$	+ 8 mΩ.cm ²	+ 1 mΩ.cm ²	+1 mΩ.cm ²	< 1 mΩ.cm ²
$\Delta(R_{BF} - R_{ohm}) @ t_{820}$ $J = 1 \text{ A/cm}^2$	+ 14 mΩ.cm ²	+ 15 mΩ.cm ²	+ 6 mΩ.cm ²	+ 11 mΩ.cm ²

Tableau III-12 - Déviations de la résistance basse fréquence retranchée de la résistance ohmique à 1 A/cm² entre t_0 et t_{14} puis entre t_0 et t_{820}

Si l'impact de l'évènement dégradant de t_{14} semble n'affecter que la PAC1 sur la déviation de ce paramètre à 1 A/cm² (responsable de + de 50 % de la chute de tension à 1 A/cm² entre t_0 et t_{14}), les déviations globales des PAC1&2 entre t_0 et t_{820} montrent au final une valeur assez proche. Les piles hybridées, dans une moindre mesure, présentent également des déviations non-négligeables entre t_0 et t_{820} , en particulier pour la PAC4.

Quand on fait le bilan des contributions d'une part des déviations de R_{ohm} et d'autre part des déviations des résistances à l'intérieur du cercle ($R_{BF} - R_{ohm}$) à 1 A/cm², on voit apparaître une compensation assez remarquable pour les PAC3&4 avec une déviation de la résistance totale (R_{BF}) entre t_0 et t_{820} respectivement de + 1,8 mΩ.cm² et 0 mΩ.cm².

Pour ce qui est des PAC1&2, les déviations de la résistance totale à 1 A/cm² entre t_0 et t_{820} prendraient des valeurs respectivement de 20 mΩ.cm² et 23 mΩ.cm² (avec respectivement 9 mΩ.cm² et 6 mΩ.cm² hérités de la dégradation des performances consécutives à l'inversion des tensions entre t_0 et t_{14}). Ces chiffres sont assez proches des valeurs prises par le paramètre r identifié à partir des CPLs (Figure III-15) qui sont respectivement de 18 mΩ.cm² et de 26 mΩ.cm² à t_{820} .

Ce résultat permet de conforter, dans une certaine mesure, d'une part les hypothèses de linéarité sous-tendant l'identification du paramètre r par régression linéaire sur les déviations $\Delta V(J)$, et d'autre part

le caractère constant avec la densité de courant de la déviation de $R_{BF} - R_{ohm}$ observé sur une part importante du domaine de caractérisation en densité de courant ($J > 0,5 \text{ A/cm}^2$).

III.5.3. Evolution des indicateurs issus des mesures voltammétriques effectuées à partir de t_{251}

Afin d'ajouter certaines informations complémentaires en termes de suivi de l'état de santé des monocellules au cours du temps, des mesures de voltammétries cycliques ont été réalisées à partir de t_{251} . Les conditions opératoires durant ces voltammétries sont rappelées dans le Tableau III-8.

Le but premier de ces mesures était d'évaluer la valeur de la densité de courant de crossover pour les quatre monocellules afin de vérifier l'absence de développement d'éventuelles fuites internes au cours de la campagne. Les estimations de la surface électroactive (SEA) et de la capacité de double-couche (Cdc) se sont également rajoutées au suivi du courant de crossover afin d'enrichir l'évolution du SOH d'indicateurs supplémentaires.

Une illustration d'une de ces mesures voltammétriques réalisée sur la PAC1 à t_{251} est proposée Figure III-20, on précise que l'électrode de travail est la cathode et que l'anode nous sert de référence.

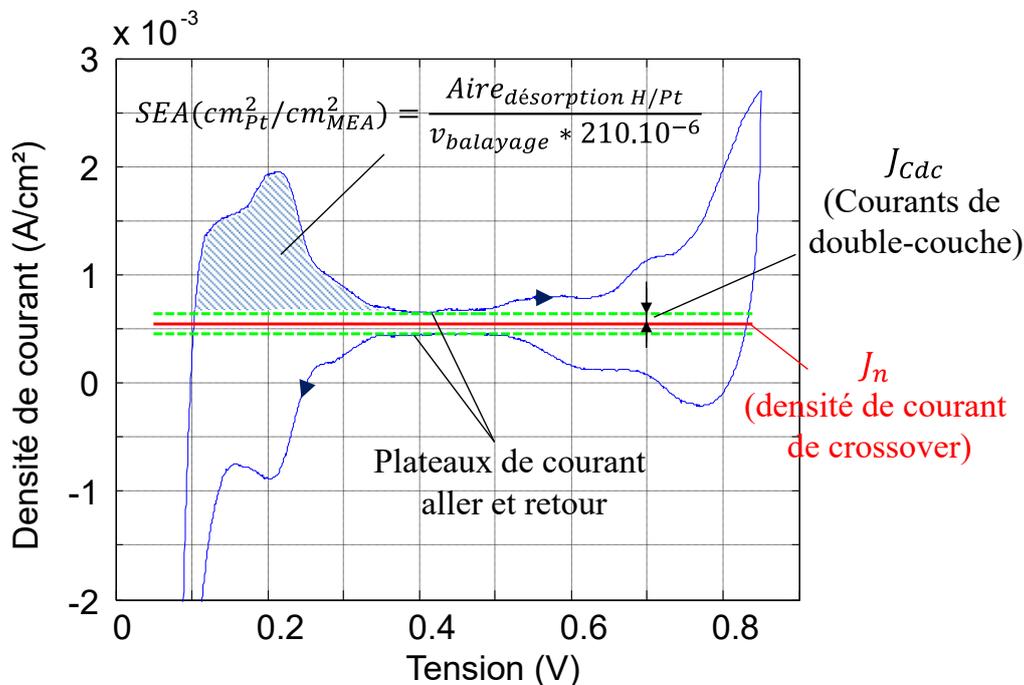


Figure III-20 – Exemple de voltammogramme avec le relevé de différents paramètres (PAC1 @ t_{251}) ; Conditions opératoires : H_2/N_2 humidifiés (HR de 100 %), $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{atmosphérique}}$, et $v_{\text{balayage}} = 0,004 \text{ V/s}$

Les courants de crossover ont été extraits en faisant la moyenne des plateaux de courants mesurés aux alentours de 0,4 V sur l'aller et le retour du balayage linéaire en tension (les plateaux de courant sont prolongés en vert et la densité de courant de crossover tracée en rouge sur la Figure III-20).

A partir de ces mesures des courants de plateaux et connaissant la valeur du courant de crossover, une estimation des courants capacitifs J_{cdc} a permis de remonter à la valeur de la Cdc (cf. [WAS-10] et [GEN-16] pour une description plus exhaustive de la méthode).

Les valeurs de SEA ont par ailleurs été extraites à partir de l'intégration des courants de désorption des protons sur le Pt sur les deux pics situés au début du balayage en tension en considérant une charge spécifique du Pt de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{Pt}$. Le suivi de la capacité de double-couche ne sera pas exposé ici car

il n'a pas fait ressortir de dynamiques particulières d'évolution de ce paramètre au cours du temps. Les valeurs comprises entre 20 et 30 mF/cm² montrent par ailleurs une homogénéité assez forte des valeurs de Cdc quelle que soit la pile.

Les densités de courant de crossover n'ont pas montré d'augmentation particulière entre t₂₅₁ et t₈₂₀ avec des valeurs n'atteignant pas les 1 mA/cm² toutes piles confondues. Ce constat valide l'absence d'apparition de fuites internes durant la campagne et donc l'absence d'impact direct ou indirect (via les à-coups de pressions amenés par la variation de la charge) des sollicitations dynamiques en densité de courant sur l'intégrité mécanique des membranes pour le moment.

En revanche, une dynamique intéressante de variation de la SEA semble apparaître entre t₂₅₁ et t₈₂₀ avec une diminution globale de l'ensemble des valeurs pour les quatre monocellules (Figure III-21).

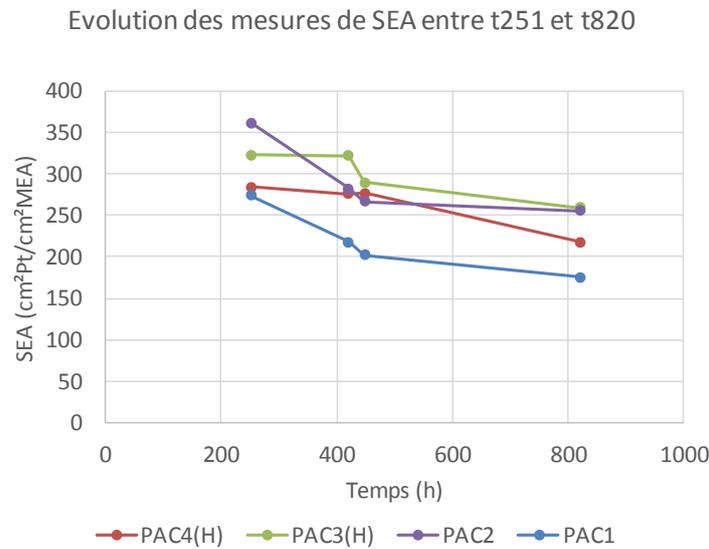


Figure III-21 - Evolution des estimations de SEA mesurées à partir des voltammétries cycliques entre t₂₅₁ et t₈₂₀

Il est malheureusement impossible d'indiquer si cette dynamique de décroissance de la SEA était déjà initiée avant t₂₅₁ à cause de l'absence de mesures voltammétriques initiales. On peut en tout cas remarquer qu'aucun écart notable des SEA des piles non-hybridées par rapport à la SEA des piles hybridées (consécutif éventuellement à l'épisode dégradant de l'inversion des tensions à t₁₄) n'est notable à t₂₅₁.

Sur l'intervalle temporel considéré, la perte de SEA semble plus importante pour les piles non-hybridées (environ - 100 cm²Pt/cm²MEA) que pour les piles hybridées (environ - 65 cm²Pt/cm²MEA). La tendance mérite d'être suivie sur la future poursuite de la campagne pour voir si cette dynamique s'affirme avec un cumul plus important d'heures de cyclage.

III.6. Conclusion du chapitre III

Après l'étude de dégradations de performances de stacks de piles à combustible (PàC) sur des profils de courant constants développée notamment à travers la construction d'outils de modélisation empirique dans le chapitre II, la thématique de la sensibilité du vieillissement des PàC aux sollicitations dynamiques de la charge a été abordée dans ce chapitre à travers une étude expérimentale réalisée à l'échelle fondamentale de la monocellule.

Un profil expérimental présentant des sollicitations dynamiques en courant a été appliqué lors d'une campagne d'endurance à quatre monocellules dont deux hybridées directement par des SCs. Les piles hybridées ont vu durant la campagne un profil quasi-constant du fait du filtrage des sollicitations dynamiques opéré par les SCs tandis que les piles non-hybridées ont cyclé sur le profil présentant des sollicitations dynamiques de la charge.

La compréhension des dynamiques de dégradation des performances des monocellules avec le temps de cyclage dans le cas d'un profil dynamique (piles non-hybridées) et quasi-constant (piles hybridées) en courant, de même que la validation expérimentale de l'effet bénéfique de l'hybridation directe sur le vieillissement à l'échelle de la monocellule, ont été les objectifs couplés portés par ce travail.

Une première partie rappelant les effets dégradants pouvant être liés à des sollicitations dynamiques de la charge ainsi que les conditions opératoires de la campagne a permis, dans un premier temps, de resituer le cadre de principe de l'étude.

La stratégie employée pour suivre l'état de santé des piles, de même que les différents indicateurs considérés pour ce suivi, ont ensuite été décrits de manière exhaustive dans un deuxième temps. La présence de deux niveaux de suivi, un quotidien dit de premier niveau avec le relevé de paramètres tels que la tension à la densité de courant nominale des cellules, et un autre plus occasionnel dit de deuxième niveau dédié à la compréhension fine de l'évolution des performances avec le temps des piles, a été en particulier explicitée.

L'évolution des indicateurs de niveau 1 a ensuite été scrutée tour à tour à l'échelle des cellules hybridées et non-hybridées dans une troisième partie à travers notamment l'observation des déviations des tracés de tension dans le plan V-J obtenus par des balayages sinus en courant de forte amplitude à 2 mHz. L'impact d'un événement dégradant non-désiré (inversion brève des tensions des piles non-hybridées) en début de campagne sur les performances des monocellules a par ailleurs été visualisé et commenté. Un premier bilan à l'avantage des piles hybridées a été formulé en tenant compte de l'impact de cet épisode dégradant sur les dégradations des performances des piles.

Enfin, une confirmation des tendances entrevues sur les indicateurs de niveau 1 a été observée sur les indicateurs de niveau 2 et en particulier des signatures d'ordre résistif sur les déviations des performances dans le plan V-J ont été confirmées pour les piles non-hybridées quand les piles hybridées présentaient des déviations moins nettes et moins importantes.

L'apport des mesures de spectroscopie d'impédance a permis, dans une certaine mesure, de proposer une identification des potentielles causes des dégradations entrevues durant la campagne. Une augmentation d'une ou de plusieurs résistances liées aux transports des espèces (diffusion de l'O₂ dans la GDL ou la couche catalytique ou bien transport des protons dans le ionomère) a notamment été évoquée pour expliquer certaines déviations dans le cas non-hybridé.

Un bilan des apports des indicateurs de niveau 1 et 2 dans l'interprétation et la compréhension des dégradations des performances entre t_0 et t_{820} est finalement proposé sur le Tableau III-13.

En conclusion finale, à ce stade de nos études, nous pouvons affirmer que l'hybridation d'une PàC à l'échelle cellulaire pour un SC est bénéfique en termes de vitesse de dégradation sur un profil dynamique en courant assez agressif. A confirmer par d'autres études de ce type.

		PAC1	PAC2	PAC3(H)	PAC4(H)	
Indicateurs de niveau 1	ΔV_{PAC} (1 A/cm ²)	24 mV	22 mV	8 mV	8 mV	
	$\Delta V(J)$ Sinus 2 mHz	Signatures affines avec J (c = 7 mV ; r = 16 mΩ.cm ²)	Signatures affines avec J (c = 4 mV ; r = 20 mΩ.cm ²)	Signatures quasi-constantes avec J (c = 6 mV ; r = 0 mΩ.cm ²)	Signatures quasi-constantes avec J (c = 4 mV ; r = 1 mΩ.cm ²)	
Indicateurs de niveau 2	$\Delta V(J)$ CPLs	Signatures affines avec J (c = 9 mV ; r = 18 mΩ.cm ²) $\Delta U_{PAC}(1 A/cm^2)$ = 31 mV	Signatures affines avec J (c = 1 mV ; r = 26 mΩ.cm ²) $\Delta U_{PAC}(1 A/cm^2)$ = 30 mV	Signatures quasi-constantes avec J (c = 6 mV ; r = 0 mΩ.cm ²) $\Delta U_{PAC}(1 A/cm^2)$ = 11 mV	Signatures mixtes Pertes réversibles récupérées après t ₁₄ quand J > 1 A/cm ² (c = 8 mV ; r = -1 mΩ.cm ²) $\Delta U_{PAC}(1 A/cm^2)$ = 10 mV	
	ΔR_{ohm}	+6 mΩ.cm ²	+8 mΩ.cm ²	-4 mΩ.cm ²	-11 mΩ.cm ²	
	$\Delta R_{rayon}(J)$ $\Delta(R_{BF} - R_{ohm})(J)$	Signatures constantes avec J pour J > 0,5 A/cm ² $\Delta(R_{BF} - R_{ohm})$ = +14 mΩ.cm ² (J = 1 A/cm ²)	Signatures constantes avec J pour J > 0,5 A/cm ² $\Delta(R_{BF} - R_{ohm})$ = +15 mΩ.cm ² (J = 1 A/cm ²)	Signatures en 1/J $\Delta(R_{BF} - R_{ohm})$ = +6 mΩ.cm ² (J = 1 A/cm ²)	Signatures mixtes en 1/J plus contribution constante avec J $\Delta(R_{BF} - R_{ohm})$ = +11 mΩ.cm ² (J = 1 A/cm ²)	
Indicateurs complémentaires (Voltammétries cycliques à partir de t ₂₅₁)	J _n	< 1 mA/cm ²	< 1 mA/cm ²	< 1 mA/cm ²	< 1 mA/cm ²	
	SEA	~100 cm ² Pt/cm ² MEA de perdus entre t ₂₅₁ et t ₈₂₀	~105 cm ² Pt/cm ² MEA de perdus entre t ₂₅₁ et t ₈₂₀	~63 cm ² Pt/cm ² MEA de perdus entre t ₂₅₁ et t ₈₂₀	~66 cm ² Pt/cm ² MEA de perdus entre t ₂₅₁ et t ₈₂₀	
Cause physique de la dégradation		<p><u>Mixte</u> : perte de SEA (paramètre c non nul + mesures voltammétriques), augmentation de R_{ohm}, dégradation des phénomènes de transport des espèces (O₂ dans les couches diffusives et/ou protons dans le ionomère)</p> <p><u>Contribution principale</u> : augmentation des résistances liées au transport des espèces</p>		<p><u>Mixte</u> : perte de SEA, baisse de R_{ohm}, augmentation de résistances liées aux phénomènes d'activation (signatures en 1/J)</p>		

Tableau III-13 - Tableau récapitulatif des déviations de tous les indicateurs au cours de la campagne entre t₀ et t₈₂₀ ; proposition de pistes pour l'identification des causes des dégradations constatées

CHAPITRE IV

DEVELOPPEMENT D'INDICATEURS DE
DEGRADATION POUR LE SUIVI DE L'ETAT DE
SANTE AU COURS DU TEMPS : APPLICATION
AU CAS DU CROSSOVER D'H₂ VERS L'O₂

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

IV.1.	Introduction du chapitre IV	157
IV.2.	Recherche a posteriori d'indicateurs potentiels du SOH à partir de mesures routinières de la vie d'un stack (application à la campagne C1)	158
IV.2.1.	Méthodes de diagnostic des fuites internes et tension à vide sous gaz actifs	158
IV.2.2.	Mesures de référence pour l'estimation de l'étanchéité interne (campagne C1)	160
IV.2.3.	Mesures de tension à vide disponibles et disparité des conditions opératoires durant les mises en gaz et les inertages	162
IV.2.4.	Sélection et filtrage des indicateurs potentiels.....	165
IV.3.	Etude de deux indicateurs potentiels extraits sur les phases de mise en gaz $dOCV/dt$ 1er min et d'arrêt ($OCV_{\text{pré-inertage}}$) du stack.....	171
IV.3.1.	Analyse d'un indicateur potentiel sur les mises en gaz $dOCV/dt$ 1er min.....	171
IV.3.2.	Analyse d'un indicateur potentiel sur les arrêts ($OCV_{\text{pré-inertage}}$)	180
IV.3.3.	Bilan des analyses	182
IV.4.	Résultats complémentaires et perspectives	184
IV.4.1.	Campagne complémentaire d'essais sur le stack de la campagne C1 en fin de vie	184
IV.4.2.	Résultats et discussion	186
IV.4.3.	Perspectives	191
IV.5.	Conclusion du chapitre IV	192

IV.1. Introduction du chapitre IV

Les chapitres précédents (II et III) ont traité des dégradations des performances visibles durant le fonctionnement de piles à combustible PEM BT fonctionnant en H_2/O_2 . Ces dégradations ont été analysées à l'échelle de monocellules cyclant sur un profil de courant dynamique et à l'échelle de stacks sollicités sur des profils de courant constant lors de plusieurs campagnes d'endurance.

Ces derniers ont vu par ailleurs leurs durées de vie limitées par l'accroissement des fuites internes alors même que, dans la plupart des cas, leurs performances sur leurs points de fonctionnement nominaux étaient encore largement acceptables en fin de vie ; ce qui souligne **le côté relativement invisible et insidieux du développement des fuites internes**.

Les travaux présentés dans ce chapitre, à la différence des précédents, se concentreront uniquement sur la thématique du diagnostic de l'état de santé (SoH) de la pile à travers le développement d'indicateurs adaptés au suivi de cet état de santé au cours du temps.

De manière plus spécifique, c'est au cas du crossover d' H_2 vers l' O_2 que l'on s'intéressera ici dans l'optique de proposer in fine un ou plusieurs indicateurs des fuites internes adapté au suivi de leur accroissement au cours du temps.

Afin de se rapprocher au plus près des conditions concrètes d'utilisation et de cyclage d'un stack lors de périodes d'endurance, il est par ailleurs important de fournir des outils de diagnostic présentant un bon équilibre entre fiabilité et richesse d'information d'une part et sollicitations des systèmes auxiliaires et/ou du stack pour extraire l'information en question d'autre part.

Dans ce contexte, il est intéressant d'évaluer s'il est possible de remonter à des informations sur l'état de santé du stack directement à partir de phases de fonctionnement inévitables et routinières dans la vie d'une PàC telles que les mises en gaz et inertages lors des arrêts et démarrages de la pile par exemple.

Cette partie propose d'investiguer sur le potentiel de ces phases routinières d'arrêt et démarrage de la vie d'un stack en se basant sur le retour d'expérience d'une campagne d'endurance de la base de données traitée dans le chapitre II (campagne C1) et en vue de développer des indicateurs pour le suivi des fuites internes.

Le contenu du chapitre s'articulera autour de trois axes.

Dans un premier temps, la méthodologie globale du traitement a posteriori des phases d'arrêt et démarrage de la campagne C1 dans le but de développer un ou des indicateurs des fuites internes sera exposée de manière exhaustive. La sélection des indicateurs potentiels à partir des mesures à vide extraites à l'occasion de ces phases transitoires sera en particulier détaillée, de même que la recherche de couplages avec des mesures de référence de l'étanchéité interne sur l'ensemble de la campagne.

La partie centrale dans un deuxième temps sera consacrée à l'analyse des couplages de deux indicateurs potentiels avec la mesure de référence de l'étanchéité interne pour la campagne. La critique du potentiel des paramètres suivis en termes de fiabilité et de robustesse sera en partie développée.

Enfin, des résultats complémentaires issus d'une campagne d'essais effectuée au laboratoire Laplace sur le même stack serviront à étudier de manière plus poussée la reproductibilité de l'un des deux indicateurs potentiels.

IV.2. Recherche a posteriori d'indicateurs potentiels du SOH à partir de mesures routinières de la vie d'un stack (application à la campagne C1)

Les travaux présentés dans les prochaines pages vont s'axer sur la thématique du diagnostic de l'état de santé des piles à combustible en s'intéressant à une forme de dégradation en particulier : l'accroissement des fuites internes du compartiment H₂ vers le compartiment O₂ par crossover à travers les membranes au cours du temps (cette catégorie de fuites sera nommée crossover H₂ dans les prochaines pages).

On rappelle ici que ce développement des fuites internes a notamment été le critère de fin de vie des stacks ayant cyclé dans les campagnes d'endurance de la base de données exploitée dans le chapitre II.

Les prochains paragraphes vont dans un premier temps exposer la philosophie et la méthodologie déployée durant ces travaux après avoir fait un bref rappel des travaux dédiés aux méthodes de diagnostic des fuites internes sous gaz actifs pouvant exister dans la littérature.

IV.2.1. Méthodes de diagnostic des fuites internes et tension à vide sous gaz actifs

Un nombre assez important de méthodes et de techniques dédiées au diagnostic des fuites internes sur un stack de piles à combustible existe déjà par ailleurs comme rappelé de manière exhaustive dans [GEN-16]. Ces techniques peuvent impliquer par exemple une utilisation du stack sous gaz inertes (N₂/N₂) telles que le test de dépressurisation ou la mesure du débit de fuite Q_f sous un ΔP de 200 mbar comme décrit au II.2.4.2 et sur la Figure II-5.

Une famille importante de méthodes sous H₂/N₂ telles que la voltammétrie cyclique (ou bien la voltammétrie à balayage linéaire), la chronopotentiométrie ou encore la PSM (Potential Step Method) permet également de caractériser le niveau de crossover d'H₂ vers l'O₂ en se basant sur l'exploitation des courants d'oxydation de l'H₂ passé par crossover de l'anode vers la cathode.

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients intrinsèques quant à leur applicabilité sur un système réel, la précision de leurs estimations de la ou des fuites internes et la détection des cellules fuyardes ([GEN-16]).

Le choix de la ou des méthode(s) à employer pour un contrôle du niveau de fuite des cellules au cours de la vie d'un stack relève en général d'un compromis entre l'applicabilité de la méthode et la lourdeur de l'instrumentation à déployer d'une part, et la fiabilité et richesse de l'information relevée d'autre part, comme montré de manière schématique Figure IV-1 où le choix de la méthode par l'opérateur est symbolisé par un curseur placé de part et d'autre d'un axe dont les deux extrémités symbolisent l'un ou l'autre des aspects mentionnés auparavant.



Figure IV-1 - Compromis entre applicabilité de la méthode de diagnostic et précision de l'estimation de l'état de santé

Une autre grande catégorie de méthodes liées à la détection et au diagnostic des fuites internes se base sur les effets visibles du crossover quand la pile est sous gaz actifs. Cette catégorie est donc clairement située du côté droit de l'axe Figure IV-1.

Comme rappelé dans [KHO-10], l'effet du crossover H_2 sur les performances en fonctionnement de la pile est souvent masqué et limité par le gradient de concentration des canaux jusqu'aux couches actives abaissant les concentrations d' H_2 à l'interface couche active/membrane.

Malgré cet effet masquant l'impact du crossover sur la tension durant le fonctionnement de la pile, une méthode développée dans [NIE-16] propose, pour estimer l'amplitude des fuites internes à l'intérieur d'un stack, d'observer la chute de tension du stack et de ses cellules sur un point de fonctionnement à bas courant en diminuant le débit d'air et en provoquant volontairement des starvations O_2 . Cette chute de tension du stack provoquée par la diminution du débit d'air est ensuite décomposée en deux parties dont une dépendante du crossover d' H_2 .

Les auteurs, en estimant de manière théorique la dynamique de décroissance linéaire de la tension consécutive au changement d'un fort débit vers un faible débit d'air et à la starvation O_2 uniquement, remontent à l'impact spécifique du crossover sur la chute de tension du stack et de ses cellules et proposent ainsi une estimation du flux d'hydrogène passant par crossover à travers les membranes. Bien que l'idée soit intéressante, un effet dégradant amené par les répétitions des starvations O_2 provoquées lors de ces phases de diagnostic pourrait en revanche constituer un point limitant quant à l'utilisation de cette méthode.

Lorsque la pile est en circuit ouvert, la tension à vide (OCV) exprime une sensibilité plus forte au courant de crossover (comme discuté de manière détaillée dans [ZHA-06]). Cette sensibilité et ce lien entre crossover H_2 et mesures de la tension à vide sont notamment exploités à travers cette catégorie de méthodes de diagnostic des fuites internes sous gaz actifs.

La méthode d'identification des cellules fuyardes des stacks de la campagne C3 mentionnée au II.2.4.2 observe par exemple l'effet sur l'OCV d'un différentiel de pression de 200 mbar imposé entre les compartiment H_2 et O_2 favorisant la convection du flux d' H_2 vers l' O_2 par crossover des membranes à travers les éventuels pinholes responsables de la fuite (la méthode n'est cependant pas forcément adaptée à la détection d'une augmentation du crossover consécutive à un affinement potentiellement plus homogène de la membrane augmentant la perméation de l' H_2 vers l' O_2).

Cette augmentation du flux d' H_2 vers l' O_2 à travers les membranes amène en retour un abaissement des tensions à vide des cellules fuyardes, ce qui permet leur identification (cf. Figure II-10). Cette méthode est également déployée dans [LIM-14] pour diagnostiquer l'augmentation du crossover au cours d'une campagne de vieillissement conduite à l'OCV. La quantification des fuites internes, que ce soit à l'échelle du stack ou cellule par cellule, est en revanche plus délicate à reconstituer de manière fiable avec cette méthode.

L'observation de la chute de tension à l'OCV durant les phases d'inertage est également parfois utilisée pour identifier les cellules fuyardes d'un stack bien que cette méthode manque globalement de reproductibilité (comme mentionné dans [PER-12] et constaté dans [GEN-16]) et ne permette pas de quantifier la valeur globale de la fuite.

D'autres méthodes développées dans [TIA-08], [WAS-10], [TIA-10] ou [MOR-13] proposent notamment de scruter l'évolution des tensions à vide des cellules d'un stack après avoir coupé les arrivées de gaz côté H_2 et Air à travers l'observation des autodécharges des cellules. La rapidité de

Développement d'indicateurs de dégradation pour le suivi de l'état de santé au cours du temps

l'autodécharge constitue alors un critère de diagnostic pour l'identification des cellules fuyardes, la consommation de l' H_2 (passant par crossover) par combustion catalytique à la cathode accélérant la baisse des concentrations des gaz actifs et donc la chute de la tension des cellules.

Dans la même philosophie, [KHO-10] propose une identification des cellules fuyardes d'un stack par l'observation des tensions à vide des cellules après avoir coupé l'arrivée d' H_2 à l'anode.

L'étude présentée dans ce chapitre propose, dans le même esprit, de rechercher certains couplages entre les mesures de la tension à vide du stack et de ses cellules durant des phases transitoires d'arrêt/démarrage et le niveau de la fuite interne pour le développement d'un/plusieurs indicateur(s) du crossover H_2 .

Il importe à ce stade de bien cerner le caractère **a posteriori** de la démarche déployée ici : aucune mesure ou séquence opératoire conduite sous gaz actifs n'a été appliquée durant la campagne à des fins de diagnostic des fuites internes. L'idée est de se baser sur un retour d'expérience concret (une campagne de vieillissement) et de regarder de la manière la plus exhaustive possible si à l'intérieur de la vie du stack (et plus spécifiquement sur les phases routinières de type arrêt/démarrage) certaines mesures à vide peuvent éventuellement apporter une certaine richesse d'information en ce qui concerne l'évaluation de l'état de santé de la pile.

IV.2.2. Mesures de référence pour l'estimation de l'étanchéité interne (campagne C1)

La campagne C1 a été effectuée sur un prototype de stack de 10 cellules / 130 cm² (Figure II-2) développé par ASE et a duré plus de 8000 h aux conditions opératoires nominales de fonctionnement ($T = 50$ °C ; $P_{H_2} = P_{O_2} = 1,2$ bara ; $\lambda_{H_2/O_2} = 1,2/1,4$) cumulées lors de 37 périodes de fonctionnement continu au courant nominal ($J_{nom} = 1$ A/cm²). Le lecteur est renvoyé à la section II.2 pour une description plus exhaustive des conditions de réalisation de cette campagne.

Un total de 37 arrêts et 37 démarrages ont donc été effectués durant la campagne respectivement suivis et précédés de périodes d'arrêt sous gaz inerte (inertage du compartiment H_2 seulement lors des arrêts). Le suivi de la fuite interne globale du stack s'est fait à travers la mesure du débit de fuite Q_f sous N_2/N_2 (dont le principe est rappelé Figure II-5) durant certaines de ces périodes d'arrêt.

Au final, **32 mesures** de Q_f ont été effectuées durant la campagne et constituent notre estimation de référence pour le suivi des fuites internes à l'échelle du stack.

L'évolution des mesures de Q_f au cours de la campagne est montrée Figure IV-2 avec la limite des 10 $\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ constituant le critère d'arrêt de la campagne. On précise que la valeur de Q_f mesurée ici représente la somme des contributions des fuites internes de chacune des cellules du stack dont les dynamiques d'accroissement individuelles au cours du temps ne sont malheureusement pas connues.

Le débit de fuite Q_f mesuré diffère par ailleurs du crossover H_2 réel qui se produit dans le stack durant les phases de fonctionnement sous gaz actifs (à l'OCV ou bien quand la pile débite un courant) pour au moins deux raisons : l'utilisation d' N_2 qui d'une part minimise la valeur du crossover réel d' H_2 (l' H_2 étant plus « fuyard » que l' N_2) et d'autre part le différentiel de pression imposé entre les compartiments H_2 et O_2 qui accentue le passage par convection du gaz à travers les membranes par rapport à un fonctionnement réel.

On fait cependant l'hypothèse ici que la dynamique d'accroissement des mesures de Q_f est similaire à celle des fuites internes réelles du stack et qu'elle nous donne donc une image fidèle de la progression de ces fuites au cours du temps.

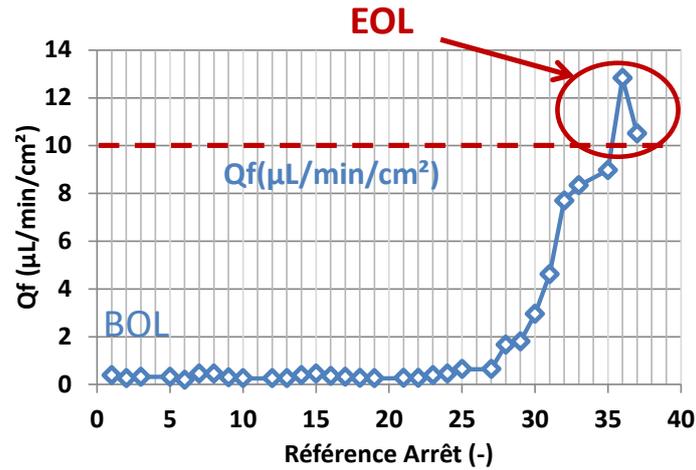


Figure IV-2 - Evolution de la mesure du débit de fuite sous 200 mbar N₂/N₂ (Q_f) durant la campagne

Outre ces mesures globales de Q_f échelonnées le long de la campagne, une caractérisation du niveau de fuite interne cellule par cellule a été effectuée au laboratoire Laplace en fin de vie sur les cellules du stack par voltammétrie cyclique sous les conditions suivantes :

Débits H ₂ /N ₂ (L/min)	Humidité Relative H ₂ /N ₂ (%)	Température (°C)	Pressions H ₂ /N ₂ (bara)
15 / 7,5	80 / 80	30	1 / 1

Tableau IV-1 – Conditions opératoires des mesures de voltammétries cycliques effectuées sur les 10 cellules du stack à l’issue de la campagne C1

Les voltammétries ont été réalisées avec des seuils bas et haut en tension respectivement de 0,05 V et de 0,85 V et avec une vitesse de balayage en tension de 4 mV/s. Les densités de courant de crossover extraites à cette occasion (en faisant la moyenne des plateaux de courant haut et bas sur l’aller et le retour du balayage en tension comme décrit sur la Figure III-20) sont exposées Figure IV-3.

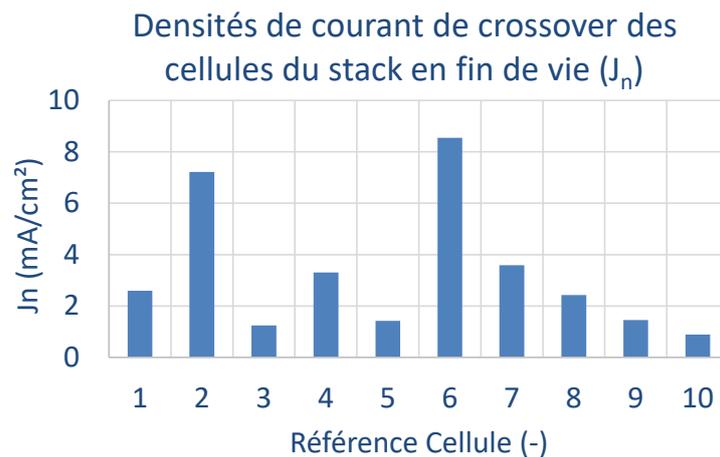


Figure IV-3 - Répartition des densités de courant de crossover mesurées en fin de vie par voltammétrie cyclique sur les 10 cellules du stack à l’issue de la campagne C1

Comme pour tous les stacks fuyards en fin de vie de la base de données traitée au chapitre II, on peut remarquer ici une répartition assez hétérogène des fuites à l’intérieur du stack sans effet apparent de la position par rapport aux entrées/sorties H₂/O₂ et du circuit de refroidissement sur la répartition finale de ces fuites (on rappelle que ces entrées et sorties sont toutes situées sur la même face du stack).

Si les mesures de crossover considérées ici en fin de vie ne remplacent pas un suivi temporel individualisé effectué cellule par cellule au cours du temps, elles nous donnent des indications essentielles sur les cellules ayant vu le plus leurs performances se dégrader durant la campagne.

On dispose donc de deux jeux de mesures de référence pour tenter d'établir des couplages a posteriori entre l'évolution des mesures de tension à vide au cours de la campagne et la dégradation de l'étanchéité interne au cours du temps : un **suivi de la fuite interne globale du stack au cours du temps à travers les mesures de Q_f** et une **identification des densités de courant de crossover cellule par cellule** (et donc des cellules fuyardes) **en fin de vie**.

IV.2.3. Mesures de tension à vide disponibles et disparité des conditions opératoires durant les mises en gaz et les inertages

L'objectif de notre démarche est de rechercher une éventuelle corrélation a posteriori entre l'évolution des mesures de tension à vide extraites à l'occasion de chaque arrêt/démarrage et les mesures de référence exposées précédemment le long de la campagne C1. Les prochains paragraphes vont maintenant se pencher sur les aspects pratiques liés à la réalisation des mises en gaz et des inertages et mettre en avant notamment les difficultés amenées par le traitement de ces phases de fonctionnement transitoires.

Le banc sur lequel la campagne C1 a été réalisée présente une structure de contrôle des paramètres fluidiques asservissant les pressions d'entrée H_2 et O_2 via des détendeurs mécaniques et contrôlant les débits H_2 et O_2 en sortie de pile grâce à des électrovannes proportionnelles. Une ligne N_2 qui vient recouper la ligne H_2 en amont du stack est utilisée pour réaliser les inertages (côté H_2 seulement). Des électrovannes Tout ou Rien (TOR) contrôlent les entrées générales H_2 et O_2 du banc (en amont des détendeurs) ainsi que l'entrée N_2 alors que deux électrovannes TOR sont placées en parallèle des électrovannes proportionnelles assurant le contrôle des débits (by-pass) sur les lignes H_2 et O_2 en sortie du banc.

Lors des mises en gaz, l'état initial des électrovannes (EV) TOR d'entrée N_2 et de sortie des lignes O_2 et H_2 est ouvert avant que successivement on ferme l'EV TOR N_2 et n'ouvre les EV TOR d'entrée H_2 et O_2 après avoir fixé une consigne de débit minimale pour les débits entrants H_2 et O_2 à 1 NI/min. Les débits et pressions d'entrée H_2 et O_2 sont alors directement dépendants des dynamiques des détendeurs mécaniques H_2 et O_2 dont les valeurs de consigne sont les valeurs nominales de la campagne (1,2 bara).

Une tension apparaît aux bornes du stack (tension à vide) avec l'arrivée des gaz actifs et se stabilise, les EV TOR de sortie H_2 et O_2 sont alors fermées. Une rampe de courant est appliquée manuellement à ce moment pour amener le stack jusqu'à son courant nominal (l'asservissement en température est déclenché concomitamment avec la rampe croissante de courant et les débits asservis maintiennent les stœchiométries constantes durant la montée en courant).

Lors des phases d'inertage (arrêts), le courant passe rapidement de sa valeur nominale (130 A) à 0 A alors que les EV TOR d'entrée H_2 et O_2 sont fermées. Les pressions H_2 et O_2 chutent rapidement avec l'ouverture des EV TOR de sortie H_2 et O_2 et l'EV TOR N_2 est ouverte pour déclencher le balayage du compartiment H_2 et avec lui l'effondrement de la tension du stack.

L'ensemble des **37 phases de mise en gaz et d'inertage** constitue notre base de données de mesure à l'OCV que l'on peut suivre le long de la campagne.

Plusieurs éléments sont susceptibles de varier d'une mise en gaz / d'un inertage sur l'autre et d'amener in fine un manque de reproductibilité dans les allures des tensions à vide sur ces séquences :

- Ces phases routinières ont été réalisées à la main (ouvertures/fermetures des EV TOR) et pour cela il existe une grande dispersion des temps de déclenchement des balayages et d'introduction des gaz actifs ou inerte d'une mise en gaz / d'un inertage à l'autre.
En outre, des paramètres tels les dynamiques des débits et pressions en entrée H₂ et O₂ présentent peu souvent des allures strictement reproductibles d'une phase à l'autre et particulièrement lors des différentes mises en gaz.
- Indépendamment de ces aspects, les variations des températures ambiantes sur toutes les mises en gaz de la campagne (entre 15 et 30 °C) de même que d'éventuels défauts du circuit de refroidissement sur les arrêts (la température du stack a atteint jusqu'à 80 °C lors de l'arrêt n°5) amènent un autre facteur susceptible de faire varier les relevés d'OCV d'une mise en gaz / d'un inertage sur l'autre.
- Côté stack, des paramètres tels que l'état hydrique des AMEs dépendant fortement de l'historique d'utilisation du stack ou bien l'eau liquide accumulée dans les lignes O₂ mais aussi H₂ (par crossover d'eau à travers les membranes) pendant le fonctionnement peuvent introduire une variabilité assez forte du comportement des tensions à vide lors de l'introduction des gaz actifs et lors de l'inertage.

Pour cet ensemble de raisons, les allures que peuvent prendre les tensions à vide sur les différentes phases de mise en gaz / d'inertage que l'on notera OCV(t) sont amenées à changer de manière non négligeable.

Un double questionnement se présente alors si l'on veut pouvoir exploiter ces phases et comparer leur évolution au cours de la campagne :

- (1) Est-il possible de **classer ou filtrer les différentes mises en gaz / inertage par des critères liés au type d'enchaînement opératoire effectué** (par exemple les mises en gaz avec l'introduction d'un gaz précédant l'autre) ou bien liés aux valeurs prises par certains paramètres opératoires (débit N₂ maximal dépassant un certain seuil durant l'inertage par exemple) ?
- (2) Peut-on extraire, sur les allures temporelles des tensions à vide du stack et de ses cellules lors des mises en gaz et inertages, des **valeurs caractéristiques apparaissant de manière récurrente** sur toutes les mises en gaz / inertages ?

La première interrogation procède d'une volonté d'observer des séquences présentant, si ce n'est une égalité parfaite du point de vue des paramètres énoncés précédemment, du moins des similitudes fortes entre elles, afin de pouvoir ensuite donner du sens à la comparaison dans le temps des valeurs de tension à vide extraites à ces occasions.

La seconde interrogation pose, quant à elle, la question du choix de ces valeurs spécifiques et identiquement relevables sur toutes les mises en gaz / inertages que l'on peut faire.

La Figure IV-4 présente une illustration de cette problématique à travers une mise en gaz choisie parmi les 37 de notre base de données. Sur les graphes de gauche, on peut voir les tracés de la tension cellule équivalente du stack et de sa dérivée par rapport au temps (calculée numériquement), alors que

Développement d'indicateurs de dégradation pour le suivi de l'état de santé au cours du temps

sur le graphe de droite l'évolution des paramètres fluidiques tels que l'état des EV TOR et les valeurs des pressions et débits d'entrée H₂ et O₂ est exposée.

La dérivée de la tension à vide par rapport au temps $\frac{dOCV}{dt}(t)$ est également scrutée afin de faire apparaître d'éventuels points d'inflexion sur la courbe d'évolution de l'OCV avec le temps de manière plus claire.

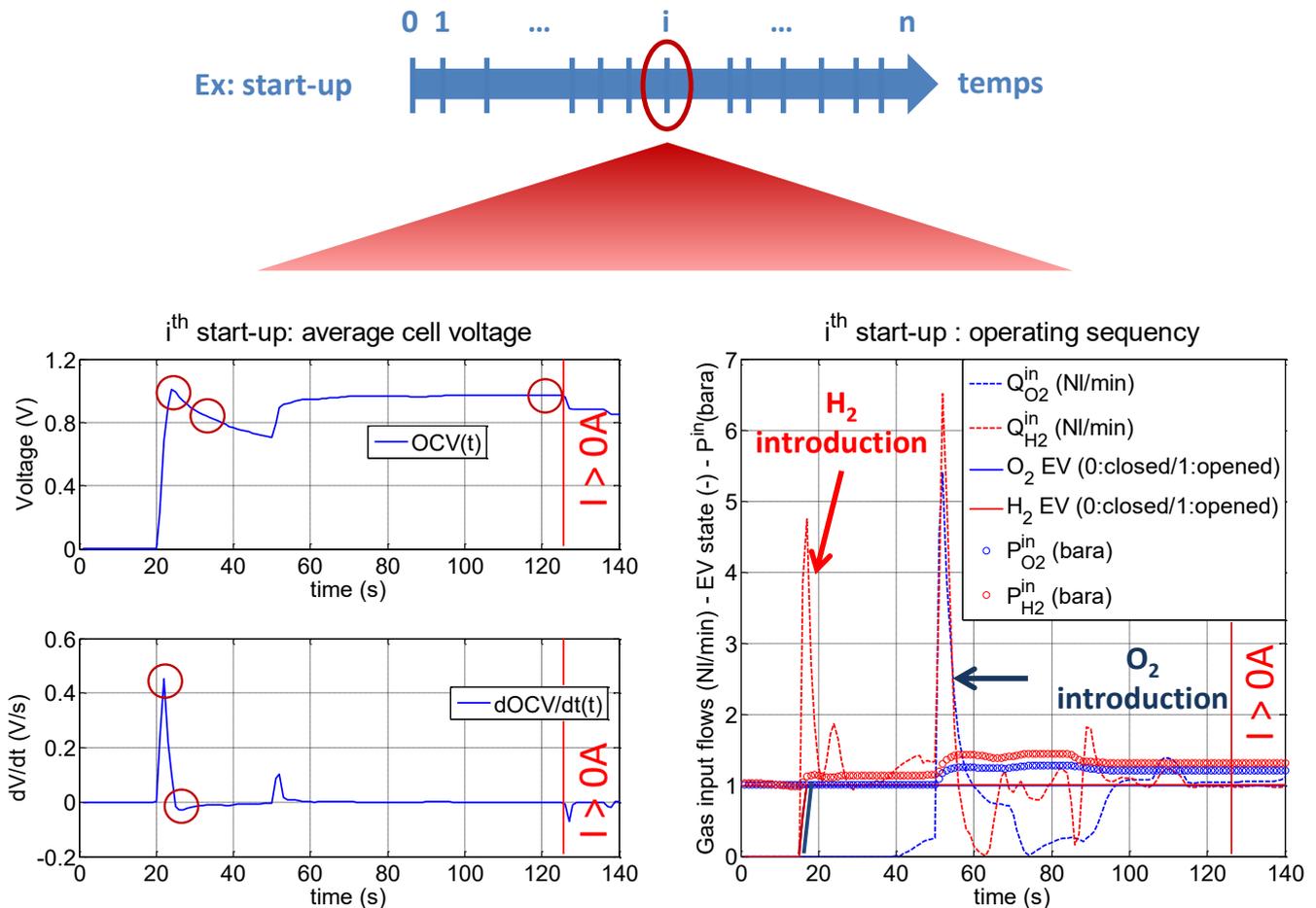


Figure IV-4 - Exemple d'une mise en gaz avec sur la droite un tracé des paramètres fluidiques en fonction du temps et sur la gauche des tracés de la tension cellule équivalente du stack (en haut) et de sa dérivée par rapport au temps (en bas)

Les cercles rouges placés sur les tracés d' $OCV(t)$ et de $\frac{dOCV}{dt}(t)$ donnent une idée de points que l'on pourrait relever, pour certains, de manière récurrente sur toutes les mises en gaz (le point correspondant à la valeur maximale de l'OCV par exemple est un point qui apparaît sur toutes les mises en gaz).

D'autres points entourés sur le suivi d' $OCV(t)$ et de $\frac{dOCV}{dt}(t)$ n'apparaissent en revanche que lorsque l'introduction des gaz actifs s'effectue d'une certaine manière (c'est le cas notamment du deuxième point entouré d'un cercle rouge sur le tracé d' $OCV(t)$ qui est mesuré suite à une diminution de la tension à vide n'apparaissant pas sur toutes les mises en gaz).

En outre, un élément de la séquence opératoire appliquée lors de cette mise en gaz (l'introduction de l'H₂ qui s'effectue avant celle de l'O₂) est mentionné sur le graphique et montre l'exemple d'un critère qui pourrait s'avérer discriminant au moment de classer les mises en gaz entre elles.

Etant donné le nombre élevé de facteurs susceptibles de changer à la fois du point de vue de la séquence opératoire appliquée et également en retour du point de vue des allures de tension à vide analysables d'une de ces phases transitoires à l'autre, on va maintenant détailler de manière schématique la méthodologie appliquée pour tenter de rechercher de manière générique des couplages entre l'évolution de certaines valeurs d'OCV, de $\frac{dOCV}{dt}$ voire de durées caractéristiques relevées sur chaque séquence et l'évolution de la mesure de référence pour l'évolution des fuites internes Q_f .

Comme les mesures de Q_f n'ont été effectuées que sur 32 des 37 phases de repos sous gaz inerte, on ne considère dans la suite que les 32 démarrages et arrêts correspondant chronologiquement à ces mesures (arrêt antérieur et démarrage postérieur).

IV.2.4. Sélection et filtrage des indicateurs potentiels

La méthodologie employée sera d'abord présentée de manière générique étape par étape avant de rentrer dans le détail concret de son application pour le cas de la campagne C1.

Comme nous cherchons des corrélations de manière rétroactive entre l'évolution de certains points au cours du temps et l'accroissement des fuites internes, les points dont on scrute l'évolution sont considérés comme des indicateurs **potentiels** des fuites internes, c'est-à-dire des points dont l'utilisation en tant qu'indicateur des fuites internes est potentielle.

Ces indicateurs potentiels seront notés I_i (I_1, I_2, I_3, \dots). Ils peuvent correspondre à des valeurs de tension, de dérivée de la tension avec le temps (cf. Figure IV-4) ou bien à des valeurs temporelles associées au dépassement d'une certaine valeur de tension (par exemple la durée nécessaire pour atteindre 0,6 V sur les inertages à partir du temps de l'ouverture de l'EV d'entrée N_2).

IV.2.4.1 Principe générique de la sélection et du filtrage des indicateurs potentiels à partir de données brutes sur les arrêts / démarrages d'une campagne

Le diagramme présenté Figure IV-5 détaille en quatre étapes la démarche déployée pour sélectionner des indicateurs potentiels des fuites internes à partir des données disponibles sur les mises en gaz et inertages de la campagne.

La **première étape (i)** correspond à l'étape de discrimination des arrêts/démarrages (A/D) entre eux. Autrement dit, on décide quels sont les A/D dont nous allons observer l'évolution au cours de la campagne. Cette étape consécutive à l'observation fine des séquences opératoires de mises en gaz et d'inertages consiste à définir un ou des critère(s) discriminant(s) (noté(s) * sur le diagramme) permettant de s'assurer, une fois la sélection effectuée, que l'on va comparer des formes de sollicitations/stimulations du stack assez proches entre elles (cf. question (1)).

Toute la subtilité de cette étape consiste en le choix d'un critère qui soit d'une part suffisamment peu contraignant pour que le nombre d'A/D le satisfaisant soit assez élevé (si deux A/D seulement respectent le critère, la démarche n'a plus de sens) et qui, d'autre part, permette de faire un tri pertinent du point de vue du type de séquence opératoire appliquée.

Note: bien que les prochains paragraphes donnent un caractère générique au(x) critère(s) discriminant(s) *, en vue notamment de servir de support pour reproduire cette méthodologie sur d'autres campagnes d'endurance, **un seul critère discriminant** sera finalement utilisé dans le cas de cette campagne, et uniquement lors des démarrages (introduction de l' H_2 avant l' O_2).

La **deuxième étape (ii)**, consécutive elle aussi à l'observation fine des allures des tensions à vide sur les A/D, consiste en la sélection de points singuliers (indicateurs potentiels) notés I_i pouvant être extraits sur les phases de mises en gaz et inertage de manière récurrente.

A l'issue de ces deux étapes, on a constitué un jeu de couples $I_i(t)$ ou $I_i(t^*)$ proposant un suivi de chaque indicateur potentiel au cours du temps : sur l'ensemble des A/D avec $I_i(t)$ ou bien sur une partie seulement des A/D sélectionnés durant l'étape (ii) avec $I_i(t^*)$.

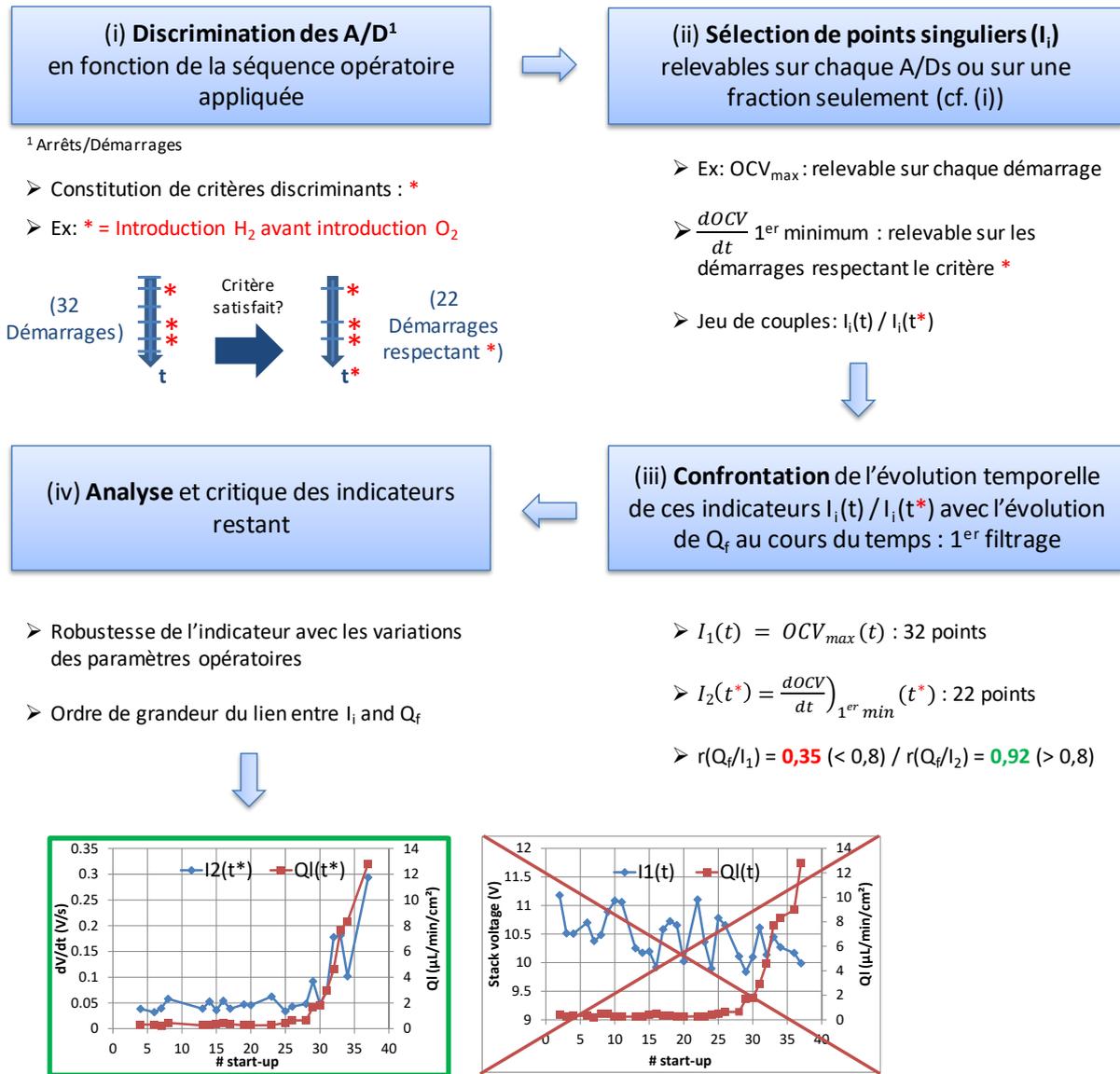


Figure IV-5 - Diagramme de sélection des couples $I_i(t)/I_i(t^*)$ comparés aux mesures de référence pour la dégradation de l'étanchéité interne à partir des données brutes des mises en gaz et inertages

Une fois ces deux étapes effectuées, on fait, durant la **troisième étape (iii)**, une première comparaison des indicateurs potentiels $I_i(t)$ et $I_i(t^*)$ avec les mesures de référence $Q_f(t/t^*)$ et on élimine les indicateurs potentiels présentant un couplage trop faible avec la mesure de référence pour ne garder que les plus intéressants.

L'évaluation du couplage entre les deux variables (I_i et Q_f) se fait à travers l'utilisation du coefficient de corrélation linéaire r : si la valeur de ce coefficient est **inférieure à 0,8**, on considère que le couplage apparent présenté par l'indicateur avec les mesures de référence Q_f est trop faible et on écarte

l'indicateur en question. L'utilisation de ce coefficient comme critère de sélection des indicateurs potentiels peut par ailleurs être sujette à discussion, notamment à cause du fait qu'il soit inapproprié pour détecter des formes de couplage non-linéaire entre deux variables. Néanmoins, dans la mesure où cette étape constitue seulement un premier tri dédié à éliminer les indicateurs potentiels présentant une allure chaotique avec le temps (et donc aucun couplage avec l'évolution des fuites internes), on considère son utilisation comme étant adaptée pour ce premier filtrage.

Un exemple est donné sur les deux graphes en bas de la Figure IV-5 où l'évolution de deux indicateurs potentiels $I_1(t)$ et $I_2(t^*)$ est superposée avec la mesure de Q_f . Dans le premier cas ($I_1(t)$ vs $Q_f(t)$), l'absence de couplage apparent est relevée par une valeur du coefficient de corrélation r de I_1 et Q_f égale à 0,35 (en valeur absolue), alors que dans le deuxième cas ($I_2(t^*)$ vs $Q_f(t^*)$), un couplage semble se dessiner avec une valeur de r de 0,92.

Les candidats restants après ce filtrage sont ensuite analysés et commentés dans un quatrième temps (**étape (iv)**), où des aspects tels que la robustesse avec la variation des conditions opératoires ou encore la sensibilité du lien entre Q_f et l'indicateur sont développés.

IV.2.4.2 Application aux arrêts / démarrages de la campagne C1

Cette méthodologie décrite précédemment est appliquée telle quelle aux mesures à vide des arrêts / démarrages de la campagne C1 :

- (i) Discrimination des A/D en fonction de la séquence opératoire appliquée :

Un critère discriminant est appliqué pour le filtrage des démarrages. Il concerne le décalage temporel séparant le front de débit entrant H_2 du front de débit entrant O_2 sur les mises en gaz. En effet, il est apparu que très souvent lors de l'ouverture des EV d'entrée H_2 et O_2 , les asservissements de débits et pressions ne présentaient pas la même dynamique et qu'il était très fréquent que, lors de la mise en gaz, le front de débit entrant H_2 précède l'arrivée de l' O_2 dans le stack (illustration Figure IV-6).

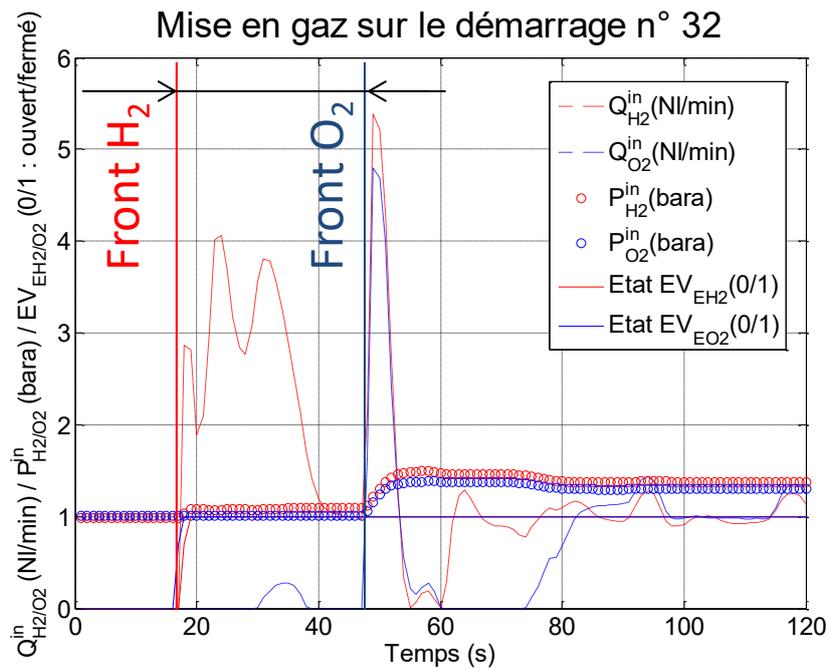


Figure IV-6 - Exemple de mise en gaz où le front de débit entrant H_2 précède celui de l' O_2

Développement d'indicateurs de dégradation pour le suivi de l'état de santé au cours du temps

Les temps séparant ces deux fronts sur la mise en gaz sont exposés Figure IV-7 (les valeurs négatives correspondent aux cas où l'O₂ est introduit avant l'H₂).

Outre le fait que ce cas soit récurrent (~ 73 % des mises en gaz de la campagne voient l'introduction de l'H₂ au moins 10 secondes avant celle de l'O₂), les tensions à vide à l'occasion de ces mises en gaz ont présenté une allure particulière assez intéressante et qui sera analysée par la suite au IV.3.1.1.

Le critère discriminant appliqué sur les démarrages est donc « **introduction H₂ au moins 10 s avant l'introduction O₂** », la valeur de 10 secondes étant introduite pour filtrer les mises en gaz quasi-simultanées où le délai entre l'introduction des deux gaz est juste de 2 ou 3 secondes.

Les démarrages satisfaisant ce critère et les indicateurs potentiels relevés à cette occasion seront annotés d'un * dans les paragraphes suivants.

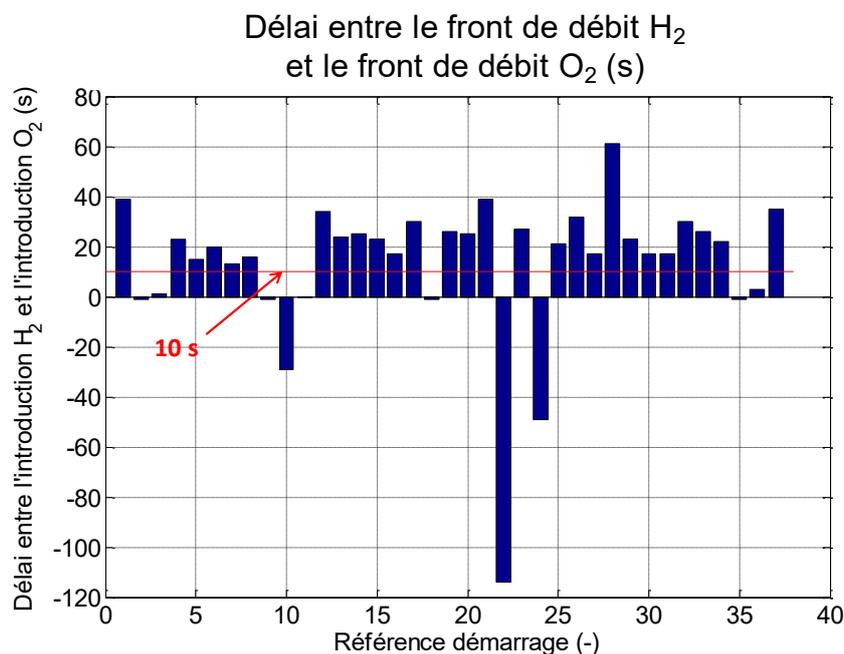


Figure IV-7 - Délais entre les temps d'introduction H₂ et O₂ (le délai présente une valeur négative si l'O₂ a été introduit avant l'H₂) sur les mises en gaz des 37 démarrages de la campagne C1

Aucun critère discriminant n'est en revanche appliqué sur les arrêts de la campagne. Les premières dizaines de secondes après le passage à l'OCV du stack sont globalement, sauf exception, identiques pour tous les arrêts (pressions d'entrée et températures proches des conditions de process).

Les séquences d'inertage qui succèdent à ce passage à l'OCV sont en revanche très différentes d'un arrêt sur l'autre (l'opérateur peut être amené à refermer et rouvrir l'EV TOR d'entrée N₂ plusieurs fois, ce qui engendre des allures assez différentes sur les tensions d'un inertage à l'autre). Pour ces deux raisons, aucun choix pertinent de critère discriminant ne nous est apparu pour filtrer les arrêts.

(ii) Sélection de points singuliers (indicateurs potentiels) relevables sur les A/D :

Plusieurs points singuliers, présents de manière récurrente sur tout ou une partie des A/D (démarrages respectant le critère *) sont sélectionnés :

- Sur tous les démarrages respectant le critère * (notés D*) : la valeur maximale prise par la tension à vide sur la mise en gaz notée (OCV_{max}^{D*}), la valeur de la tension à vide 10 secondes après le

maximum de tension (OCV_{10s}^{D*}) et la dernière valeur de tension stabilisée précédant la rampe de courant (OCV_{last}^{D*}). Des valeurs de la dérivée temporelle de la tension à vide sont également relevées : le maximum correspondant au point d'inflexion de la montée de la tension sur la mise en gaz ($\left(\frac{dOCV}{dt}\right)^{D*}_{max}$) et le premier minimum le suivant de quelques secondes ($\left(\frac{dOCV}{dt}\right)^{D*}_{1er\ min}$).

Une illustration de ces points est proposée sur les tracés de la tension cellule équivalente du stack et de sa dérivée par rapport au temps lors d'un démarrage Figure IV-8 (graphes de gauche).

- Sur tous les arrêts (A) : la valeur de tension se stabilisant quelques secondes après que le courant passe à 0 A ($OCV_{pré-inertage}^A$), la valeur du premier minimum de la dérivée de la tension après l'ouverture de l'EV TOR d'entrée N₂ ($\left(\frac{dOCV}{dt}\right)^A_{1er\ min}$) ainsi que les différents temps nécessaires pour que la tension à vide passe en dessous de 0,9 V ; 0,8 V et ainsi de suite jusqu'à 0,1 V après l'ouverture de l'EV N₂ (ces durées sont notés sous une seule appellation $\Delta t_{0,9,0,1V}^A$).

Les relevés de ces points sont présentés à titre illustratif sur la Figure IV-8 (graphes de droite) pour la tension cellule équivalente du stack et sa dérivée par rapport au temps (seul le temps $\Delta t_{0,6V}^A$ est par ailleurs noté sur le graphe de la tension pour des raisons de synthèse).

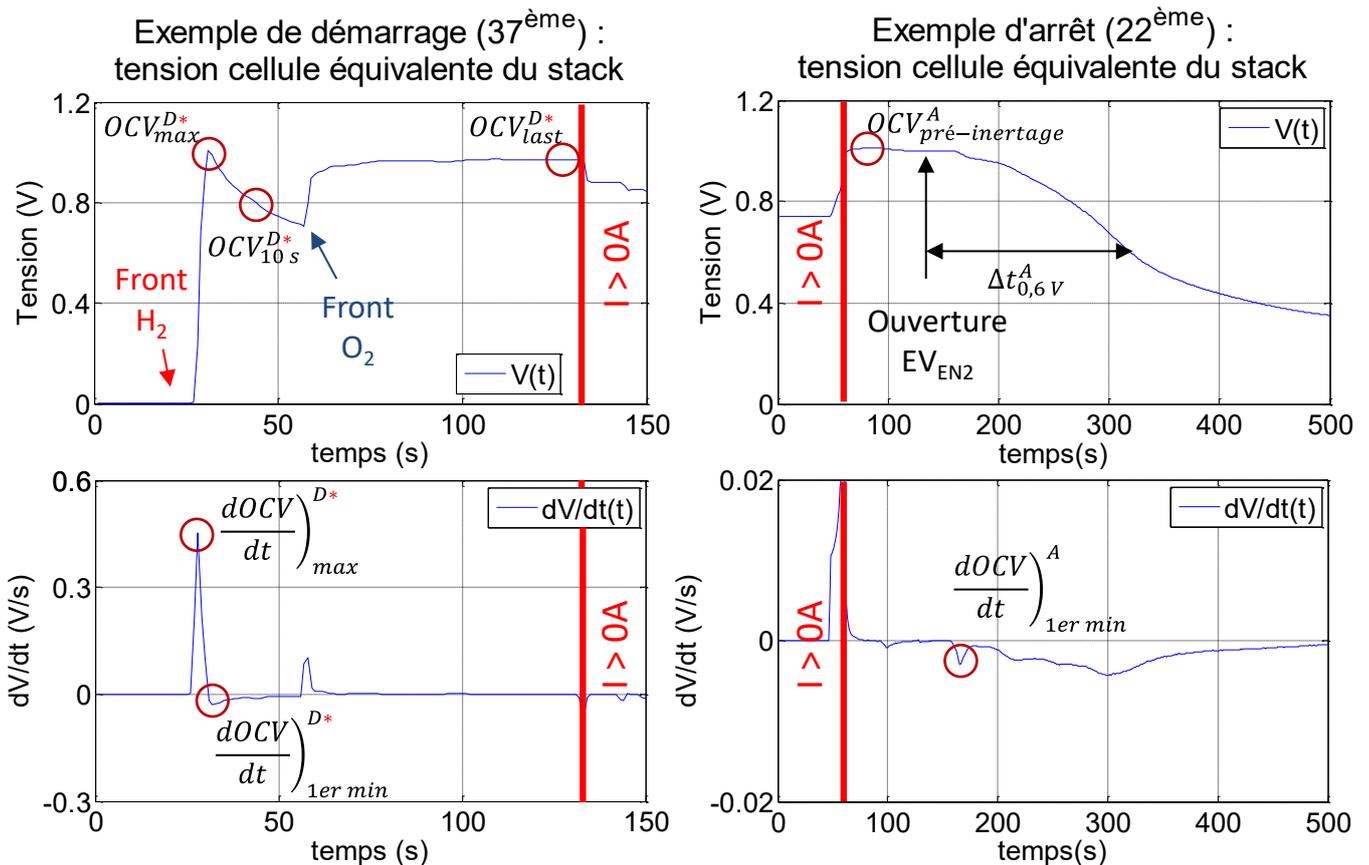


Figure IV-8 - Exemples de démarrage (sur les graphes de gauche) et d'arrêt (sur les graphes de droite) sur les tracés de tension et de dérivée temporelle de la tension desquels sont relevés les différents indicateurs potentiels

Les différents indicateurs potentiels décrits précédemment sont choisis sur la base de la récurrence de leurs apparitions sur les A/D mais également en raison de certains a priori sur un impact suspecté du crossover d'H₂ sur leurs valeurs : c'est bien parce qu'on pense qu'il est possible de voir un effet du

Développement d'indicateurs de dégradation pour le suivi de l'état de santé au cours du temps

crossover H_2 sur la vitesse de la décroissance de la tension à vide lors de l'inertage que l'on regarde les paramètres $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^A$ d'une part et $\Delta t_{0,9..0,1\ V}^A$ d'autre part.

(iii) Premier filtrage des indicateurs potentiels :

Chacun de ces indicateurs potentiels est scruté à l'échelle de la cellule moyenne équivalente du stack, des valeurs des 10 cellules du stack et sur l'écart-type de ces 10 valeurs (soit 12 déclinaisons de l'indicateur potentiel et donc $12 \times 7 = 84$ paramètres à comparer à la mesure de référence Q_f sans compter les temps d'inertage $\Delta t_{0,9..0,1\ V}^A$).

Pour chacune des déclinaisons de chaque indicateur potentiel, on évalue la valeur du coefficient de corrélation linéaire r avec la mesure de référence de l'accroissement des fuites internes Q_f et on opère la sélection suivante : si aucune des 12 déclinaisons n'a un coefficient de corrélation supérieur à 0,8 avec la mesure de référence Q_f l'indicateur est écarté.

A contrario, si au moins une de ses déclinaisons présente un r supérieur à 0,8, alors on garde l'indicateur potentiel pour les analyses postérieures.

Le Tableau IV-2 présente un récapitulatif des indicateurs potentiels testés sur les deux phases transitoires et, pour chacun d'entre eux, les valeurs maximales prises par le coefficient de corrélation r entre une des déclinaisons de l'indicateur potentiel et Q_f sont affichées entre parenthèses.

Grandeur scrutée sur la phase transitoire	Indicateurs potentiels I_i (valeur du coefficient de corrélation r)			
	Démarrages* (D*)			Arrêts (A)
$OCV(t)$	OCV_{max}^{D*} (0,54)	OCV_{last}^{D*} (0,56)	$OCV_{10\ s}^{D*}$ (0,89)	$OCV_{pré-inertage}^A$ (0,9)
$\frac{dOCV}{dt}(t)$	$\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{max}^{D*}$ (0,38)	$\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^{D*}$ (0,94)		$\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^A$ (0,4)
Δt_{OCV}	-			$\Delta t_{0,9..0,1\ V}^A$ (0,5)

Tableau IV-2 – Récapitulatif des indicateurs potentiels testés sur les deux phases transitoires (démarrage/arrêt) ; les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs absolues maximales prises par les coefficients de corrélation linéaire r avec Q_f

On précise ici que la sélection appliquée sur les indicateurs potentiels des fuites internes du stack ne présume en rien, pour les candidats ayant montré une corrélation apparente faible avec la mesure de référence Q_f , de la capacité de ces indicateurs potentiels à constituer sur d'autres campagnes d'essais ou bien dans un autre cadre opératoire un indicateur pertinent pour l'estimation des fuites internes.

Trois indicateurs potentiels se dégagent des autres sur le tableau avec des valeurs de coefficients de corrélation proches de 0,9 : le premier minimum de la dérivée temporelle de l'OCV $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^{D*}$, la tension à vide 10 secondes après le premier maximum de tension ($OCV_{10\ s}^{D*}$) sur les mises en gaz respectant le critère * et la tension à vide mesurée avant le déclenchement de l'inertage sur les arrêts ($OCV_{pré-inertage}^A$).

(iv) Analyse et commentaire des indicateurs potentiels restant :

La partie IV.3 est finalement dédiée à la phase d'analyse et de commentaires de ces indicateurs potentiels résultant de la méthodologie de traitement des mesures à vide appliquée a posteriori à la campagne C1 lors des étapes précédentes ((i), (ii) et (iii)).

IV.3. Etude de deux indicateurs potentiels extraits sur les phases de mise en gaz ($dOCV/dt$)_{1er min}) et d'arrêt ($OCV_{pré-inertage}$) du stack

Pour des raisons de synthèse et de similitude entre les évolutions de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^{D*}$ et de $OCV_{10\ s}^{D*}$ avec le temps, seul le premier des deux indicateurs potentiels est scruté en détail, bien que le deuxième soit amené à être également mentionné dans les commentaires.

IV.3.1. Analyse d'un indicateur potentiel sur les mises en gaz ($dOCV/dt$)_{1er min})

Avant de se pencher sur l'analyse de l'évolution de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ avec le temps et de la qualité de son couplage avec les mesures de Q_i , on va s'intéresser de manière plus précise aux phases de mises en gaz satisfaisant le critère *, à savoir un balayage H_2 effectué au moins 10 s avant le balayage O_2 .

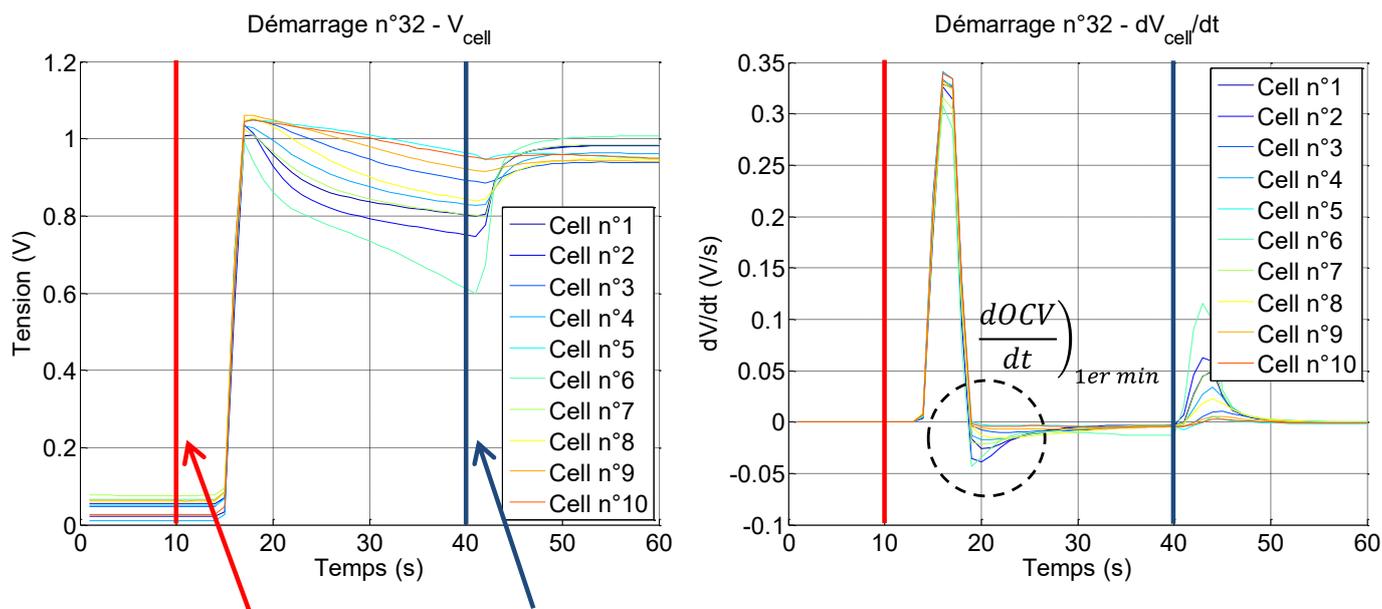
IV.3.1.1 Occurrences du phénomène d'autodécharge des cellules du stack lors des phases de mises en gaz avec une introduction décalée de l' H_2 et de l' O_2

Lors de 27 des 37 démarrages de la campagne (cf. Figure IV-7), le balayage du compartiment anodique du stack avec de l' H_2 lors des mises en gaz a été effectué avant celui du compartiment cathodique avec de l' O_2 avec un délai entre les deux pouvant atteindre plus de 60 secondes. On rappelle ici que ce type de mises en gaz n'était en aucun cas provoqué de manière intentionnelle, mais résultait d'un effet fluide propre aux dynamiques des systèmes de contrôle des débits et pressions d'entrée H_2 et O_2 du banc sur lequel se déroulait la campagne.

A l'occasion de certaines des mises en gaz (surtout en fin de campagne) présentant cette particularité, un phénomène d'autodécharge a été constaté de manière récurrente sur les tensions à vide du stack et de ses cellules. De manière plus spécifique, c'est durant le laps de temps séparant l'introduction H_2 de l'introduction O_2 que l'on a observé un effondrement des tensions consécutivement à une première montée de la tension des cellules.

La Figure IV-9 présente un exemple de cet effondrement des tensions des cellules du stack (graphe de gauche) au cours d'une de ces mises en gaz (démarrage n°32) à titre illustratif. Les dérivées des tensions des cellules du stack sont également présentées sur le graphe de droite où les repères temporels correspondant aux débuts des fronts de débit entrants H_2 et O_2 sont représentés respectivement par des lignes rouges et bleues verticales.

Antérieurement à l'introduction des deux gaz, les tensions du stack et de ses cellules sont logiquement proches de 0 V à cause de l'absence de l' H_2 à l'anode amenant la différence de potentiel entre les deux électrodes. Une fois introduit, et à cause de l' O_2 présent côté cathodique, la tension se met en place sur les 10 cellules : la dérivée temporelle des tensions à vide présente un premier maximum correspondant au point d'inflexion de la montée en tension des cellules du stack aux alentours de 0,5 V et les tensions à vide atteignent leur premier maximum peu après (aux alentours de 1 V).



Introduction H₂ Introduction O₂

Figure IV-9 - Allure des tensions à vide des cellules du stack (graphe de gauche) et de leurs dérivées temporelles respectives (graphe de droite) lors de la mise en gaz du démarrage n°32 ($Q_f = 4,6 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$)

Dans un deuxième temps les tensions des cellules commencent alors à s'effondrer, d'abord assez rapidement avec une première inflexion correspondant au premier minimum de la dérivée temporelle des tensions, puis plus lentement dans un deuxième temps.

La juxtaposition des 10 tensions des cellules du stack fait par ailleurs apparaître une certaine disparité entre les vitesses de décroissance des tensions (les tensions des cellules n°2 et n°6 semblent en particulier chuter plus rapidement que les autres). Une fois l'arrivée du flux entrant d'O₂, les tensions des 10 cellules cessent de dériver et remontent vers des valeurs plus classiquement mesurées à l'OCV.

Ce type de phénomène, que l'on peut qualifier d'autodécharge puisque qu'aucune charge extérieure n'est connectée au stack et n'impose ou ne provoque la chute de la tension, de même qu'aucun flux de gaz côté cathodique ne vient balayer les molécules d'O₂ maintenant le potentiel, ne commence à apparaître qu'à partir du démarrage n°29 soit à peu près lors de l'apparition des premières fuites dans le stack (Q_f passe de 0,7 à 1,6 $\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$).

A ce stade, de fortes suspicions sur la cause principale du phénomène d'autodécharge constaté lors de ces mises en gaz commencent à se porter sur les fuites internes et le crossover d'H₂ vers l'O₂.

Le passage d'H₂ vers le compartiment cathodique par crossover au travers des membranes, alors que le compartiment O₂ n'est pas encore balayé, semble en effet provoquer l'autodécharge des cellules du stack et la chute de leurs tensions via plusieurs mécanismes qui seront discutés par la suite, et ce de manière logiquement proportionnelle au niveau de la fuite interne de chacune des cellules.

L'ordre des effondrements des tensions des cellules du stack semble plaider dans ce sens et suivre de manière assez proche l'ordre des niveaux de crossover mesurés en fin de vie au laboratoire Laplace par voltammétrie cyclique (cf. Figure IV-3) : les cellules n° 6, 2, 7, 4 et 1 voient ainsi leurs tensions chuter le plus rapidement sur la mise en gaz du démarrage n°32 alors que ce sont précisément les cellules dont le crossover sera le plus élevé en fin de vie.

Une séquence d'autodécharge plus complète est présentée Figure IV-10 avec la mise en gaz du démarrage n°37.

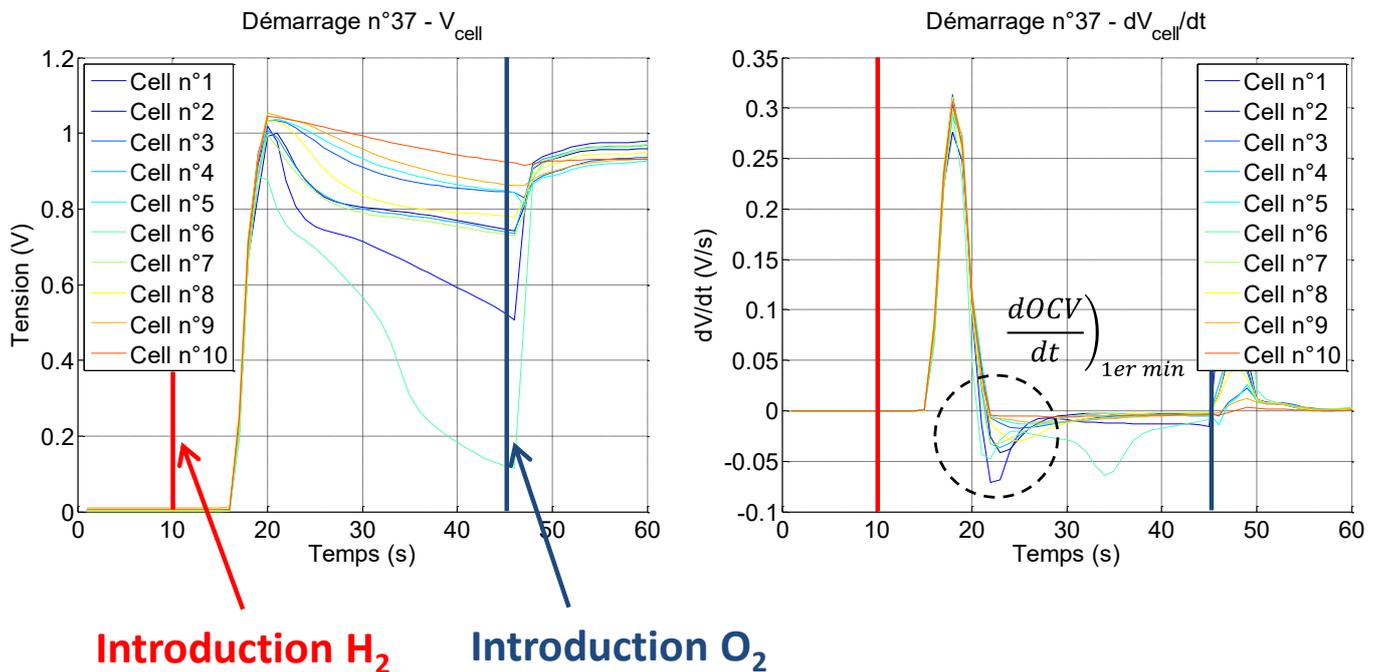


Figure IV-10 - Allure des tensions à vide des cellules du stack (graphe de gauche) et de leurs dérivées temporelles respectives (graphe de droite) lors de la mise en gaz du démarrage n°37 ($Q_f = 12,8 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$)

De manière plus flagrante, alors que la fuite interne globale du stack a quasi triplé entre les deux dates (entre les mises en gaz du démarrage n°32 – Figure IV-9 – et celle-ci, la valeur de Q_f est passée de 4,6 à $12,8 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$), les vitesses d'autodécharge des tensions de certaines cellules du stack semblent bien plus grandes que dans le cas de la mise en gaz du démarrage n°32.

La cellule n°6 qui sera la cellule diagnostiquée comme étant la plus fuyarde en fin de vie (cf. Figure IV-3) se démarque encore plus des autres, allant jusqu'à atteindre une valeur de tension de 0,12 V avant le balayage O_2 du compartiment cathodique. Cette autodécharge plus complète de la cellule n°6 fait d'ailleurs apparaître de manière intéressante un deuxième point d'inflexion sur la chute de la tension aux alentours de 0,4 V qui est visible également sur le deuxième minimum de la dérivée temporelle de la tension sur le graphe de droite (à $t = 34$ s).

La première inflexion de la tension de la cellule n°6 après la montée de la tension (celle associée au premier minimum de la dérivée temporelle) semble par ailleurs avoir été limitée par la valeur de la tension maximale apparaissant juste après l'introduction de l' H_2 qui est moins élevée que celle des autres cellules ($\sim 0,9$ V contre 1 V pour les autres cellules du stack).

Ces différentes inflexions sur l'effondrement de la tension à vide semblent souligner la présence de plusieurs phénomènes liés à l'autodécharge par crossover H_2 des différentes cellules.

A défaut de leur donner une explication pour le moment et de les associer à un phénomène en particulier (ce qui sera discuté dans le chapitre V), on appellera par la suite la première inflexion sur l'effondrement de la tension à vide mentionnée auparavant « 1^{ère} décharge » et la deuxième inflexion « décharge principale ». A ce stade, les deux décharges paraissent en tous cas présenter un lien direct avec le niveau de crossover des cellules.

En outre, dans l'optique de la recherche d'indicateurs potentiels des fuites internes développée précédemment, la première décharge semble particulièrement intéressante dans la mesure où elle se produit relativement rapidement après le premier maximum de tension sur l'introduction de l' H_2 et qu'elle apparaît systématiquement sur toutes les mises en gaz de ce type (alors qu'il faut attendre plus longtemps pour voir la deuxième décharge).

Le choix du paramètre $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ en tant qu'indicateur potentiel de l'accroissement des fuites internes apparaît dès lors de manière un peu plus claire étant donné qu'il est un paramètre directement associable à la vitesse de la 1^{ère} décharge et donc par extension au niveau de crossover.

La Figure IV-11 présente l'évolution des valeurs absolues de ce paramètre entre les démarrages n°32 et n°37 (valeurs entourées Figure IV-9 et Figure IV-10).

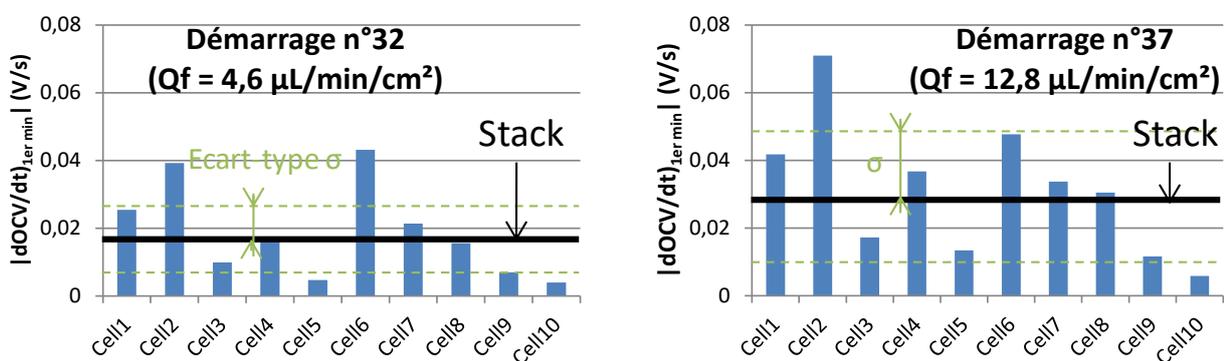


Figure IV-11 - Valeurs absolues du premier minimum de la dérivée de la tension lors des séquences d'autodécharge sur les démarrages n°32 et n°37 pour les 10 cellules du stack, la valeur cellule équivalente du stack et l'écart-type

Les valeurs de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ semblent bien transcrire les changements de vitesse d'autodécharge entrevues entre les démarrages n° 32 et n°37 notamment à travers l'évolution individuelle du paramètre pour les différentes cellules (excepté pour la cellule n°6 où, comme évoqué précédemment, la première décharge semble avoir été limitée par le maximum de tension sur l'introduction H_2 plus faible que celui des autres cellules).

De manière intéressante, l'écart-type estimant la dispersion des 10 valeurs de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ sur chaque relevé, présente également une augmentation notable entre les deux temps, ce qui paraît cohérent avec une augmentation du niveau global des fuites internes du stack puisqu'on sait que la dégradation de l'étanchéité interne se fait rarement de manière homogène dans un stack et que par conséquent l'amplitude de la fuite va souvent de pair avec sa dispersion à l'intérieur du stack (cf. Figure II-10).

La valeur cellule équivalente de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ pour le stack correspond au premier minimum de la dérivée temporelle de la tension du stack divisée par le nombre de cellules. Elle sera notée $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^{Stack}$ dans les paragraphes suivants. Bien qu'intuitivement on puisse penser que ce paramètre soit lié de manière moins forte à l'augmentation des fuites internes puisqu'il représente une sorte de moyenne des contributions des 10 cellules et que de ce fait il masque l'information liée à l'augmentation du paramètre pour des cellules isolées, on peut voir sa valeur augmenter de manière notable entre les deux temps (passage de 17 à 26 mV/s en valeur absolue).

Outre $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$, l'OCV mesuré 10 s après le maximum de tension ($OCV_{10\ s}$) peut également transcrire de manière assez fidèle l'augmentation des vitesses d'autodécharge : comme la vitesse d'autodécharge évolue avec l'amplitude des fuites internes, la tension à vide scrutée après un temps constant à partir d'un repère fixe (le maximum de la tension à vide mesuré juste après l'introduction de l' H_2 dans ce cas) diminuera à mesure que la vitesse d'autodécharge augmentera.

L'avantage de relevés simples de tension (et par extension de l'indicateur potentiel $OCV_{10\ s}$) par rapport à des relevés de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ est de ne pas avoir de calcul de dérivée à faire et de se contenter d'utiliser les mesures de tension directement disponibles.

Cependant, comme des deux points singuliers $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ est celui ayant présenté les couplages les plus forts avec les mesures de référence de la fuite interne globale du stack (Q_f), on va maintenant se pencher sur l'analyse de son évolution le long de la campagne à travers les mesures du stack (valeur cellule équivalente), de ses 10 cellules, et de leur écart-type σ_{cell} .

En complément, l'évolution de $OCV_{10\ s}$ est par ailleurs présentée dans l'Annexe E.

IV.3.1.2 Comparaison des évolutions de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et de Q_f avec le temps

La Figure IV-12 présente les évolutions respectives des valeurs absolues de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ (graphe de gauche) ainsi que les évolutions de l'écart-type des valeurs prises par les 10 cellules et de la valeur cellule équivalente pour le stack (graphe de droite) au cours du temps. Les valeurs de Q_f sont également superposées sur les deux graphes.

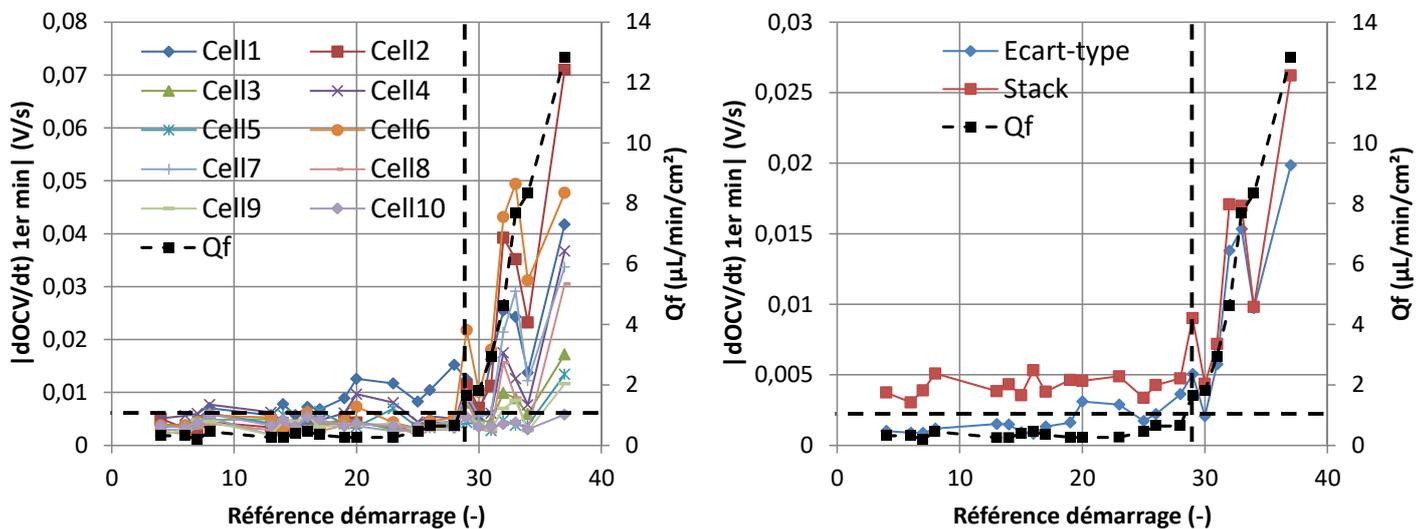


Figure IV-12 - Evolutions de $\left|\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ superposées avec les mesures de Q_f pour les 10 cellules du stack (graphe de gauche) ainsi que pour la valeur cellule équivalente du stack et l'écart-type entre les 10 cellules (graphe de droite)

Les allures des différentes courbes de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ font bien ressortir à l'échelle de la campagne et de l'ensemble des démarrages le couplage avec l'évolution de la mesure de référence Q_f au cours du temps. Ce couplage apparaît en particulier sur certaines cellules (n° 6, 2, 1, 4 et 7 surtout, soit celles qui sont logiquement les plus fuyardes en fin de vie) ainsi que sur les valeurs cellule équivalente du stack et de l'écart-type.

De manière plus spécifique, la valeur cellule équivalente du stack (courbe rouge sur le graphe de droite) présente un couplage fort avec Q_f (le coefficient de corrélation linéaire entre les deux variables est de 0,94).

Ce constat présente un certain intérêt dans la mesure où la tension du stack est un paramètre qui est en général accessible sur un système réel alors qu'un suivi de toutes les tensions des cellules d'un stack semble moins garanti car il demande une instrumentation plus importante. Dans une optique d'estimation de la fuite globale du stack, ce résultat est également très encourageant puisqu'il montre une sensibilité directe à l'échelle du stack de l'indicateur potentiel avec la mesure de référence d'estimation des fuites internes.

Les lignes horizontales et verticales avec les tirets noirs marquent sur chacun des graphiques la limite de $1 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ sous laquelle la mesure de Q_f est négligeable pour la ligne horizontale et le démarrage à partir duquel les fuites commencent à émerger (démarrage n°29) pour la ligne verticale.

Ces deux lignes font ressortir de manière assez nette la stabilité des valeurs de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ quand la fuite interne globale du stack est négligeable, par opposition avec l'amplitude prise par leurs variations après l'apparition des premières fuites entre les démarrages n°29 et 37.

Cette stabilité dénote une certaine reproductibilité du test sur tous les démarrages où le stack est sain, alors que dès l'arrivée des premières fuites le comportement de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ change dans des proportions importantes.

Afin d'illustrer ce point de manière plus quantitative, le Tableau IV-3 présente les valeurs du rapport entre l'amplitude des variations de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ sur la période où la mesure de Q_f est inférieure à $1 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ d'une part et l'amplitude des variations de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ sur l'ensemble de la campagne d'autre part.

Ce rapport permet de donner une idée de la stabilité des valeurs de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ quand le stack est sain et non fuyard en mettant en regard la sensibilité de l'indicateur aux sollicitations indépendantes du crossover (sur les 28 premiers démarrages où les fuites internes sont négligeables) avec l'ordre de grandeur de variation de l'indicateur avec les fuites internes sur l'ensemble de la campagne.

Dans la perspective d'utiliser cet indicateur potentiel pour détecter l'apparition ou le développement des fuites internes, ce rapport nous permet d'évaluer la fiabilité de l'information donnée si l'on constate une variation de l'indicateur potentiel au cours du temps. En effet, plus la valeur de ce rapport est faible, plus la possibilité de mésinterpréter une variation de l'indicateur potentiel au cours de la vie de la PàC diminue également : l'amplitude des variations quand la fuite est négligeable est trop faible pour que lesdites variations soient mal interprétées.

A contrario, si la valeur de ce rapport est importante, cela implique qu'une variation de l'indicateur potentiel durant la période où le stack est non fuyard pourrait être mal interprétée et amener certaines « fausses alertes » sur l'état réel des fuites internes.

Dans le cas des cellules n'ayant pas ou peu vu leurs fuites internes s'agrandir durant la campagne ($J_n @EOL < 3 \text{ mA}/\text{cm}^2$; cf. Figure IV-3), l'information donnée par ce terme apparaît peu instructive étant donné que pour ces cellules, aucun couplage n'a été observé entre $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et Q_f (il est logique

que, pour les cellules n'ayant pas vu leurs fuites internes s'accroître durant la campagne, l'indicateur potentiel ne montre pas de couplage avec l'évolution des fuites internes globales du stack).

En revanche, on peut observer pour les cellules dont le crossover a augmenté de manière notable durant la campagne ($J_n @EOL > 3 \text{ mA/cm}^2$; cf. Figure IV-3) des valeurs intéressantes entre 3 % et 14 % traduisant cette stabilité de l'indicateur potentiel quand la fuite interne est négligeable.

Le même constat peut être fait sur les valeurs associées au stack et à l'écart-type entre les 10 cellules avec respectivement des valeurs de 10% et de 14 %.

	Cellules n° 1, 3, 5, 8, 9, 10	Cellules n° 6, 2, 7, 4	Ecart-type (10 cellules)	Stack
J_n ou $Q_f @EOL$	< 3 mA/cm ²	> 3 mA/cm ²	-	10,5 μL/min/cm ² (relevé après l'arrêt n°37)
Amplitude de la variation quand Q_f est négligeable (< 1 μL/min/cm ²) / Amplitude de la variation totale durant la campagne	De 14 à 90 % (Cell n°8 et Cell n°10)	De 3 à 16 % (Cell n° 2 et Cell n°4)	14 %	10 %

Tableau IV-3- Rapport de l'amplitude des variations de $(dOCV/dt)_{1er\ min}$ quand la fuite interne globale est négligeable ($Q_f < 1\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$) sur l'amplitude des variations globale durant la campagne

Sachant par ailleurs que des paramètres tels que le contrôle des débit et pression d'H₂ entrant lors de la mise en gaz, l'humidité relative et l'état hydrique du stack et la température n'étaient pas équivalents d'une mise en gaz sur l'autre et présentaient une certaine variabilité, on peut considérer ce comportement comme étant assez remarquable.

Ces premiers constats plutôt positifs sur les performances de notre indicateur potentiel (corrélation avec le niveau de la fuite globale et robustesse avec la variation des paramètres opératoires quand la fuite interne est faible) peuvent néanmoins être nuancés par les variations « en dent de scie » affichées lors de l'apparition des fuites. Les valeurs de $(\frac{dOCV}{dt})_{1er\ min}$ à l'échelle du stack, de l'écart-type des 10 cellules et des cellules fuyardes en fin de vie présentent en effet des variations non négligeables entre les démarrages 29 et 37 avec des diminutions de la valeur du paramètre sur les démarrages n° 30, 31 et 34.

Cette différence de stabilité des valeurs de $(\frac{dOCV}{dt})_{1er\ min}$ entre les périodes où les fuites internes sont négligeables et celles où elles s'accroissent peut trouver un début d'explication dans la sensibilité des fuites internes aux variations opératoires mentionnées auparavant.

Quand la fuite interne est négligeable, sa variation en fonction des paramètres de la séquence opératoire appliquée lors de la mise en gaz est quasi-invisible du fait de son faible niveau. En retour, aucun impact de ces faibles variations n'est visible sur la vitesse de l'autodécharge et à travers elle sur les valeurs de $(\frac{dOCV}{dt})_{1er\ min}$, ce qui est par ailleurs cohérent avec la stabilité des mesures observée entre les démarrages n° 1 et n° 29.

En revanche, lorsque les premières fuites apparaissent, probablement via la formation de pinholes et de cracks au niveau des zones favorisant le cyclage mécanique des membranes, leur dépendance aux sollicitations opératoires externes lors de la mise en gaz telles que l'allure du débit entrant H₂, l'état hydrique des membranes ou bien la température est d'autant plus forte que le niveau desdites fuites est élevé. Conséquemment, la vitesse d'autodécharge devient alors plus sensible aux paramètres opératoires de la mise en gaz et avec elle la valeur de notre indicateur.

Parmi les paramètres de la séquence opératoire variant de manière assez importante d'une mise en gaz à l'autre, il en est deux cruciaux susceptibles d'impacter le niveau des fuites internes de manière non négligeable : le volume d'H₂ passant à travers le compartiment anodique entre le front de débit entrant H₂ initiant la mise en gaz et l'introduction de l'O₂ (calculé à partir de la mesure de débit entrant H₂) d'une part et la valeur maximale prise par le débit entrant H₂ sur ce front d'autre part (cf. Figure IV-6).

En effet, on peut penser que plus les quantités d'H₂ passant dans le compartiment anodique avant l'introduction de l'O₂ seront importantes, plus la quantité d'H₂ susceptible de passer par crossover (et donc le niveau de la fuite interne) sera élevée. De même, on peut supposer que plus le front de débit entrant H₂ sera élevé, plus les flux d'H₂ passant par crossover à travers les membranes s'en retrouveront augmentés.

La Figure IV-13 montre l'évolution de ces deux paramètres (graphe de gauche) accolée à celle des valeurs absolues de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^{Stack}$ et de l'écart-type des valeurs de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ pour les 10 cellules (graphe de droite).

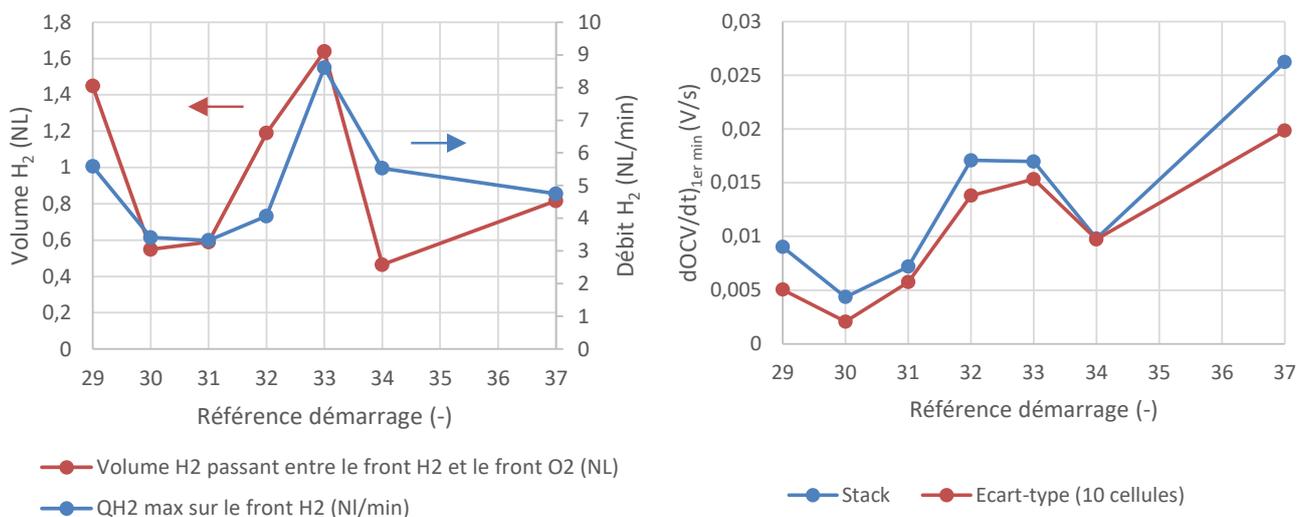


Figure IV-13 - Evolution du volume d'H₂ passant dans le compartiment cathodique entre l'introduction H₂ et l'introduction O₂ ainsi que du débit H₂ entrant maximal sur le front H₂ lors de la mise en gaz (graphe de gauche) ; valeurs de $\left|\frac{dOCV}{dt}\right|_{1er\ min}$ pour le stack et l'écart-type des 10 cellules (graphe de droite)

La confrontation des deux graphes met en évidence une certaine similitude entre les changements du volume d'H₂ passant entre le front H₂ et le front O₂ (courbe rouge sur le graphe de gauche) et l'évolution de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^{Stack}$ (courbe bleue sur le graphe de droite) : prises entre deux points successifs, les variations des deux paramètres vont quasiment toujours dans le même sens (excepté entre les démarrages 32 et 33 où la valeur de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}^{Stack}$ stagne alors que le volume H₂ étant passé entre les balayages H₂ et O₂ lors des mises en gaz a augmenté entre les deux dates). Les mêmes

constats peuvent être faits pour les variations de l'écart-type des 10 cellules (signe des variations cohérent avec celui des variations du volume d'H₂ passant durant la mise en gaz).

L'influence du maximum du débit entrant H₂ sur les paramètres du graphe de droite est en revanche plus délicate à mettre en évidence.

Une étude plus fine, mais probablement très complexe, de la dynamique fluide de la mise en gaz dans le compartiment anodique pourrait amener une compréhension plus avancée des interactions liant le débit entrant H₂ et sa répartition dans le stack avec le niveau des fuites internes. Ceci étant, la confrontation de ces éléments permet de donner un début d'explication aux variations de l'indicateur potentiel constatées sur les dernières mises en gaz de la campagne.

Après s'être intéressé aux couplages entre les variations de notre indicateur et la mesure de référence de Q_f le long de la campagne, on va maintenant regarder si, sur les deux dernières mises en gaz avec une introduction décalée de l'H₂ et de l'O₂, une corrélation apparaît entre les mesures de l'indicateur et les mesures de densité de courant de crossover évaluées au laboratoire Laplace en fin de vie.

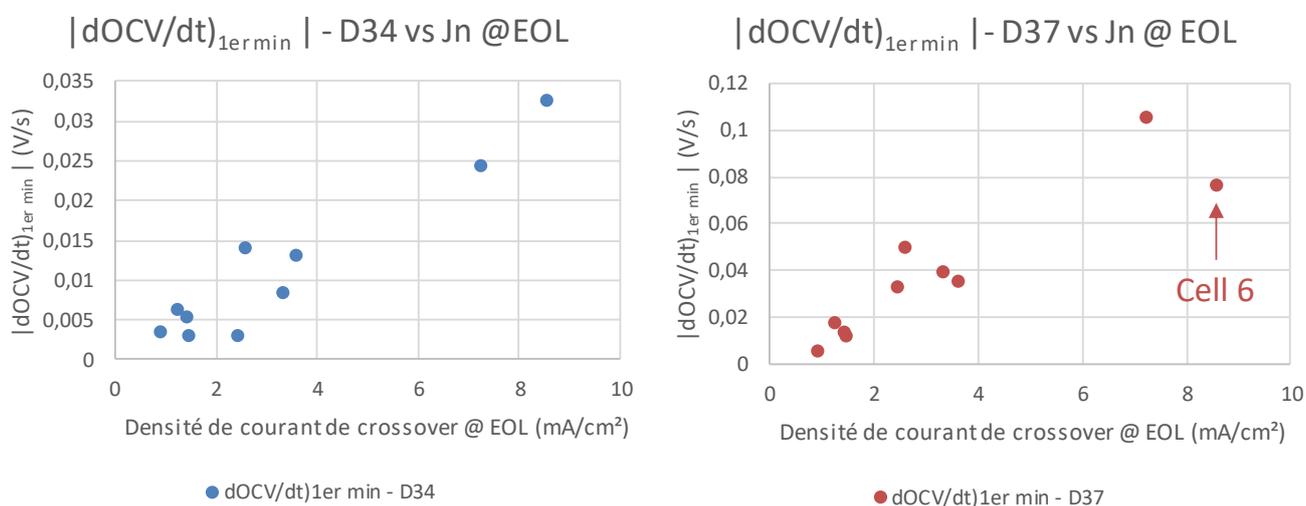


Figure IV-14 – Confrontation des valeurs de $|dOCV/dt|_{1er\ min}$ sur les démarrages n°34 (à gauche) et n°37 (à droite) pour les 10 cellules avec leurs densités de courant de crossover J_n mesurées en fin de vie

La Figure IV-14 présente directement dans le plan « Indicateur potentiel / Mesure de référence » la confrontation de ces deux grandeurs. La rigueur de cette comparaison est discutable surtout en ce qui concerne le démarrage n° 34 (graphe de gauche) puisque les temps comparés en abscisse et en ordonnée ne sont pas les mêmes et avec eux les niveaux des fuites internes dans le stack ($Q_f = 8,33 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ au démarrage n°34 contre $12,8 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ au démarrage n°37 proche de la fin de vie). Néanmoins, à ce stade de la campagne (démarrage n°34), on peut faire l'hypothèse qu'en termes de répartition des fuites à l'intérieur des cellules du stack on est assez proches de la répartition finale mesurée en fin de vie même si, du point de vue de l'amplitude globale des fuites internes, la différence est encore assez notable.

Cette comparaison a le mérite de faire ressortir un couplage entre les deux paramètres visibles sur les deux démarrages considérés avec une proportionnalité apparente assez intéressante entre les deux grandeurs. On peut noter, dans le cas du démarrage n° 37 (graphe de droite), une valeur de la cellule n°6 inférieure à celle attendue compte tenu de son niveau de crossover supérieur aux autres et qui est d'ailleurs discutée dans le commentaire de la Figure IV-10.

Dans ce cas, l'ampleur de la fuite interne de la cellule n°6 semble avoir limité la montée de la tension sur la mise en gaz H₂ de telle sorte que la première inflexion de l'autodécharge s'en est retrouvée amoindrie : on est peut-être en présence d'un des cas limitants de la méthode pour évaluer une fuite trop importante d'une des cellules.

Au final, la comparaison des évolutions de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et de Q_f au cours du temps ainsi que les confrontations des valeurs prises pour les 10 cellules avec les densités de courant de crossover en fin de vie, ont fait apparaître des couplages très prometteurs qui seront l'objet d'une campagne complémentaire synthétisée dans la partie IV.4.

Après avoir observé et analysé un des indicateurs potentiels pouvant être relevé lors des phases de mises en gaz, on va maintenant se pencher de manière plus succincte sur les potentialités apportées par le suivi des mesures d'OCV précédant chaque inertage sur les arrêts.

IV.3.2. Analyse d'un indicateur potentiel sur les arrêts ($OCV_{pré-inertage}$)

Comme indiqué dans les parties précédentes (point (ii) du IV.2.4.2 plus précisément), le relevé de $OCV_{pré-inertage}$ s'est effectué quelques secondes de stabilisation suivant le passage du courant de sa valeur nominale de la campagne à 0 A.

Chaque relevé s'apparente de fait à une simple mesure d'OCV après une période de cyclage sous courant continu et dans les conditions de process de la campagne (50 °C ; 1,2 bara). De ce fait, on peut penser que les conditions hydriques dans lesquelles ces mesures sont faites sont relativement proches.

Un couplage apparent est apparu entre cette valeur et la mesure de référence Q_f (coefficients de corrélation linéaire supérieurs à 0,8) sur certaines des cellules du stack (n°6, 2, 7, 4 et 8) ainsi que sur la valeur cellule équivalente du stack (moyenne des relevés des 10 cellules).

La Figure IV-15 présente l'évolution des mesures d' $OCV_{pré-inertage}$ pour les 10 cellules et pour le stack (valeur équivalente) ainsi que les relevés de Q_f concomitants. A noter que l'axe des abscisses correspond aux références des arrêts et non plus des démarrages (la mesure de Q_f correspondant aux relevés d'indicateurs du démarrage n° 29 par exemple est ici associée aux relevés de l'arrêt n° 28).

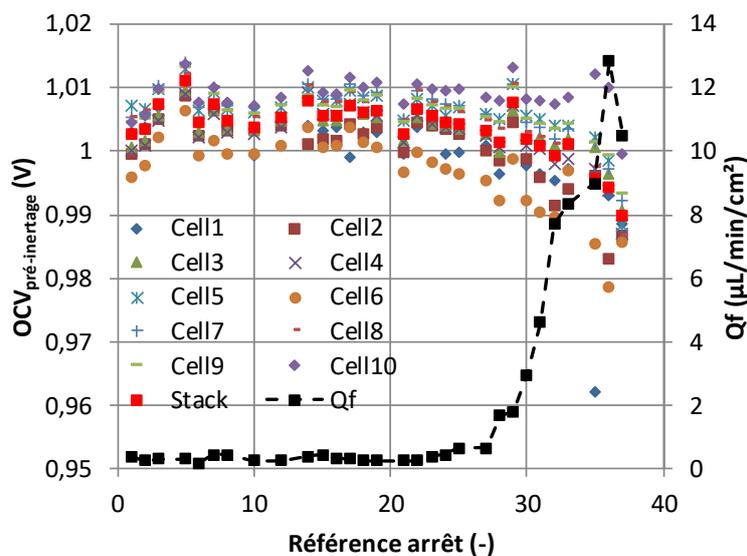


Figure IV-15 - Evolutions des $OCV_{pré-inertage}$ des dix cellules et du stack (valeur cellule moyenne) ainsi que de Q_f

Comme mentionné au IV.2.3, certains défauts du circuit de refroidissement du stack ont amené de manière exceptionnelle des dépassements de température assez importants lors des arrêts (surtout pour les arrêts n° 5, 12, 16, et 17 avec des températures pouvant atteindre jusqu'à 80 °C pour le 5^{ème} arrêt).

Pour cette raison, un terme de correction partielle visant à compenser les écarts de l'OCV consécutifs à ces variations de la température a été pris en compte sur ces relevés à partir du calcul de l'impact théorique de la température sur la tension réversible de la pile $E_{réversible}$ (en remontant à la dépendance de l'énergie libre de Gibbs à la température comme décrit dans [FON-05]). Le détail de l'intégration de ce terme de correction est proposé en Annexe E. Par ailleurs, ces dépassements s'étant produits avant l'apparition des premières fuites, on peut penser que leur impact sur le crossover et en retour sur les valeurs de tension à vide a été relativement invisible.

De manière globale, le lien entre ces mesures d' $OCV_{pré-inertage}$ et l'augmentation des fuites internes estimé d'après Q_f semble moins fort que dans le cas de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$. On remarque bien un abaissement des tensions initié à partir du 20^{ème} arrêt, mais pas de cassure aussi nette des courbes que dans le cas de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ à l'apparition des premières fuites.

Par ailleurs, les variations de chacune des valeurs individuelles d' $OCV_{pré-inertage}$ avant l'arrêt n°28 semblent assez importantes alors que la fuite globale du stack est négligeable, ce qui dénote d'une certaine versatilité de l'évaluation de l'indicateur potentiel.

De la même manière que précédemment et afin d'illustrer ce propos, le Tableau IV-4 présente le rapport de l'amplitude prise par ces variations avant l'apparition des fuites sur l'amplitude de l'ensemble des variations durant la campagne.

	Cellules n° 1, 3, 5, 8, 9, 10	Cellules n° 6, 2, 7, 4	Ecart-type (10 cellules)	Stack
J_n ou $Q_f @EOL$	< 3 mA/cm ²	> 3 mA/cm ²	-	10,5 µL/min/cm ²
Amplitude de la variation quand Q_f est négligeable (< 1 µL/min/cm ²) / Amplitude de la variation totale durant la campagne	De 30 à 65 % (Cell n°1 et Cell n°10)	De 40 à 50 % (Cell n° 2 et Cell n°6)	38 %	46 %

Tableau IV-4 - Rapport de l'amplitude des variations d' $OCV_{pré-inertage}$ quand la fuite interne globale est négligeable ($Q_f < 1\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$) sur l'amplitude des variations globale durant la campagne

Contrairement au cas de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$, les valeurs prises par ce rapport dans le cas des cellules présentant une fuite notable en fin de vie (> 3 mA/cm²) comme du stack et de l'écart-type des 10 cellules sont assez importantes.

Ces valeurs élevées, bien que ne contredisant pas l'existence d'un lien entre l'augmentation des fuites internes et les variations d' $OCV_{pré-inertage}$ au cours du temps, montrent un certain manque de fiabilité et de robustesse d' $OCV_{pré-inertage}$ en tant que potentiel indicateur des fuites internes.

Développement d'indicateurs de dégradation pour le suivi de l'état de santé au cours du temps

Par analogie avec les résultats de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$, les valeurs d' $OCV_{pré-inertage}$ sont mises en regard des densités de courant de crossover mesurées en fin de vie afin de mettre en lumière la présence ou l'absence de couplage apparent entre les deux paramètres.

La Figure IV-16 présente ainsi la confrontation des valeurs d' $OCV_{pré-inertage}$ extraites lors des arrêts n°36 et 37 avec les valeurs de J_n en fin de vie pour les dix cellules :

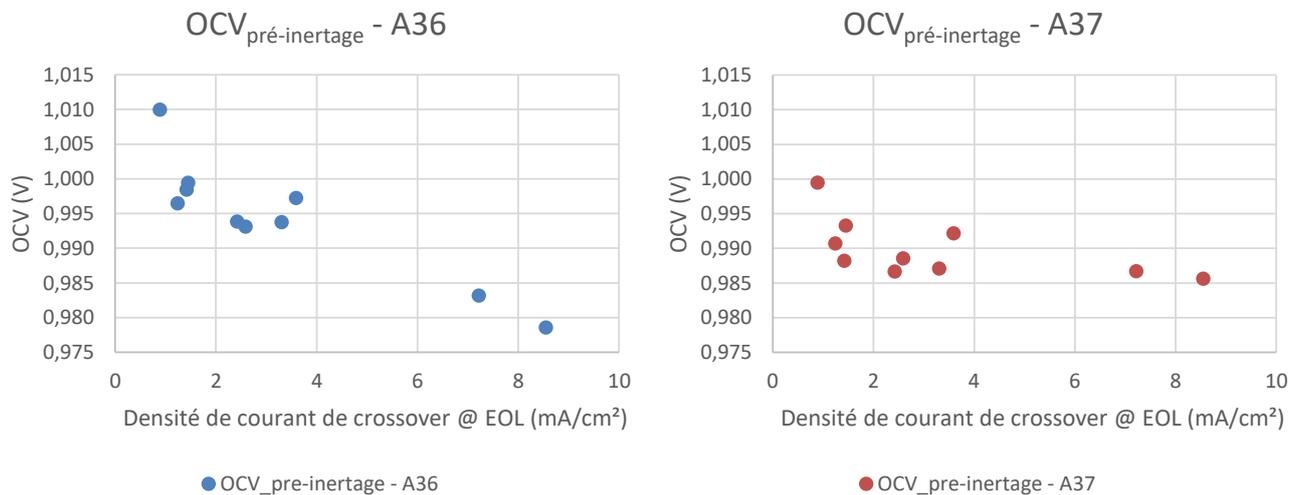


Figure IV-16 - Confrontation des valeurs de $OCV_{pré-inertage}$ sur les arrêts n°36 (à gauche) et n°37 (à droite) pour les 10 cellules avec leurs densités de courant de crossover J_n mesurées en fin de vie

La présence du lien entre $OCV_{pré-inertage}$ et J_n apparaît de manière assez notable sur les mesures de l'arrêt n°36 alors qu'il est un peu moins évident de le visualiser sur l'arrêt n°37 où les tensions à vide sont regroupées dans un intervalle de tension assez compact (entre 1 et 0,985 V). Entre les deux mesures, on peut faire ressortir la difficulté qu'il y aurait à juger du niveau de crossover des cellules n°6 et n°2 par rapport aux niveaux de crossover des autres cellules en ne disposant que des mesures d' $OCV_{pré-inertage}$.

De manière globale, bien qu'une trace de l'augmentation des fuites internes soit visible sur l'évolution de l'indicateur au cours du temps, avec notamment une baisse notable de 13 mV en moyenne et allant jusqu'à 19 mV pour la cellule n°6 entre début et fin de vie sur les cellules du stack, il paraît plus délicat d'en envisager l'utilisation en tant qu'estimateur fiable du niveau de crossover des cellules en tout cas pour cette gamme de valeurs (< 10 mA/cm²).

IV.3.3. Bilan des analyses

Un premier bilan de l'analyse des deux indicateurs potentiels se dégageant du traitement a posteriori des arrêts/démarrages de la campagne C1 peut être réalisé à ce stade.

Bilan de l'analyse pour $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$:

- L'étude des différentes phases de mises en gaz de la campagne présentant des introductions décalées de l' H_2 et de l' O_2 respectivement dans les compartiments anodique et cathodique a permis de créer les conditions d'un phénomène d'autodécharge occurrent sur les cellules du stack après l'apparition du potentiel lors du premier balayage H_2 .

- Le moteur de l'autodécharge est hautement probablement les fuites internes d'H₂ vers l'O₂ : l'apparition du phénomène coïncide avec l'arrivée des premières fuites, les vitesses d'autodécharge augmentent avec la mesure de référence Q_f et les cellules dont les tensions chutent le plus vite sont celles qui seront diagnostiquées comme étant les plus fuyardes en fin de vie.
- Les allures des autodécharges font apparaître une « 1^{ère} décharge » de la tension à vide très rapidement après la montée de la tension, puis une deuxième principale avec un point d'inflexion autour de 0,4 V. Les deux décharges semblent régies par le niveau des fuites internes. Sur toutes les autodécharges de la campagne, seule la première décharge est visible sur les tensions des cellules : le minimum de la dérivée temporelle de la tension $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ correspondant au point d'inflexion de cette décharge est ainsi comparable le long de la campagne.
- Une corrélation intéressante de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ avec Q_f est visible au cours du temps pour la valeur de la cellule équivalente du stack (premier minimum de la dérivée temporelle de la tension du stack divisée par le nombre de cellules), pour l'écart-type des valeurs des 10 cellules et pour les cellules qui présentent une fuite notable en fin de vie ($J_n > 3$ mA/cm²). L'estimation de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ présente par ailleurs une stabilité importante quand la fuite est négligeable ($Q_f < 1\ \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$) avec un domaine de variation faible comparé au domaine de variation global après l'apparition des fuites (entre 3 et 16 % pour les cellules avec $J_n > 3$ mA/cm² en fin de vie). Cette corrélation peut être également visible entre les valeurs de l'indicateur potentiel et les mesures de J_n en fin de vie pour les 10 cellules sur les dernières mises en gaz.
- L'évolution de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ est en revanche plus instable lors de l'augmentation des fuites internes, ce qui pourrait être interprété comme le reflet d'une sensibilité plus accrue des fuites internes aux paramètres de la séquence opératoire lors de ces mises en gaz, passé un certain seuil de fuites. Un lien peut être en particulier suggéré entre la dynamique fluïdique côté H₂ lors de la mise en gaz et le niveau des fuites internes. Des évolutions cohérentes du volume H₂ balayé durant l'autodécharge et de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ peuvent par ailleurs être mentionnées pour accréditer cette affirmation.

Bilan de l'analyse pour $OCV_{pré-inertage}$:

- Le suivi de ce paramètre s'apparente à un relevé simple d'OCV après une période de cyclage à courant constant. Aucune séquence opératoire particulière n'est appliquée de manière involontaire comme dans le cas précédent.
- Les tensions à vide des différentes cellules du stack baissent au cours du temps à partir de l'arrêt n°20 soit avant l'apparition des premières fuites du stack. De manière intéressante, la cellule n°6 qui est celle dont le crossover est le plus élevé en fin de campagne (8,6 mA/cm²) présente un $OCV_{pré-inertage}$ faible par rapport aux autres cellules avant l'apparition des premières fuites (la cellule n°6 est statistiquement celle ayant l' $OCV_{pré-inertage}$ le plus faible sur plus de 80 % des arrêts précédent l'arrêt n°28).

- Bien qu'un effet de l'augmentation des fuites internes puisse être visible sur l' $OCV_{pré-inertage}$ à l'échelle du stack et des cellules présentant un crossover notable en fin de vie, l'intensité du lien entre les deux paramètres paraît trop faible sur ce retour d'expérience pour imaginer une utilisation du paramètre comme indicateur potentiel du niveau de la fuite globale et des cellules fuyardes. Le rapport élevé entre le domaine de variation de l'indicateur avant l'apparition des premières fuites et l'amplitude des variations durant toute la campagne traduit ainsi une certaine sensibilité de l'indicateur à d'autres paramètres extérieurs à l'amplitude des fuites internes et de manière non-négligeable (rapports supérieurs à 38 % pour les cellules dont le crossover est notable en fin de vie, pour le stack et pour l'écart-type).

Bilan transverse :

Ces premières conclusions laissent entrevoir un certain nombre de potentialités pour le développement d'indicateurs des fuites internes à partir des mesures à vide effectuées de manière régulières dans la vie du stack. Bien que les relevés de l' $OCV_{pré-inertage}$ n'auraient pas montré sur cette campagne une fiabilité assez forte si nous avions eu à les utiliser en tant qu'indicateur des fuites internes, rien n'interdit de penser qu'un meilleur contrôle des paramètres opératoires n'aurait pas permis à ces relevés de gagner en robustesse et de montrer plus de fiabilité.

Le défaut de synchronisation dans les mises en gaz H_2 et O_2 provoqué de manière involontaire par les différentes dynamiques des éléments de contrôle des débits et pressions après l'ouverture simultanée des électrovannes générales d'entrée H_2 et O_2 du banc aura finalement permis de mettre en évidence une séquence opératoire provoquant l'autodécharge des cellules du stack après l'apparition des premières fuites et donc potentiellement utilisable pour le diagnostic des fuites internes. L'exploitation de ces séquences à travers le suivi du paramètre $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ a montré des résultats très encourageants en termes de détection et de quantification du niveau des fuites internes pour cette campagne sans qu'un contrôle optimal des paramètres de la mise en gaz n'ait été réalisé. Bien que non décrit ici mais présenté en Annexe E, on peut également mentionner le paramètre OCV_{10s} qui, s'il présente moins de couplage avec Q_f sur cette campagne que $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$, a l'avantage d'être directement disponible sans avoir à effectuer de calcul de dérivée.

La prochaine partie va maintenant présenter de manière synthétisée les résultats d'une campagne d'essais réalisée au laboratoire Laplace sur le même stack et après la campagne d'endurance. Ces résultats viendront s'inscrire dans l'optique du développement d'indicateurs des fuites internes à partir des mises en gaz provoquant l'autodécharge des cellules d'un stack.

IV.4. Résultats complémentaires et perspectives

Les prochains paragraphes vont résumer les résultats principaux d'une campagne complémentaire réalisée sur le stack C1 au laboratoire Laplace. Alors que les parties précédentes présentaient une démarche a posteriori de traitement des mesures à vide, cette partie vise à confirmer et à conforter certains résultats issus de ce travail tout en en apportant d'autres, notamment du point de vue du contrôle et de la compréhension globale du phénomène d'autodécharge lors des mises en gaz présentant une introduction décalée de l' H_2 puis de l' O_2 .

IV.4.1. Campagne complémentaire d'essais sur le stack de la campagne C1 en fin de vie

Les essais présentés par la suite ont été réalisés au Laplace sur un banc où les systèmes de contrôle fluidiques étaient différents de ceux du banc de la campagne C1 (chez ASE). En particulier, le contrôle

des pressions s'effectue ici via des électrovannes placées en sortie du stack alors que le contrôle des débits se fait avec des organes réglants placés en entrée.

IV.4.1.1 Objectifs de la campagne

Plusieurs objectifs ont motivé la réalisation de cette campagne complémentaire sur ce stack dégradé. En premier lieu, arriver à **provoquer (cette fois-ci volontairement) des autodécharges des cellules du stack en définissant un protocole d'essai proche des conditions de réalisation de la séquence opératoire répétée durant les mises en gaz de la campagne.**

Dans un deuxième temps et dans l'hypothèse où l'autodécharge a pu être faite, valider la **présence** et la **répétabilité** du lien entre les vitesses d'autodécharge et le niveau des fuites internes des cellules.

De manière plus précise, regarder si le lien entre $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et les densités de courant de crossover est visible de manière systématique. Si tel est le cas, regarder si un contrôle plus accru des paramètres de la mise en gaz a permis de renforcer la robustesse et la reproductibilité des valeurs de l'indicateur.

Avant de débiter les essais, une mesure de Q_f est effectuée afin de s'assurer que le niveau des fuites internes n'a que peu varié entre la fin de C1 et la campagne complémentaire. Une valeur de $15\ \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ est évaluée soit un peu plus qu'à la fin de C1 où les dernières mesures avaient successivement donné $12,8$ et $10,5\ \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$. Cette augmentation peut trouver un début d'explication dans l'état d'assèchement du stack au moment de la mesure : alors que les évaluations de Q_f s'opéraient après des phases de fonctionnement à courant constant et donc avec un certain niveau d'humidification des membranes, la mesure de $15\ \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ a été effectuée après une période d'inactivité du stack assez longue et susceptible d'avoir fortement asséché les membranes.

Sachant que le niveau d'humidification des membranes peut avoir un effet masquant assez fort sur les fuites internes dans le cas où elles sont provoquées par des pinholes (comme développé dans [KRE-12]), on peut supposer que la différence d'humidification a pu amener cette augmentation de la mesure de Q_f .

IV.4.1.2 Protocole opératoire

Les mesures de tension sur les 10 cellules du stack et sur le stack sont réalisées via un enregistreur Sefram avec une période d'échantillonnage de 200 ms (contre 1 s pendant la campagne) et sont doublées par le système général de supervision du banc qui assure par ailleurs le suivi des grandeurs fluidiques (pressions et débits d'entrée H_2 et O_2) ainsi que de la température.

Un protocole opératoire dédié à la reproduction des séquences d'autodécharge est appliqué à 5 reprises sur le stack. Chacune de ces séquences, que l'on nommera S1, S2... S5 respectivement dans l'ordre chronologique de réalisation des essais, ont été entrecoupées de périodes de fonctionnement du stack (majoritairement sur un point de fonctionnement fixe en densité de courant), ce qui permet de replacer les essais dans un contexte proche de celui de la campagne C1. Par ailleurs, et contrairement aux mises en gaz durant C1, la température du stack a été asservie à $30\ ^\circ\text{C}$ sur l'ensemble des cinq séquences réalisées.

En outre, le banc d'essai est légèrement réadapté pour nous permettre de réaliser les inertages du côté H_2 seulement. L'historique des phases précédant l'application du protocole de mise en gaz est à peu près similaire à celui de C1 : après une période de fonctionnement du stack, on inerte le compartiment

Développement d'indicateurs de dégradation pour le suivi de l'état de santé au cours du temps

H₂ avec de l'N₂ jusqu'à ce que toutes les tensions des cellules passent à 0 V, s'ensuit une période plus ou moins variable (de 1 h pour S4 à 4 jours pour S1) où le stack est au repos avant la mise en gaz.

La séquence appliquée est présentée de manière schématisique sur le Tableau IV-5. A l'état initial (0), le compartiment H₂ est majoritairement composé d'N₂ plus une petite quantité d'O₂ ayant pu passer par perméation entre les deux compartiments durant la phase de repos.

De manière complémentaire, le compartiment O₂ qui n'a pas été inerté a également pu voir une certaine quantité d'N₂ passer par perméation.

Lors de l'étape (1), on balaie le compartiment anodique avec l'H₂ en imposant un échelon de débit et de pression côté H₂ : l'amplitude de l'échelon de débit entrant H₂ est de 1 NI/min soit la valeur de consigne du débit durant les mises en gaz de C1 et l'amplitude de l'échelon de pression est de 100 mbar (ce qui correspond également en moyenne au différentiel de pression $P_{H_2}^{in} - P_{O_2}^{in}$ entre les deux compartiments lors des mises en gaz de C1).

Durant la mise en gaz, l'H₂ vient chasser l'N₂ et les traces d'O₂ dans le compartiment anodique alors qu'une partie du flux d'H₂ passe par crossover à travers les membranes et interagit avec les espèces en présence côté O₂ (O₂, PtO...) en provoquant la chute de tension.

Il est par ailleurs possible que l'on ait de la corrosion du carbone à la cathode dû à la présence d'O₂ dans le compartiment anodique et donc d'un potentiel front H₂/O₂ (comme décrit dans [LIN-12]).

L'étape (2) vient finalement stopper l'autodécharge à travers le balayage O₂ du compartiment cathodique pour clore la séquence.

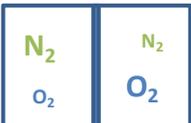
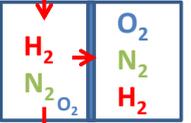
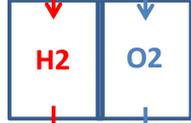
(0)	(1)	(2)
$P_{H_2} = Patm$ $P_{O_2} = Patm$ $Q_{O_2} = 0 \text{ NI/min}$ $Q_{O_2} = 0 \text{ NI/min}$	$P_{H_2} = 1,1 \text{ bara}$ $P_{O_2} = Patm$ $Q_{H_2} = 1 \text{ NI/min}$ $Q_{O_2} = 0 \text{ NI/min}$	$P_{H_2} = 1,2 \text{ bara}$ $P_{O_2} = 1,2 \text{ bara}$ $Q_{H_2} = 1 \text{ NI/min}$ $Q_{O_2} = 1 \text{ NI/min}$
		

Tableau IV-5 - Séquences schématisées des mises en gaz appliquées au stack de la campagne C1 en fin de vie lors des essais complémentaires

IV.4.2. Résultats et discussion

Les résultats de la campagne complémentaire d'essais seront présentés dans l'ordre de réponse aux objectifs mentionnés précédemment. On regardera dans un premier temps si les autodécharges dans leur ensemble ont été reproductibles et dans un deuxième temps si les relevés de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er \text{ min}}$ ont confirmé ses potentialités en tant qu'indicateur des fuites internes.

IV.4.2.1 Reproductibilité des autodécharges

Pour des raisons de synthèse, les 5 séquences d'autodécharge ne seront pas montrées dans le corps du manuscrit, mais seront disponibles en Annexe E.

La Figure IV-17 présente néanmoins une des séquences (S3) à titre illustratif avec les tensions des cellules du stack ainsi que leurs dérivées au cours du temps.

L'autodécharge successive des 10 cellules du stack est bien visible sur le graphe avec un ordre d'effondrement des cellules suivant de près celui des densités de courant de crossover (cf. Figure IV-3). L'allure de la dérivée fait également bien ressortir la première décharge et les décharges principales avec une inflexion de la courbe de tension centrée sur 0,4 V pour toutes les cellules.

Par ailleurs, si toutes les mises en gaz ont vu apparaître la première décharge des cellules après la montée des tensions, seule la cellule n° 6 (la plus fuyarde) a systématiquement vu sa tension chuter en dessous de 0,4 V durant l'étape (1) sur l'ensemble des 5 séquences.

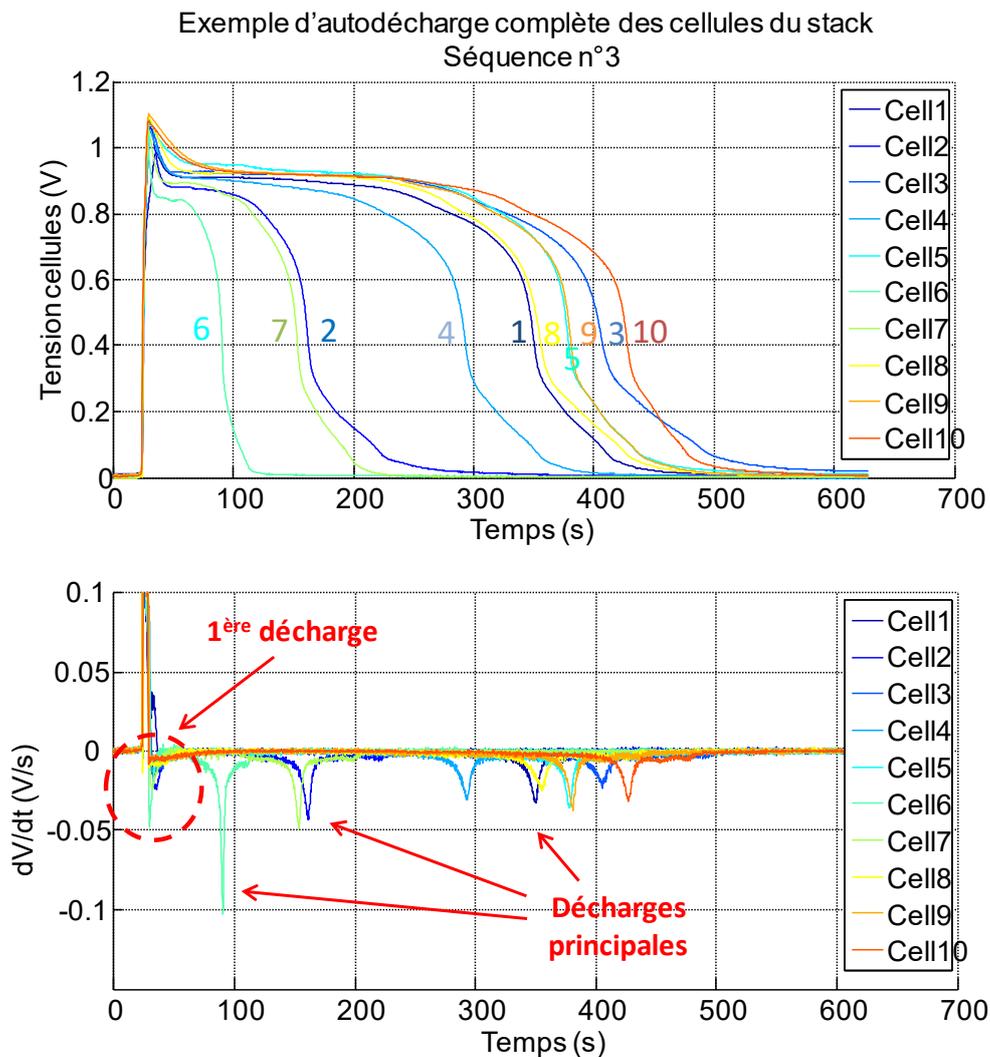


Figure IV-17 - Exemple d'autodécharge des différentes cellules du stack (S5) ; Tensions (graphe du haut) et dérivées temporelles des tensions (graphe du bas) pour les 10 cellules du stack

Afin de faire une première comparaison des « temps de décharge » des différentes séquences entre eux, on introduit la variable ΔT représentant le temps nécessaire à la tension pour passer de 0,4 V lors de la première montée de la tension à 0,4 V lors de l'effondrement de la tension (cf. Figure IV-18).

Cette variable comparable sur les 5 séquences pour la cellule n° 6 fait apparaître une certaine dispersion des vitesses d'autodécharge sur l'ensemble des essais alors que le protocole de mise en gaz est identique ($\Delta T = 104$ secondes sur S1 et 9 secondes sur S5).

Ce premier constat montre qu'il a été possible de provoquer le phénomène d'autodécharge à 5 reprises mais pas de manière reproductible en termes de vitesse d'effondrement des tensions.

Si l'on effectue la comparaison avec la dernière mise en gaz de C1 où on pouvait également mesurer ΔT pour la cellule n°6, on s'aperçoit que seules les séquences S2 et S5 ont montré un ordre de grandeur comparable en termes de temps d'autodécharge (Figure IV-18).

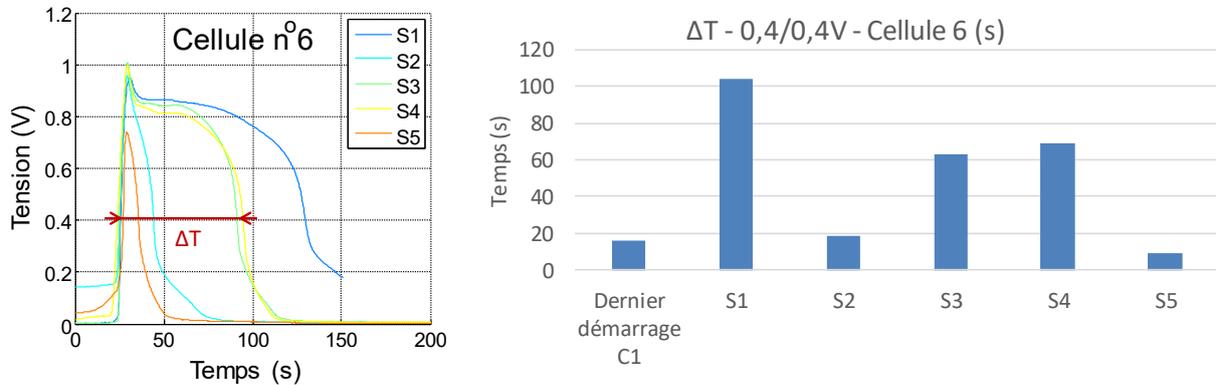


Figure IV-18 - Variabilité des temps d'autodécharge sur les 5 séquences de la campagne d'essais complémentaire et comparaison avec le dernier démarrage de C1 (n°37) : évolution de ΔT pour la cellule n°6

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer la variabilité de ces résultats :

- La valeur maximale du front de débit entrant H_2 ($Q_{H_2}^{max}$) lors de l'étape (1) : des dépassements par rapport à la valeur de consigne de 1 NI/min allant de 1,1 (S3) à 1,9 NI/min (S5) ont été enregistrés sur les cinq séquences. Ces valeurs sont bien inférieures à celles de la campagne C1 où à titre de comparaison $Q_{H_2}^{max}$ était de 3,5 NI/min pour la mise en gaz du démarrage n°37.

Il apparaît que les séquences où les temps d'autodécharges ont été les plus faibles sont également celles où $Q_{H_2}^{max}$ est le plus élevé (S2 et S5 avec des valeurs de 1,7 et 1,9 NI/min respectivement). La tendance est respectée pour les autres séquences (la vitesse d'autodécharge diminue avec $Q_{H_2}^{max}$) sauf pour S3 où $Q_{H_2}^{max}$ est le plus faible des cinq séquences (1,1 NI/min).

Comme discuté Figure IV-13, il est plausible d'imaginer que la répartition des fuites internes dans le stack au moment de la mise en gaz H_2 présente une dépendance assez marquée à la dynamique du débit H_2 entrant et que ce lien entre $Q_{H_2}^{max}$ et temps d'autodécharge soit plus qu'anecdotique.

- La composition du mix de gaz dans les deux compartiments au moment de la mise en gaz : comme mentionné dans la description du protocole opératoire (IV.4.1.2), bien que seul le compartiment H_2 soit inerté par de l' N_2 lors des arrêts, des quantités d' O_2 et d' N_2 sont amenées à migrer respectivement dans les compartiments anodiques et cathodiques du stack. Ce phénomène se produit naturellement par perméation à travers les membranes à cause des gradients de concentrations entre les deux compartiments et peut évidemment être favorisé en présence de pinholes ou de cracks.

Pour cette raison et compte tenu des temps variables des périodes de repos précédant les différentes séquences, on peut imaginer que le mix de gaz dans les deux compartiments a varié dans des proportions suffisamment importantes durant les 5 séquences et plus spécifiquement la quantité d' O_2 dans le compartiment cathodique, impactant de ce fait les vitesses d'autodécharge.

- L'état hydrique du stack et l'humidification des membranes : bien que l'historique d'utilisation du stack ait globalement été de même nature avant chaque mise en gaz, les temps de balayage N₂ dans le compartiment anodique lors des inertages, de même que les temps de fonctionnement du stack en débitant un courant qui les précèdent, n'ont pas été identiques, de même que les temps de repos. Pour ces raisons, l'état d'assèchement des membranes a pu changer de manière notable au moment de chaque mise en gaz et avec lui le niveau des fuites internes.

Outre ces raisons, et même si celle-ci ne peut être tenue pour l'unique responsable de l'évolution chaotique des vitesses d'autodécharge sur la succession des 5 séquences, une augmentation du niveau des fuites internes a été mesurée à travers une évaluation de Q_f en fin de vie : Q_f est passé de 15 à 25 μL/min/cm² au cours de l'ensemble des essais réalisés.

Cette augmentation confirme le caractère dégradant et « autocatalytique » du crossover H₂ et appelle, dans le cadre d'une utilisation potentielle de ces séquences d'autodécharge, à limiter le temps total de l'étape (1).

IV.4.2.2 Reproductibilité des valeurs de $(dOCV/dt)_{1er\ min}$ et de la première décharge

Après avoir observé la diversité des temps d'autodécharge globaux à travers le paramètre ΔT de la cellule n°6, on va maintenant s'intéresser à la première décharge de l'ensemble des séquences à travers le paramètre $(\frac{dOCV}{dt})_{1er\ min}$. La reproductibilité du lien entre les valeurs de $(\frac{dOCV}{dt})_{1er\ min}$ et le niveau des fuites internes à l'échelle des cellules sera analysé dans un premier temps avant de confronter les mesures de cette campagne complémentaire avec celles de la campagne d'endurance C1.

La Figure IV-19 présente de manière séparée pour les cinq séquences les confrontations entre les valeurs de $(\frac{dOCV}{dt})_{1er\ min}$ et des densités de courant de crossover mesurées par voltammétrie cyclique **avant ces essais complémentaires** (mesures effectuées à la fin de la campagne C1 et présentées Figure IV-3).

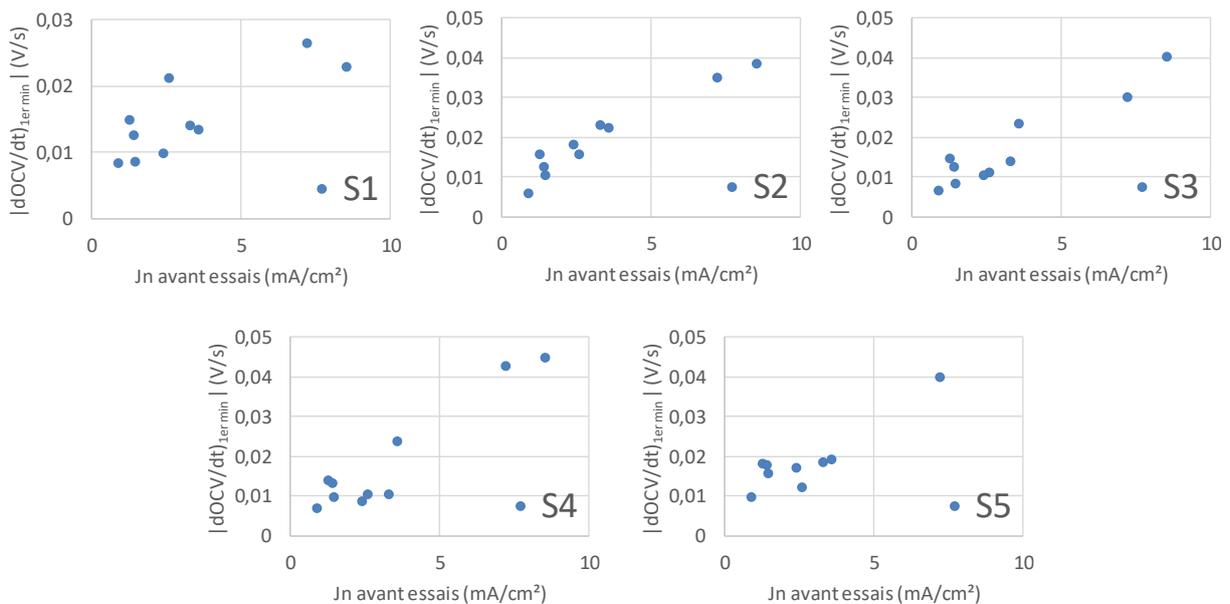


Figure IV-19 - Confrontation de $|dOCV/dt)_{1er\ min} |$ avec les mesures de Jn avant les essais pour les 10 cellules du stack sur les 5 séquences

Développement d'indicateurs de dégradation pour le suivi de l'état de santé au cours du temps

La valeur de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ pour la cellule n°6 n'a par ailleurs pas pu être extraite lors de S5 car le maximum de tension lors de la mise en gaz était trop bas (cf. Figure IV-18).

Les graphes ont été agencés de manière individuelle afin de pouvoir mettre en lumière la qualité du lien entre les deux paramètres $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et J_n sur chaque séquence.

On constate un couplage récurrent des deux paramètres mais avec une intensité variable : si les séquences S2, S3 et S4 font apparaître un lien assez net, le couplage pour S1 est un peu moins flagrant. Il est difficile de juger de la qualité du couplage pour S5 étant donné qu'il manque la valeur de la cellule la plus fuyarde ; en revanche, la cellule n°2 (deuxième plus fuyarde) ressort toujours de manière aussi claire au-dessus des autres avec une valeur deux fois plus importante.

Mis à part sur S1 où les résultats sont plus nuancés, les autres séquences font en revanche apparaître un lien assez fort entre $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et J_n de la même manière que lors des derniers démarrages de la campagne C1 (Figure IV-14).

La Figure IV-20 présente les relevés de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ de la campagne complémentaire accolés à ceux de C1 déjà observés Figure IV-12 (S1, S2...S5 correspondent aux démarrages n°38, 39...42).

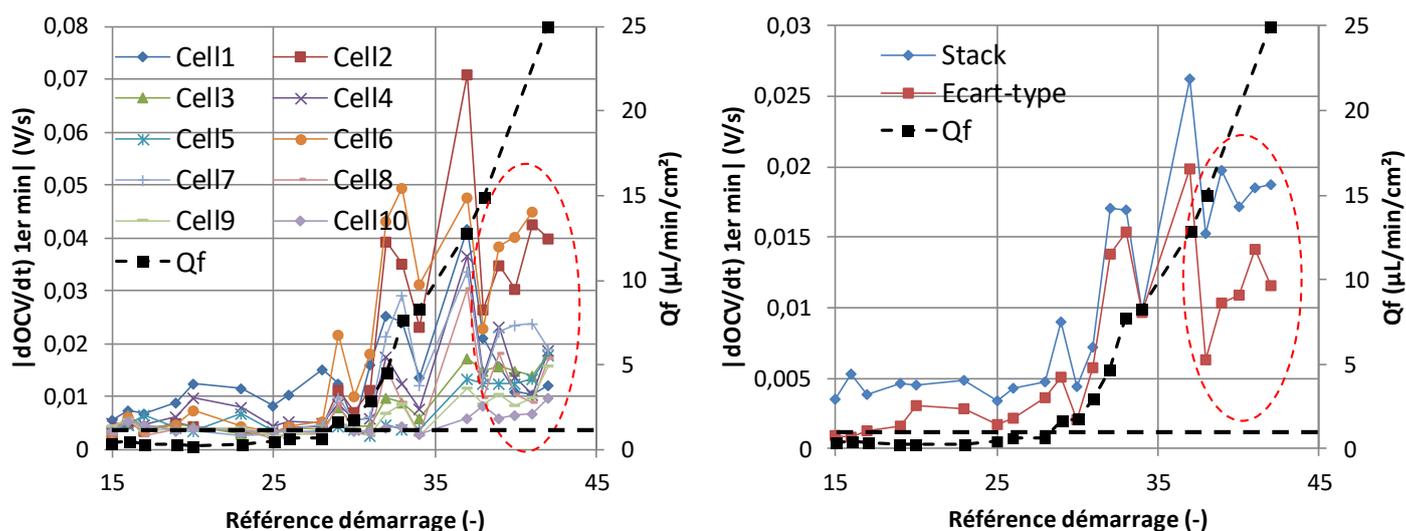


Figure IV-20 – Evolutions de $|dOCV/dt|_{1er\ min}$ et de Q_f pour les 10 cellules du stack (graphe de gauche) ainsi que pour la valeur cellule équivalente du stack et l'écart type des 10 cellules (graphe de droite) ; confrontation des mesures de la campagne C1 avec celles de la campagne complémentaire (entourées en rouge)

Bien qu'il y ait une différence notable entre les valeurs extraites lors du dernier démarrage de C1 et les valeurs de la campagne complémentaire, on s'aperçoit qu'on gagne en stabilité sur les mesures effectuées avec un protocole opératoire identique lors de la campagne complémentaires (entourées en rouge).

Ce « saut » des mesures entre le dernier démarrage de C1 et les essais qui lui ont succédé peut par ailleurs s'expliquer par les mises en gaz plus douces sur le front de débit H_2 (on passe de valeurs de 3 à 4 Nl/min pour $Q_{H_2}^{max}$ durant C1 alors qu'on est au maximum à 1,9 Nl/min pour la campagne complémentaire).

En outre, on peut mettre en avant une augmentation de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ pour les cellules n°6 et 2 ainsi que pour la valeur cellule équivalente du stack sur l'ensemble des 5 séquences, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la mesure de Q_f .

En définitive, même si les vitesses d'autodécharge globales ont montré une variabilité très importante sur l'ensemble des cinq séquences, on retrouve de manière beaucoup moins forte cette dispersion sur les premières décharges et les valeurs de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$.

Dans la mesure où la première décharge et l'extraction de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ ne prennent que quelques secondes, et de ce fait limitent le temps des potentielles dégradations causées par le passage d' H_2 dans l' O_2 en comparaison des décharges complètes, ces résultats sont intéressants pour des développements futurs.

Des mesures voltammétriques effectuées dans les mêmes conditions que les mesures suivant la campagne C1 (cf. Tableau IV-1) ont par ailleurs confirmé l'augmentation des fuites internes observée par la mesure de Q_f . Ces mesures sont exposées Figure IV-21 et donnent a posteriori raison à l'augmentation de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ pour les cellules n°6 et 2 durant les essais complémentaires.

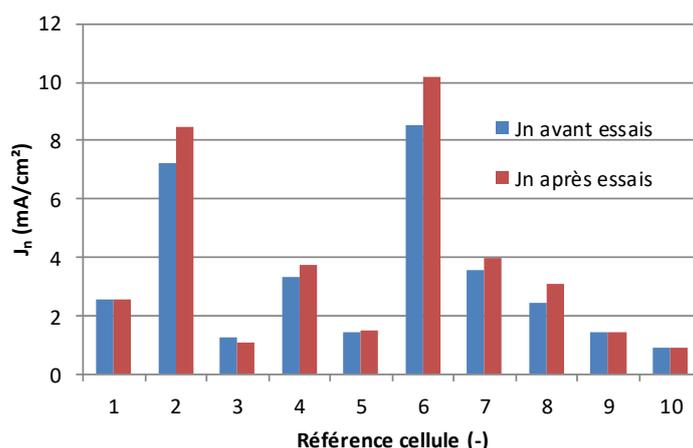


Figure IV-21 - Evolution des densités de courant de crossover mesurées par voltammétrie cyclique sur les 10 cellules du stack au cours des essais complémentaires de mises en gaz avec autodécharge

IV.4.3. Perspectives

Les mesures exposées précédemment et issues de la campagne complémentaire d'essais dédiée à la reproduction des autodécharges sur le stack de la campagne C1 ont répondu de manière partielle aux objectifs de reproduction de l'indicateur potentiel $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et de contrôle de l'autodécharge des cellules lors de mises en gaz avec une entrée décalée de l' H_2 avant l' O_2 .

Le protocole créé a permis de réaliser plusieurs autodécharges parfois complètes des cellules du stack mais avec une reproductibilité limitée. Des paramètres tels que la composition gazeuse du compartiment cathodique du stack au moment de la mise en gaz de même que la dynamique d'introduction du flux H_2 ont été mis en avant pour expliquer la variabilité des résultats.

En outre, le fait de prolonger les autodécharges sur des temps très longs et à plusieurs reprises a eu un effet dégradant sur l'étanchéité interne visible sur l'augmentation de la mesure de Q_f de 15 à 25 $\mu L/min/cm^2$ au cours des essais de même que sur les densités de courant de crossover des cellules du

stack. La réduction du temps de l'autodécharge au strict minimum semble salubre en vue d'utiliser cette méthode pour effectuer un diagnostic des fuites internes d'un stack. Ceci étant, on peut également mettre en avant que la dynamique globale d'augmentation des fuites internes semblait d'ores et déjà avoir été initiée durant la campagne C1 et que de ce fait l'accroissement des fuites durant la campagne complémentaire n'était peut-être pas uniquement du fait de la répétition des séquences d'autodécharges.

A cet égard, l'utilisation de la première décharge semble bien plus intéressante que le traitement d'une autodécharge complète des cellules : bien que manquant encore de robustesse, le suivi de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ extrait sur cette décharge a montré de manière récurrente un lien assez fort avec le niveau des fuites internes et de manière plus robuste une fois le protocole répété à l'identique.

Des travaux futurs centrés sur l'étude de la sensibilité des autodécharges aux dynamiques d'introduction de l'H₂ dans le compartiment anodique pourraient amener in fine encore plus de robustesse au relevé de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ en améliorant le protocole opératoire et ainsi permettre de franchir un cap dans le développement de cet indicateur.

Des campagnes d'essais supplémentaires sur d'autres stacks fuyards pourraient également amener un peu plus de recul et permettre de jauger le potentiel de la méthode globale dans un autre contexte.

IV.5. Conclusion du chapitre IV

Après avoir dans les chapitres II et III traité de manière directe ou indirecte la thématique des dynamiques de dégradation de stacks ou de monocellules sur des profils constants ou variables en courant, ce chapitre a proposé d'explorer la thématique du suivi de l'état de santé de la pile au cours du temps à travers le développement d'indicateurs dédiés au diagnostic des fuites internes et plus précisément du crossover d'H₂ vers l'O₂.

Pour ce faire, une des campagnes d'endurance de la base de données (campagne C1) a servi de support à des analyses visant à chercher des couplages a posteriori entre l'évolution de mesures à vide extraites de manière récurrente sur les arrêts et les démarrages de la campagne d'une part et l'accroissement des fuites internes du stack d'autre part.

L'idée était de se servir du retour d'expérience de mesures routinières de la vie d'un stack afin d'en jauger le potentiel en tant que phases de caractérisation de l'état de santé de la pile au sens large (autrement dit, existe-t-il des informations sur l'état de santé du stack à l'intérieur de ses phases de fonctionnement classiques ?).

En particulier, une méthodologie de filtrage et de sélection d'indicateurs potentiels à partir des relevés brut de tensions lors de mises en gaz et d'arrêts du stack a été développée en utilisant une évaluation de référence des fuites internes (mesure de Q_f).

Cette méthodologie, qui peut être reproduite de manière générique dans le traitement d'autres bases de données, a abouti à la sélection de deux potentiels indicateurs ayant montré des couplages intéressants avec l'évolution de la mesure de référence Q_f : un associé à un phénomène d'autodécharge se produisant du fait d'une introduction décalée de l'H₂ avant l'O₂ sur certaines mises en gaz $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$) et l'autre consistant en un simple suivi d'OCV sur les arrêts au cours du temps (OCV_{pré-inertage}).

Bien que non développé de la même manière que $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ en raison d'un couplage moins fort avec la mesure de Q_f , un autre indicateur potentiel présentant l'avantage d'être directement disponible sans avoir à effectuer de calcul de dérivée a également été envisagé (OCV_{10s}).

L'analyse des potentialités de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ et $OCV_{pré-inertage}$ en tant qu'indicateur a ensuite été menée en observant en détail leur évolution au cours du temps et la qualité de leur couplage à l'évolution des fuites internes.

Si le simple relevé d'OCV lors des arrêts a montré des couplages intéressants avec l'évolution de Q_f , sa sensibilité à des facteurs extérieurs au crossover H_2 a dénoté d'un certain manque de robustesse et de fiabilité pour ce qui est de son utilisation potentielle en tant qu'indicateur du crossover H_2 (en tout cas pour le niveau des fuites des cellules durant la campagne). Le relevé de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ a en revanche montré plus de robustesse avant l'apparition des premières fuites, mais un certain manque de reproductibilité après que le niveau desdites fuites ait augmenté significativement.

Afin d'améliorer la stabilité et la fiabilité de l'évaluation de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ en vue de son développement en tant qu'indicateur des fuites internes, un protocole a été synthétisé et testé lors d'essais complémentaires sur le même stack visant à reproduire ces autodécharges.

Un bilan d'amélioration partielle de la reproductibilité de l'indicateur potentiel a été dressé à l'issue de cette campagne en soulignant notamment les perspectives d'amélioration du protocole de mise en gaz décalée de l' H_2 puis de l' O_2 pour gagner encore en robustesse.

Le chapitre V (intégration de modèles d'oxydation du platine au modèle de fonctionnement sous gaz actifs), proposera, à travers plusieurs simulations, des éléments explicatifs des allures d'autodécharges observées dans ce chapitre IV.

CHAPITRE V

ANALYSES THEORIQUES PROSPECTIVES EN
VUE D'INTEGRER L'OXYDATION DU PT
DANS LA MODELISATION DES
PERFORMANCES STATIQUES ET
DYNAMIQUES DE PAC PEM BT SOUS GAZ
ACTIFS (H₂/O₂) ET EN CONFIGURATION
VOLTAMMETRIQUE (H₂/N₂)

SOMMAIRE DU CHAPITRE V

V.1.	Introduction du chapitre V	197
V.2.	Description du modèle originellement considéré et de ses limites.....	199
V.2.1.	Présentation du modèle phénoménologique pris comme base (rappel chapitre II)	199
V.2.2.	Limites et « angles morts » du modèle phénoménologique de la PàC précédemment formulé	201
V.3.	Développement du modèle d'oxydation du Pt et couplage avec un modèle classique sous gaz actifs.....	205
V.3.1.	Equations d'oxydation du platine développées dans [DAR-03].....	206
V.3.2.	Couplage avec le modèle quasi-statique.....	209
V.3.3.	Impact dynamique sur le modèle d'impédance lors d'une dérivation autour d'un point de fonctionnement en courant (approche petit signal).....	215
V.3.4.	Simulations numériques sur des sollicitations fort signal basse fréquence	221
V.3.5.	Bilan du couplage des deux modèles.....	226
V.4.	Bases du développement d'un modèle voltammétrique intégrant l'oxydation du Pt	228
V.4.1.	Liste des phénomènes occurrents en configuration voltammétrique considérés.....	229
V.4.2.	Equations d'adsorption / désorption des H^+ sur le Pt	230
V.4.3.	Schéma électrique équivalent et résultats de simulations sur des balayages linéaires en tension et en courant.....	231
V.5.	Perspectives d'utilisation du modèle	239
V.5.1.	Interprétation des autodécharges sur des mises en gaz décalées H_2 puis O_2 (cf. chapitre IV).....	240
V.5.2.	Modélisation des pertes réversibles par une oxydation lente du catalyseur	242
V.6.	Conclusion du chapitre V	245

V.1. Introduction du chapitre V

Au cours des précédents chapitres (plus particulièrement les chapitres III et IV), plusieurs comportements de la PàC ont été constatés et mis en évidence sans pour autant qu'une explication théorique n'ait été proposée pour interpréter, voire modéliser, ces comportements.

La Figure V-1 présente à cet égard une série d'exemples de plusieurs phases de caractérisation (graphes a), b) et c) issus de la campagne d'endurance présentée au chapitre III) ou de mesures de tension durant des phases d'autodécharges (graphe d) présenté dans le chapitre IV), pour lesquelles on souhaiterait apporter un éclairage théorique, voire une modélisation, des différents phénomènes impliqués.

Comme nous le verrons dans ce chapitre, des pistes d'explication existent dans la bibliographie, sans pour autant trancher de manière univoque ces questions. Nous replaçons dans cette introduction tout d'abord ces problématiques dans le contexte des travaux du laboratoire Laplace.

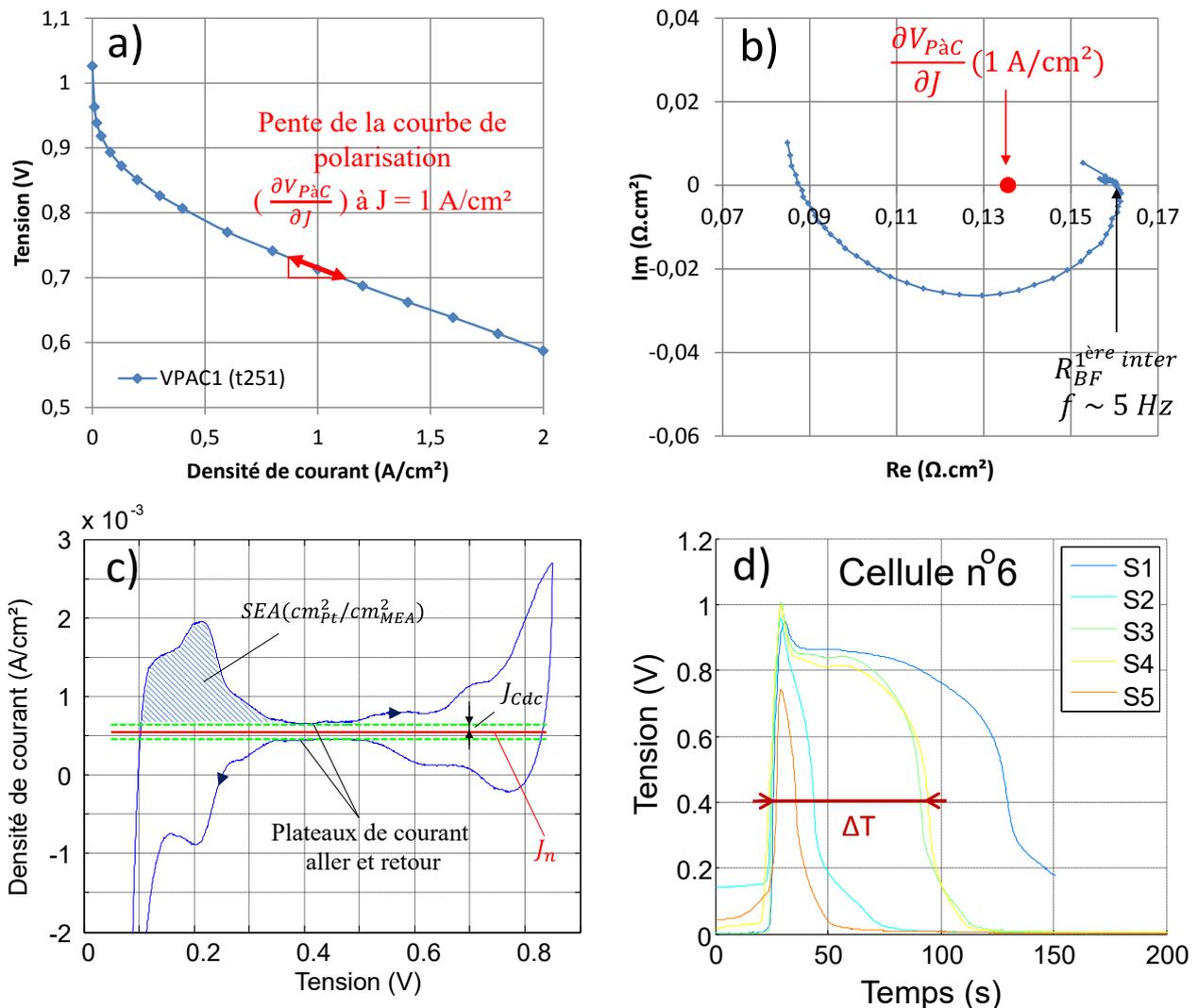


Figure V-1 - Exemples de comportements de la PàC non descriptibles avec le modèle développé jusqu'ici au laboratoire Laplace ; graphes a) et b) : non égalité entre la pente de la courbe de polarisation et la résistance basse fréquence mesurée par spectroscopie d'impédance (courbe de polarisation et EIS à $1 A/cm^2$ de la PAC1 à t_{251} – chapitre III) ; graphe c) : tracé d'un voltamogramme (PAC1, t_{251} – chapitre III) ; graphe d) : allures d'autodécharges mesurées sur une cellule du stack de la campagne C1 (chapitre IV)

Les graphes a) et b) mettent, par exemple, en exergue l'existence d'une différence existant entre la pente d'une courbe de polarisation et la résistance basse fréquence identifiée par EIS, ici sur un point particulier à 1 A/cm^2 (tracés de caractérisation réalisés sur la PAC1 durant la campagne du chapitre III). Cette différence est par ailleurs constatée sur différentes densités de courant de polarisation et sur les autres monocellules ayant pu être caractérisées durant la campagne analysée durant le chapitre III.

L'existence d'un tel biais a limité l'exploitation des phases de caractérisation dans cette campagne, ainsi que le recours au modèle phénoménologique de la PàC classiquement utilisé au laboratoire Laplace pour l'interprétation et l'analyse plus fine des résultats de la campagne.

Le graphe c) présente, pour sa part, un exemple de voltamogramme (cf. III.5.3.) dont l'exploitation ne repose, jusqu'à maintenant, que sur l'extraction de certains paramètres à partir des mesures brutes (densité de courant de crossover, SEA...), mais pour laquelle aucun modèle susceptible de reproduire l'allure par simulation n'est pour l'instant utilisé au laboratoire Laplace.

Le graphe d), tiré du chapitre précédent (Figure IV-18), montre quant à lui des allures de dérives temporelles de tension sur des autodécharges faisant apparaître des inflexions particulières pour lesquelles aucune explication et aucun modèle n'a été pour l'instant suggéré au laboratoire Laplace ou plus généralement dans la littérature.

Ces divers exemples, pris individuellement, ont motivé plus largement l'envie de se pencher sur la modélisation théorique du comportement de la PàC sous gaz actifs et également sous H_2/N_2 humidifié, afin de proposer a minima des analyses et interprétations qui soient basées sur les phénomènes physiques impliqués dans le fonctionnement du composant.

Plusieurs travaux de la littérature, ainsi que des retours d'expérience internes au laboratoire Laplace, nous ont amenés dans cette perspective à nous focaliser en particulier sur un phénomène : l'oxydation du catalyseur (Pt) et son impact sur les performances et le comportement de la PàC.

Nos travaux partiront des résultats des études effectuées au laboratoire Laplace ([FON-05], [PHL-09], [RAL-11], [LAB-16] entre autres) sur la modélisation d'une PàC PEM.

L'objectif général poursuivi dans tous ces travaux a été de chercher à modéliser le comportement de la PàC et sa sensibilité à divers facteurs à partir d'un même modèle phénoménologique se déclinant en plusieurs variantes :

- Sensibilité au point de fonctionnement en courant : modèle quasi-statique
- Sensibilité aux dynamiques en courant : modèle dynamique petit signal (réponse fréquentielle sur des excitations sinusoïdales de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement) et modèle dynamique fort signal pour les sollicitations dynamiques de plus forte amplitude
- Sensibilité aux conditions opératoires : modèle multi-conditions opératoires (RH, T, P, λ ...) en recourant par exemple à des plans d'expérience ([LAB-16])
- Sensibilité aux phénomènes d'usure : intégration de lois dynamiques d'évolution des paramètres du modèle en fonction du stress imposé (perspective).

La méthode envisagée pour construire et paramétrer un tel modèle consiste à croiser les types de caractérisations en combinant des méthodes in situ (EIS, balayages et plus généralement sollicitations

fort signal, $V(J)$, échelons...) et ex-situ (méthodes sous H_2/N_2 par exemple : voltammétrie cyclique, galvanométrie...). Dans ce contexte, l'intégration du phénomène d'oxydation du Pt parmi les phénomènes décrits participe au développement du modèle et à l'enrichissement global de la démarche.

Le chapitre présentera brièvement dans un premier temps le modèle phénoménologique de la PàC pris comme base pour ces analyses, ainsi que différentes limites associées à l'emploi de ce modèle. Les constats ayant motivé la démarche d'introduction de l'oxydation du Pt dans la modélisation des performances sous gaz actifs seront en particulier exposés.

Les équations de la cinétique d'oxydation du Pt tirées de [DAR-03] sont ensuite détaillées avant d'analyser leur couplage avec le modèle quasi-statique énoncé préalablement. Des signatures théoriques se dégageant sur le comportement quasi-statique de la tension avec notamment l'apparition d'un terme de pertes supplémentaires lié au taux de recouvrement surfacique de la surface active par la couche d'oxyde sont ensuite analysées.

L'impact dynamique de l'introduction de ce phénomène sur les tracés d'impédance autour d'un point de fonctionnement en courant est ensuite observé et discuté sur des résultats de simulation avant d'observer la réponse du modèle complet sur des sollicitations dynamiques de fortes amplitudes. Un résumé des signatures amenées par l'oxydation du Pt sur le comportement de la PàC est ensuite effectué.

Dans l'optique de se servir d'un même modèle pour des identifications paramétriques sur différents types de caractérisation, une démarche de modélisation du comportement de la PàC en configuration H_2/N_2 est ensuite entamée à partir des mêmes équations modélisant la cinétique d'oxydation du Pt. Des comportements sur des balayages linéaires aller-retour en tension (voltammétrie cyclique) et en courant (galvanométrie cyclique) sont simulés et discutés.

Deux applications prospectives de ce support de modélisation sont ensuite analysées dans un dernier temps pour servir de support aux travaux des chapitres II et IV.

V.2. Description du modèle originellement considéré et de ses limites

Cette partie propose d'exposer brièvement dans un premier temps le modèle de la PàC à partir duquel un couplage sera opéré avec des équations modélisant la cinétique d'oxydation du Pt dans la partie V.3, avant de détailler d'une part, les raisons ayant conduit à ces analyses centrées autour de l'oxydation du Pt et d'autre part les objectifs poursuivis dans ces travaux en termes de modélisation et d'interprétation des différentes phases de caractérisation de la PàC.

V.2.1. Présentation du modèle phénoménologique pris comme base (rappel chapitre II)

Le modèle de fonctionnement de la PàC utilisé (Figure V-2), a déjà été partiellement introduit au chapitre II (partie II.6.2.), ainsi que la description des différents paramètres considérés.

Deux paramètres supplémentaires correspondant aux dynamiques de diffusion et de double-couche électrochimique sont rajoutés : un pseudo-condensateur de diffusion équivalent C_{diff} et un condensateur de double-couche C_{dc} équivalent (leur unité est le F/cm^2).

Le modèle est simplifié par rapport à celui déployé dans [LAB-16] ou encore [MOR-13], avec notamment l'utilisation d'un seul dipôle RC pour les phénomènes de diffusion (pas de présence de

Intégration de l'oxydation du Pt dans la modélisation des performances de PàC (analyses prospectives)

deux dynamiques liées au transport des espèces dans l'AL et la GDL) et l'absence de terme modélisant le transport des protons du ionomère jusqu'aux sites actifs (ou inversement).

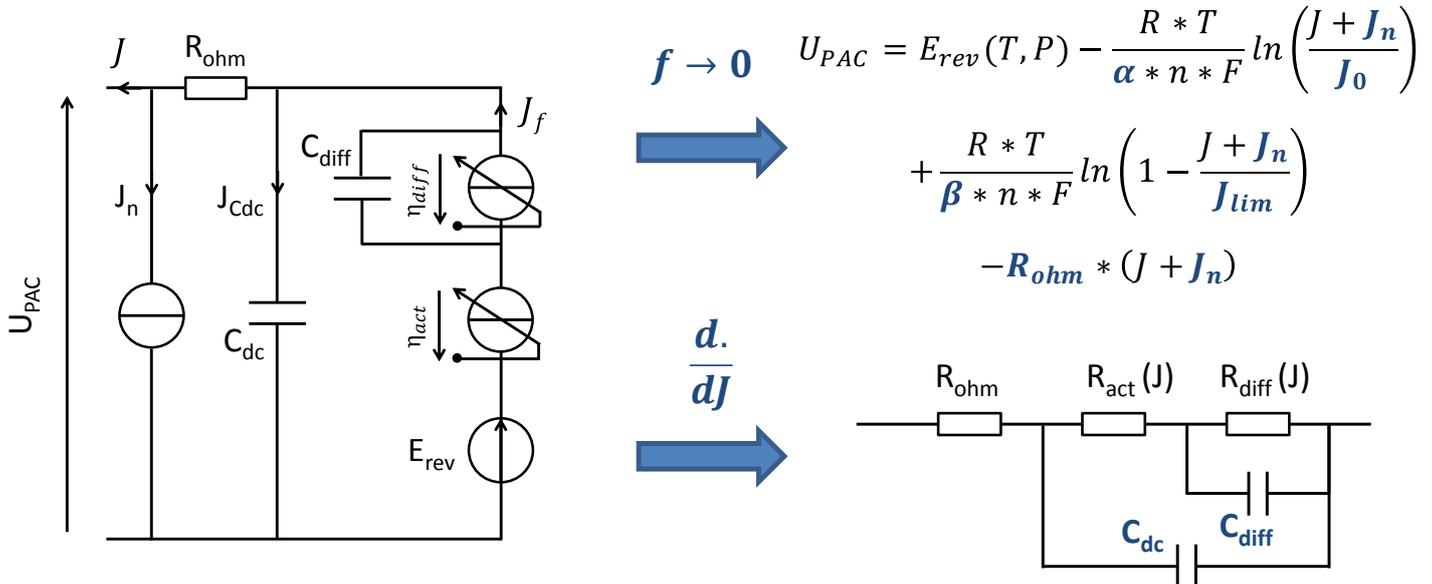


Figure V-2 - Modèle de fonctionnement de la PàC servant de base pour les prochaines parties : modèle fort signal sur la gauche et modèles quasi-statique (en haut) et d'impédance (en bas) sur la droite

Remarque : ce modèle suppose, en toute rigueur, que l'impact de l'anode est négligeable / non-dissociable devant celui de la cathode.

Le Tableau V-1 (repris à partir du Tableau II-12) expose les différents paramètres considérés dans les équations du modèle.

Symbole	Paramètre	Unité
R (8,314)	Constante universelle des gaz parfaits	J/K/mol
F (96485)	Constante de Faraday	C/mol
n (2)	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction	-
T	Température	K
α (0,5)	Coefficient de transfert généralisé de la réaction d'ORR	-
J_n	Densité de courant de crossover (image de la fuite interne du compartiment H ₂ vers le compartiment O ₂)	A/cm ²
J_0	Densité de courant d'échange	A/cm ²
β	Coefficient de diffusion	-
J_{lim}	Densité de courant limite de diffusion	A/cm ²
R_{ohm}	Résistance ohmique : somme de la résistance de membrane, des résistances de contact et des électrodes	$\Omega.cm^2$
C_{dc}	Capacité de double-couche	F/cm ²
C_{diff}	Capacité de diffusion équivalente	F/cm ²

Tableau V-1 - Liste des paramètres du modèle servant de base pour les analyses présentées dans le chapitre V (repris de II.6.2.)

Le terme p_{SEA} introduit dans le chapitre II est considéré égal à 1 dans ce chapitre et n'apparaît donc pas dans l'expression quasi-statique de la tension, étant donné que l'on raisonne à un instant donné et non pas avec une évolution irréversible de surface active entre deux temps.

La tension réversible théorique E_{rev} est calculée à partir de la variation d'enthalpie libre standard de la réaction à la température considérée et du terme de Nernst dépendant des pressions partielles d' H_2 et d' O_2 (l'activité de l' H_2O considérée comme liquide étant prise égale à 1).

Les expressions des résistances d'activation R_{act} et R_{diff} proviennent respectivement de la dérivation des pertes η_{act} et η_{diff} avec J : $R_{act}(J) = \frac{d\eta_{act}}{dJ} = \frac{R*T}{\alpha*n*F*J}$ et $R_{diff}(J) = \frac{d\eta_{diff}}{dJ} = \frac{R*T}{\beta*n*F*(J_{lim}-J)}$.

Ce modèle en l'état convient bien pour la description et la modélisation des caractéristiques $V(J)$ et des EIS, ainsi que pour des sollicitations fort signal de type balayage sinus parcourant le domaine de fonctionnement en densité de courant (cf. chapitre III, Figure III-10 et Figure III-11) sous gaz actifs. Il ne permet en revanche pas de décrire le comportement de la PàC en H_2/N_2 lors de sollicitations de type voltammétries cycliques.

V.2.2. Limites et « angles morts » du modèle phénoménologique de la PàC précédemment formulé

Durant ses travaux de thèse, I. Labach ([LAB-16]) a déployé une analyse poussée de l'exploitation combinée de différents types de caractérisation (notamment des $V(J)$ et EIS) pour la paramétrisation du modèle de fonctionnement de la PàC sur des monocelles PEM BT H_2/Air (le lecteur est invité à se référer à ses travaux pour une description détaillée de la construction du modèle utilisé).

Plusieurs limites ont été pointées du doigt à cette occasion sur l'ensemble du processus de modélisation et d'identification des paramètres du modèle à partir des différentes phases de caractérisation de la PàC.

En particulier, une absence de cohérence entre les EIS et les $V(J)$ a été constatée de manière récurrente sur l'ensemble des points de courant du domaine de fonctionnement de la PàC : un écart conséquent a été mesuré de manière systématique entre l'intersection du tracé de Nyquist aux basses fréquences avec l'axe des réels (que l'on notera $R_{BF}^{1ère\ inter}$) sur les EIS et la dérivée de la tension par rapport au courant sur la $V(J) \frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$.

Théoriquement, lorsque la fréquence du sinus d'excitation en courant tend vers 0 durant l'EIS, le comportement impédant de la PàC doit se rapprocher de celui d'une résistance pure, somme de la contribution de tous les phénomènes impliqués dans la conversion électrochimique, et égale à la dérivée de l'expression en quasi-statique de la tension par rapport au courant.

Ce biais entre les deux valeurs ($R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$) a par ailleurs déjà été constaté dans la littérature et divers mécanismes pouvant expliquer sa présence ont été évoqués :

(1) La **formation d'une onde de concentration côté air se propageant dans les canaux et perturbant la spectroscopie d'impédance** a été mentionnée dans plusieurs travaux ([SCH-07(1)], [SCH-07(2)], [MAR-12], [CHE-13] ou [CHA-15] entre autres).

Schneider et al. ont été les premiers à mentionner ce phénomène en faisant le constat expérimental de la présence d'une oscillation de la concentration en sortie de pile côté air lors d'une spectroscopie

d'impédance et en mettant en évidence la propagation de l'onde de concentration à l'aide d'une cellule segmentée ([SCH-07(1)]), avant de proposer une démonstration théorique du phénomène de propagation de l'onde le long du canal ([SCH-07(2)]).

Durant l'EIS, pour les basses fréquences, une onde de concentration se forme au niveau du canal à cause de la variation sinusoïdale de la concentration de réactif à l'interface membrane/couche catalytique imposée par le courant (l'hypothèse de Nernst assumant que les variations de concentration à l'interface canal/GDL sont effacées grâce au rôle de tampon des couches diffusives et servant à résoudre la loi de Fick pour la modélisation des phénomènes diffusifs ne peut donc plus s'appliquer).

Cette onde se propage ensuite par convection le long du canal en s'amplifiant et vient perturber la spectroscopie d'impédance en provoquant un deuxième arc d'une amplitude assez importante (comme simulé dans [CHE-13]) et qui peut, à tort, être attribuée à la diffusion dans la GDL. Schneider et al. notent une sensibilité décroissante de cette onde au coefficient de surstoéchiométrie d'air mais aucun effet de l'amplitude de l'excitation sinusoïdale en courant durant l'EIS.

Cette onde commence à se former à des fréquences caractéristiques proches de 1 Hz comme montré de manière théorique dans [KUL-12]. Schneider et al. mentionnent également que dans le cas d'utilisation d'O₂ pur à la cathode, aucune oscillation dans les canaux ne serait a priori à déplorer.

Maranzana et al. soulignent pour leur part que, comme les débits ne sont pas asservis par rapport au sinus de courant durant l'EIS et que de ce fait l'EIS s'effectue à coefficient de surstoéchiométrie variable (ce qui n'est pas le cas des mesures quasi-statiques), les valeurs de $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$ ne peuvent converger théoriquement quand la fréquence tend vers 0 Hz ([MAR-12]).

Chandesris et al. ([CHA-15]) proposent, pour leur part, une formule d'estimation de ce biais sur un point de courant fixe dépendant simplement du coefficient de surstoéchiométrie d'air et du courant de polarisation sur lequel est effectué l'EIS.

(2) La présence d'intermédiaires réactionnels durant la réaction de réduction de l'O₂ à la cathode (ORR) adsorbés sur les sites de Pt peut, d'après certaines études, entraîner un comportement inductif aux basses fréquences de l'impédance de la PàC.

Ce comportement inductif obtenu sur des simulations dans [ANT-01] et [BUL-02] pourrait expliquer, par un rebouclage du tracé de Nyquist aux très basses fréquences (qui ne sont habituellement pas explorées lors des EIS), la divergence apparente entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$.

La présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en tant qu'intermédiaire réactionnel peut également entraîner théoriquement des arcs inductifs aux basses fréquences comme développé dans [CRU-15] où l'auteur propose un modèle d'impédance de la PàC associé avec modélisation de l'ORR en deux étapes. Roy et al. ([ROY-07]) proposent également un modèle d'impédance faisant apparaître un arc inductif aux basses fréquences en considérant la coexistence des deux réactions (réduction de l'O₂ en H₂O₂ et réduction de l'H₂O₂ en H₂O).

La présence d'un arc inductif sur le tracé d'impédance aux basses fréquences peut également être provoqué par l'anode suite à un empoisonnement au CO ([WAG-04]).

Schneider et al. dans un autre travail ([SCH-08(2)]) montrent qu'il est possible d'obtenir des diagrammes d'impédance exhibant une large boucle inductive aux basses fréquences (et donc une

divergence apparente de $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$) en faisant osciller la valeur de la résistance de la membrane durant l'EIS. Les auteurs, dans des conditions d'assèchement suffisamment fortes, effectuent une EIS en superposant un sinus de courant de 1 kHz au sinus d'excitation principal pour suivre l'évolution de la résistance ohmique associée à la membrane le long de l'EIS. La dynamique d'hydratation de la membrane gouvernée par l'eau produite par la réaction (et donc par le sinus de courant) engendre à son tour une oscillation de la résistance ohmique aux très basses fréquences et modifie la réponse impédante de la PàC.

(3) Enfin, la **présence d'oxydes de Pt**, et avec elle l'existence d'une cinétique d'oxydation du catalyseur durant l'EIS venant se coupler avec l'ORR, peut également causer des arcs inductifs aux basses fréquences comme développé dans [ROY-07] et [SET-15].

Ces divers travaux montrent qu'il est possible, en tout cas dans certains cas, d'expliquer la différence entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$ en intégrant à la modélisation du fonctionnement de la PàC certaines dynamiques d'ordre cinétique causées par la présence d'intermédiaires réactionnels et/ou d'oxydation du catalyseur. Dans ce cas-là, la différence constatée expérimentalement entre les deux valeurs proviendrait du fait que le domaine fréquentiel dans lequel se fait le rebouclage inductif du tracé de Nyquist de $R_{BF}^{1ère\ inter}$ vers $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$ n'est en général pas caractérisé lors des tracés d'impédance pour des raisons de stabilité et de temps de mesure.

En revanche, dans le cas des oscillations dans les canaux, aucun comportement inductif aux très basses fréquences ne viendrait a priori « reboucler » le tracé de Nyquist vers la pente de la V(J).

Dans le cas des caractérisations effectuées en H₂/O₂ durant la campagne de vieillissement décrite durant le chapitre III, ce biais a également été constaté entre les mesures d'EIS et de V(J) sur les 4 monocellules (comme précisé en introduction). Une illustration de la divergence entre les deux points à 1 A/cm² ainsi que l'évolution de la différence $R_{BF}^{1ère\ inter} - \frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$ sur les différents paliers de courant est présentée Figure V-3.

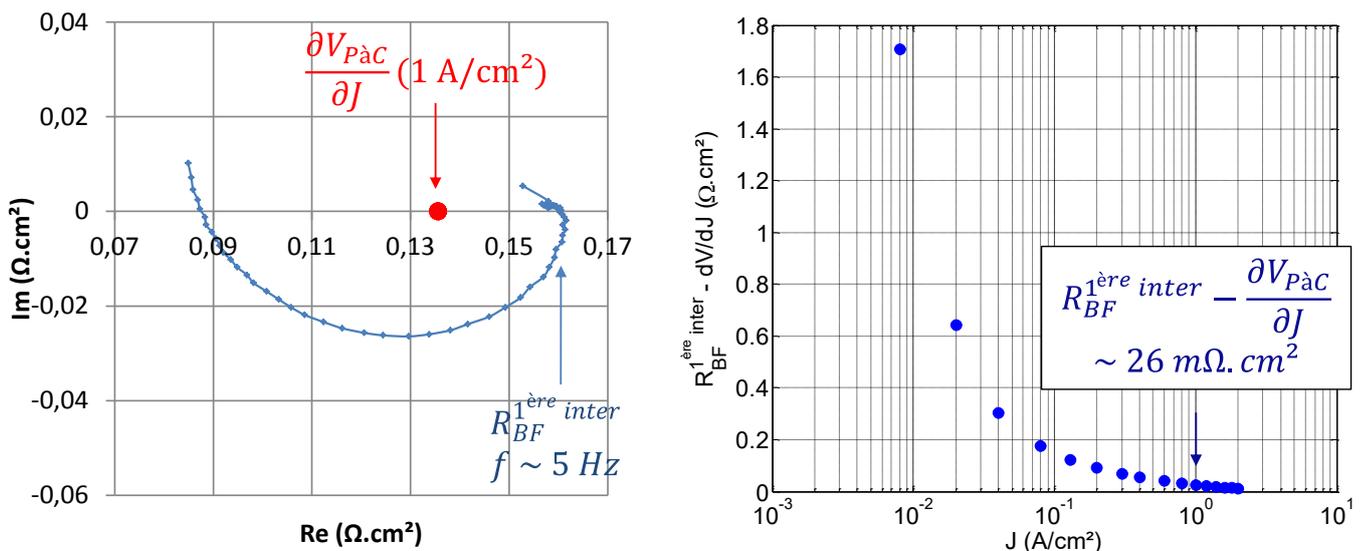


Figure V-3 - Biais entre la première intersection du tracé de Nyquist avec l'axe des réels aux basses fréquences ($R_{BF}^{1ère\ inter}$) et pente de la courbe de polarisation $dV_{PàC}/dJ$; illustration sur une EIS (PAC1 @ t251) tracée à 1 A/cm² (graphe de gauche) et évolution du biais ($R_{BF}^{1ère\ inter} - dV_{PàC}/dJ$) aux différentes densités de courant (graphe de droite)

Sur les EIS de la campagne, une amorce de boucle inductive est visible aux basses fréquences (entre 10 et 0,1 Hz) sans que toutefois elle ne soit confirmée pour des raisons de stabilité des mesures.

Le biais entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$ présente en outre une sensibilité assez forte au courant de polarisation avec notamment des valeurs qui s'envolent aux basses densités de courant quand une valeur quasi-nulle est constatée à 2 A/cm² (les deux points sont confondus).

Cette tendance aux fortes densités de courant contraste avec les résultats d'I. Labach sur des tracés équivalents obtenus suites à des caractérisations sur une monocellule H₂/Air ([LAB-16]) où le biais entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$ présentait une sensibilité croissante avec la densité de courant.

Comme dans notre cas on utilise de l'O₂ pur à la cathode, on peut supposer (comme suggéré dans SCH-08]) que le phénomène d'oscillation dans les canaux peut devenir négligeable ici tandis qu'il est prépondérant dans le cas d'un fonctionnement avec de l'air.

Les mesures de R_{ohm} montrent de plus une stabilité assez marquée sur l'ensemble du domaine de caractérisation en densité de courant lors des caractérisations, ce qui exclurait a priori l'hypothèse d'une oscillation de R_{ohm} durant l'EIS provoquant l'apparition d'une dynamique inductive aux basses fréquences visible dans [SCH-08(2)] où l'état d'assèchement de la membrane était beaucoup plus important.

Par élimination, le biais serait donc provoqué par une cause d'ordre cinétique : la présence d'intermédiaires réactionnels lors de l'ORR et/ou la dynamique d'oxydation du catalyseur. Comme le biais est croissant aux basses densités de courant et avec le potentiel de l'électrode O₂ d'une part, et qu'on sait d'autre part que l'état d'oxydation du catalyseur augmente avec le potentiel, c'est sur cette piste que l'on va se pencher prioritairement.

Outre le biais constaté sur les EIS entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PàC}}{\partial J}$, I. Labach mentionne dans ses travaux ([LAB-16]) le phénomène d'oxydation du Pt comme étant possiblement responsable (ou co-responsable) de deux comportements observés sur les V(J) expérimentales :

- La tension à vide (OCV) inférieure à la tension théorique réversible : la présence d'un potentiel mixte provoquée par la présence de la réaction d'oxydation du Pt est invoquée de même que le courant de crossover pour expliquer les valeurs expérimentales de tension inférieures à la tension théorique à vide. Zhang et al. ([ZHA-06]) proposent également une expression de l'OCV dépendante du courant de crossover H₂ et du potentiel mixte ($E_{corrected}^{OCV} = E_{Measured}^{OCV} + \Delta E_{O_2-Pt}^{OCV} + \Delta E_{H_2-xover}^{OCV}$).
- Le doublement de la pente de Tafel entre les basses et les fortes densités de courant (passant de -60 mV/décade à -120 mV/décade).

Un ensemble d'éléments provenant également de divers retours d'expérience internes au laboratoire Laplace sur des comportements expérimentaux de la PàC inexpliqués par le modèle utilisé jusqu'à maintenant, de même que plusieurs travaux faisant mention de l'oxydation du Pt durant l'utilisation de la PàC ont ainsi guidé cette volonté d'investiguer dans cette direction.

Au cours des prochains paragraphes, une tentative de couplage d'un modèle d'oxydation du Pt développé par Darling et Meyers ([DAR-03]) avec un modèle de la PàC se rapprochant des modèles utilisés classiquement au laboratoire Laplace sera présenté.

V.3. Développement du modèle d'oxydation du Pt et couplage avec un modèle classique sous gaz actifs

Plusieurs approches développées dans la littérature proposent déjà d'intégrer la présence d'une couverture d'oxydes de Pt à la cathode à la modélisation des performances quasi-statiques et dynamiques de la PàC.

S'il n'est pas dans les objectifs de ce chapitre de produire une étude bibliographique exhaustive de la modélisation de l'oxydation du Pt sur les PàC, on peut mentionner quelques travaux se penchant sur cette thématique :

- Souvent l'objectif recherché est de reconstituer l'évolution du taux de recouvrement surfacique en oxydes à partir d'un profil de tension de PàC donné afin d'étudier la perte de surface active occurrente par dissolution du Pt.

Le but final est de modéliser un mécanisme dégradant (dissolution du Pt entraînant une perte de surface active irréversible) dépendant d'un mécanisme réversible (oxydation du Pt) et d'étudier l'impact de variables telles que le rayon moyen des particules de Pt ou bien le profil des cycles de tension sur les dynamiques des deux réactions qui sont couplées.

Ces modèles proposant un couplage des deux mécanismes ont été, entre autres, développés dans [DAR-03], [BI-07], [ZHA-12(2)] ou [AHL-13]. La modélisation de l'oxydation du Pt est ici seulement une étape en vue d'estimer la perte de surface active par dissolution du Pt à partir d'un profil de tension donné.

Le lien exprimant la dépendance du taux de recouvrement surfacique en oxyde θ au potentiel de l'électrode O_2 est donc modélisé, mais l'effet de ce recouvrement sur les performances de la PàC n'est en revanche pas explicité.

- Plusieurs travaux proposent de prendre en compte l'influence de la couverture d'oxyde sur les performances quasi-statiques. C'est le cas de [SUB-12] où les auteurs proposent d'intégrer le paramètre θ en modifiant la loi de Butler-Volmer de réduction de l' O_2 (ORR).

L'impact de la présence d'oxyde sur la surface active disponible pour la réaction principale est pris en compte, de même que l'influence de θ sur le coefficient de transfert de charge de l'ORR α et sur l'ordre de la réaction γ .

Le paramètre θ est, dans cette étude, directement estimé pour chaque valeur prise par le potentiel de l'électrode O_2 entre 0,6 V et 0,9 V à partir de mesures en configuration voltammétrique.

Jomori et al. ([JOM-12]) intègrent également dans leur modèle quasi-statique un terme de pertes dépendant du taux de recouvrement en oxydes sans préciser sous quelle forme sont ces oxydes (PtOH, PtO, PtO₂...). Le terme de pertes associé à la présence de ces oxydes est finalement considéré comme constant avec le courant.

- Enfin, comme précisé auparavant, certains travaux s'intéressent en particulier à la modélisation du couplage entre l'ORR et l'oxydation du Pt sur les spectroscopies d'impédance (EIS) et donc aux interactions dynamiques existantes entre les deux mécanismes.

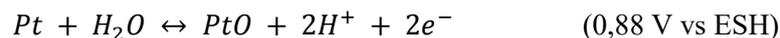
Les travaux de Setzler et al. ([SET-15]) modélisent ainsi l'arc inductif aux très basses fréquences sur les EIS en introduisant un mécanisme d'oxydation du Pt suivant plusieurs étapes réactionnelles. Les paramètres du modèle utilisé sont par ailleurs identifiés lors d'un autre travail ([RED-14]) en utilisant des données issues de voltammétries cycliques.

De la même manière, Roy et al. ([ROY-07]) proposent d'intégrer l'impact de l'oxydation du Pt dans un modèle d'impédance de la PàC en prenant également en compte la réaction de dissolution du Pt. Le modèle est capable de simuler des arcs inductifs aux basses et très basses fréquences (entre 10^{-1} et 10^{-4} Hz en fonction du courant de polarisation).

La démarche déployée dans ce chapitre consiste à explorer, en introduisant l'oxydation du Pt dans la modélisation des performances de la PàC, les potentialités de ce phénomène à lever des verrous liés à l'incompréhension de certains comportements statiques et dynamiques observés expérimentalement, notamment pour les cas illustrés en introduction (cf. Figure V-1).

Plusieurs hypothèses simplificatrices sont prises pour réaliser ces premières analyses théoriques :

- On ne considère la présence que d'un seul oxyde (PtO) sur le Pt et donc une seule réaction d'oxydation du Pt en PtO à partir de l'eau présente à la cathode :



- L'influence de la pression partielle d'O₂ à la cathode sur la couverture d'oxydes et sur la cinétique de la réaction est négligée (hypothèse reprise dans [SUB-12]).
- Aucun effet de la couverture d'oxyde sur le coefficient de transfert de charge global de l'ORR α , de même que sur l'ordre de la réaction γ , n'est pris en compte. Seul l'effet de la couverture d'oxydes sur la surface active disponible est intégré dans le couplage entre les deux modèles.
- On considère que la couverture d'oxydes se crée de manière uniforme sur l'ensemble de la surface active.

V.3.1. Equations d'oxydation du platine développées dans [DAR-03]

Les équations du modèle développées par la suite sont reprises de l'article de Darling et Meyers consacré à la modélisation de la dissolution du Pt.

Comme mentionné auparavant, l'objectif initial poursuivi par les auteurs est de modéliser les deux mécanismes d'oxydation du Pt en PtO et de dissolution du Pt en Pt²⁺ (la dissolution du film de PtO en Pt²⁺ n'est pas considérée comme le mécanisme prépondérant dans l'article).

Dans notre cas, la réaction de dissolution du Pt est négligée pour ne s'intéresser qu'à l'impact de l'oxydation du Pt sur la surface active disponible pour la réaction principale (ORR).

Ainsi, dans l'équation (V-2), le terme associé à cette dissolution et exprimé dans [DAR-03] disparaît.

Les deux équations utilisées par Darling et Meyers pour modéliser la cinétique d'oxydation du Pt sont décrites ci-après :

$$j_{PtO} = n * F * k_{PtO} * \left[e^{\frac{-\omega * \theta}{RT}} * e^{\frac{\alpha_a * n * F}{R * T} * (U - U_{PtO})} - \theta * \left(\frac{[H^+]}{[H^+]_{ref}} \right)^2 * e^{\frac{-\alpha_c * n * F}{R * T} * (U - U_{PtO})} \right] \quad (V-1)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{j_{PtO}}{n * \Gamma} \quad (V-2)$$

Avec :

- U le potentiel de l'électrode O_2 en V
- j_{PtO} le courant global d'oxydation du Pt en PtO en A/cm^2Pt
- θ le taux de recouvrement surfacique de la surface de Pt en PtO (sans unité)
- U_{PtO} le potentiel d'oxydation du Pt en V
- k_{PtO} la constante de vitesse pour l'oxydation du Pt en PtO en $mol/cm^2Pt/s$
- ω le paramètre d'interaction énergétique PtO-PtO en J/mol
- α_a le coefficient de transfert de la réaction d'oxydation du Pt dans le sens anodique (sans unité)
- α_c le coefficient de transfert de la réaction d'oxydation du Pt dans le sens cathodique (sans unité)
- $[H^+]$ la concentration en H^+ en mol/L
- R la constante des gaz parfaits ($8,314 J/mol/K$)
- T la température en K
- F la constante de Faraday ($96485 C/mol$)
- n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydation du Pt (ici $n = 2$)
- Γ la charge spécifique du polycristallin de Pt ($210 \mu C/cm^2Pt$)

L'équation (V-1) représente une loi de Butler-Volmer modifiée intégrant la dépendance des courants d'oxydation du Pt (comptés positivement) et de réduction de la couche d'oxyde (comptés négativement) au taux de recouvrement surfacique θ et au potentiel U .

Paramètre	Valeur	Unité
ω	30000	J/mol
α_a	0,35	(-)
α_c	0,15	(-)
k_{PtO}	$1,36 \cdot 10^{-11}$	$mol/cm^2Pt/s$
U_{PtO}	0,76	V

Tableau V-2 - Valeurs des paramètres de l'équation (V-1) reprises de [DAR-03]

La valeur utilisée dans l'article pour U_{PtO} (Tableau V-2) est d'environ 0,76 V ce qui peut paraître assez bas par rapport aux valeurs classiquement associées à ce potentiel (0,88 V vs ESH). Cette valeur trouve une justification théorique pour les auteurs dans la prise en compte du rayon moyen des particules de Pt et de paramètres énergétiques tels que les tensions de surface du Pt et du PtO. Elle est également le fruit de constats expérimentaux sur des voltammétries cycliques sur lesquelles la présence d'oxydes est visible à des potentiels plus bas.

Les auteurs soulignent d'ailleurs que l'on pourrait également attribuer cette apparition d'oxydes à une formation plus précoce de Pt en PtOH qui s'oxyde ensuite en PtO. Jomori et al. ([JOM-12])

Intégration de l'oxydation du Pt dans la modélisation des performances de PàC (analyses prospectives)

modélisent par ailleurs la présence d'oxydes (PtOx) par une seule équation globale avec un potentiel U_{PtOx} à 0,76 V.

L'équation (V-2) explicite le lien de proportionnalité unissant le nombre d'électrons transférés lors de la réduction de la couche d'oxyde (ou de l'oxydation du Pt en PtO) à la variation de la fraction d'oxydes présents sur le Pt au cours du temps (taux de recouvrement θ).

En outre, dans l'article ([DAR-03]), la somme des coefficients α_a et α_c correspondant aux coefficients de transfert de la réaction dans les sens anodique et cathodique multiplié par le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (n) est égale à 1. Les mêmes conventions sont reprises par ailleurs dans [ZHA-12(2)] et [BI-07] où les auteurs réemploient une loi identique.

Les valeurs des paramètres du modèle spécifiées Tableau V-2 sont conservées par rapport à l'article original et sont utilisées telles quelles pour les prochaines simulations. Aucune étape d'ajustement des paramètres par rapport à d'éventuelles mesures n'est donc rajoutée.

Note au lecteur : à partir de ce point, les analyses et développements d'équations proposés, tirés des expressions initiales de modélisation de la réaction d'oxydation du Pt dans les travaux de Darling et Meyers, sont propres à ces travaux de thèse.

L'expression (V-1) met en lumière le fait qu'il existe des couples (θ ; U) solutions de l'équation en régime permanent, autrement dit une couverture d'oxydes stabilisée pour chaque valeur du potentiel U.

On peut retrouver l'expression liant U et θ en régime statique à partir des deux équations précédentes. Comme on est en régime permanent on a :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{j_{PtO}}{n * \Gamma} = 0$$

Par ailleurs, on peut faire l'hypothèse (reprise dans [DAR-05]) qu'il n'existe pas de limitation diffusionnelle amenée par le transport des protons du ionomère jusqu'aux sites actifs (ou inversement) pour l'ordre de grandeur des courants d'oxydation du Pt considérés ici dans le cadre du couplage des deux modèles ($\frac{[H^+]}{[H^+]_{ref}} = 1$), ce qui simplifie le terme de droite dans l'équation (V-1).

Si l'on couple les équations (V-2) et (V-1), l'équation peut être reformulée pour n'avoir plus que l'expression de U en fonction de θ :

$$U = U_{PtO} + \frac{RT}{F} * \left(\ln(\theta) + \frac{\omega\theta}{RT} \right) \quad (V-3)$$

On peut d'ores et déjà mettre en avant que cette équation n'est pas inversible et qu'il est donc impossible d'exprimer analytiquement θ en fonction de U en régime statique.

Une résolution numérique est en revanche envisageable pour remonter aux valeurs de θ d'après les valeurs mesurées de U.

La Figure V-4 présente, dans cet esprit, la caractéristique θ/U de manière inversée (θ en fonction de U) mettant en regard les valeurs de θ et de U en régime stabilisé à 70 °C.

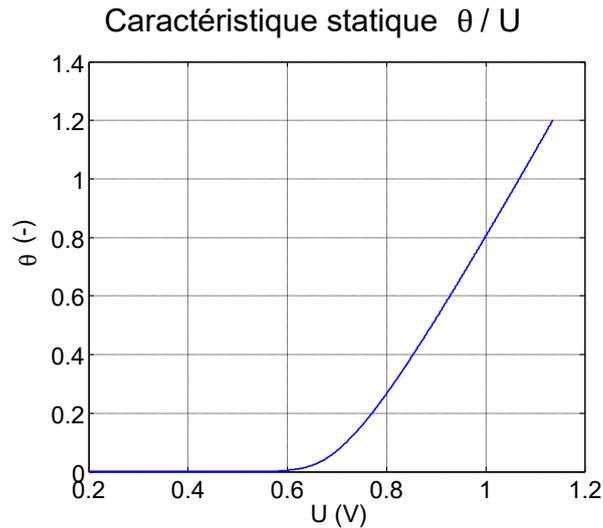


Figure V-4 - Caractéristique statique donnée par l'équation (V-3) des couples ($\theta ; U$) en régime stabilisé, θ étant le taux de recouvrement surfacique en PtO et U le potentiel de l'électrode O_2

V.3.2. Couplage avec le modèle quasi-statique

Le couplage des équations précédentes avec le modèle quasi-statique se fait, comme mentionné auparavant, au niveau de la surface active disponible pour l'ORR : les sites occupés par les oxydes de Pt vont limiter la réaction principale en diminuant la surface active.

Afin de développer ce couplage, on raisonnera à partir de la densité de courant d'échange de la réaction d'ORR J_0 .

La densité de courant d'échange J_0 introduite dans le chapitre II (II.6.2.) ne dépend pas explicitement de la surface active mais peut être réécrite comme le produit de la densité de courant d'échange spécifique du Pt et du paramètre SEA exprimant le rapport entre surface de Pt disponible et surface géométrique de l'AME :

$$J_0 = J_0^{Pt} * SEA \tag{V-4}$$

Avec J_0^{Pt} en A/cm^2Pt et SEA la surface active (ou facteur de rugosité) en cm^2Pt/cm^2_{MEA} .

La présence d'oxydes vient modifier l'expression de J_0 :

$$J_0 = J_0^{Pt} * SEA * \max(0 ; 1 - \theta) + J_0^{PtO} * SEA * \theta \tag{V-5}$$

Avec J_0^{PtO} la densité de courant d'échange spécifique sur du PtO et le terme $\max(0 ; 1 - \theta)$ prenant en compte le fait que le film de PtO peut grossir au-delà d'une monocouche ($\theta > 1$) comme précisé dans [DAR-03] et repris dans [ZHA-12(2)].

Cette formule permet de pondérer le calcul de la densité de courant d'échange en fonction de l'état d'oxydation du catalyseur et ainsi de faire apparaître l'impact de la présence de ces oxydes.

Une valeur de $1,7.10^{-10} A/cm^2Pt/PtO$ à $30\text{ }^\circ C$ est par ailleurs donnée pour la densité de courant d'échange spécifique d'une surface présentant un mix Pt/PtO dans [SON-08] (reprise de [PAR-92]). On peut donc la considérer comme un ordre de grandeur représentatif pour la valeur de J_0^{PtO} .

D'un autre côté, la densité de courant d'échange spécifique sur du Pt est donnée autour de $2,8.10^{-7}$ A/cm²Pt par la même source, ce qui ne rendrait la contribution du terme $J_0^{PtO} * SEA * \theta$ notable (1/10 du terme $J_0^{Pt} * SEA * \max(0; 1 - \theta)$) qu'à partir de valeurs de θ supérieures à 0,99 en considérant l'ordre de grandeur représentatif donné pour J_0^{PtO} .

Sachant qu'avec le jeu de paramètres utilisé, la couverture surfacique de PtO n'excède jamais ces valeurs-là (> 0,99) sur les potentiels pris par l'électrode, on peut négliger ce deuxième terme et réécrire l'équation (V-5) :

$$J_0 = J_0^{Pt} * SEA * (1 - \theta) \quad (V-6)$$

On retrouve ainsi le terme J_0 précédent (c'est-à-dire sans prendre en compte la présence d'oxydes de Pt, cf. équation (V-4)) multiplié un terme $(1 - \theta)$. L'expression du terme correspondant aux pertes d'activation de la courbe de polarisation peut alors être changée par rapport à celle présentée durant le chapitre II au II.6.2 (en considérant le paramètre $p_{SEA} = 1$, étant donné que l'on raisonne à un instant donné et non pas sur l'évolution d'une surface active entre deux temps) :

$$\eta_{act}(J) = \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln \left(\frac{J(+J_n)}{J_0^{Pt} * SEA * (1 - \theta)} \right) \quad (V-7)$$

Ce terme peut à son tour être dissocié en un terme dépendant uniquement de θ d'une part et le terme des pertes d'activation η_{act} classiquement exprimé au II.6.2. en sortant le terme dépendant de θ du logarithme.

L'expression de la tension en régime quasi-statique fait alors apparaître un terme de pertes spécifiquement associé au taux de recouvrement d'oxydes de platine :

$$V_{PAC}(J) = E_{réversible} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{ohm} - \eta_{PtO} \quad (V-8)$$

Avec :

$$\eta_{PtO} = \left| \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln(1 - \theta) \right| \quad (V-9)$$

Les expressions des pertes η_{act} , η_{diff} , et η_{ohm} sont par ailleurs développées dans le chapitre II (équations (II-11), (II-12) et (II-13)) et rappelées ici :

$$\eta_{act}(J) = \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln \left(\frac{J(+J_n)}{J_0} \right) \quad (II-11)$$

$$\eta_{diff}(J) = \frac{R * T}{\beta * n * F} * \left| \ln \left(1 - \frac{J(+J_n)}{J_{lim}} \right) \right| \quad (II-12)$$

$$\eta_{ohm}(J) = R_{ohm} * J(+J_n) \quad (II-13)$$

Le J_0 dans l'expression des pertes d'activation η_{act} correspond donc bien ici à celui de l'expression (V-4) et les pertes η_{PtO} sont découplées des pertes d'activation dans l'expression de la tension sur l'équation quasi-statique.

Comme le taux de recouvrement surfacique est toujours < 1 dans notre cas, le terme en $\frac{R*T}{\alpha*n*F} * \ln(1 - \theta)$ est toujours négatif, d'où la présence de la valeur absolue pour ramener le terme sous forme de pertes (de la même manière que pour les pertes par diffusion η_{diff}).

Afin de pouvoir combiner les équations (V-3) et (V-8), on fait l'hypothèse que le potentiel U est égal à la tension de la PaC additionnée aux pertes ohmiques en négligeant l'influence de l'anode : $U \cong V_{PAC}(J) + \eta_{ohm}$.

Comme visualisé sur la Figure V-4, θ augmente avec U et donc le terme des pertes η_{PtO} augmente quand on explore les faibles densités de courant. A l'inverse, lorsque les densités de courant prennent des valeurs plus importantes, le potentiel de l'électrode diminue et l'état d'oxydation de l'électrode également : les pertes associées au terme η_{PtO} deviennent négligeables.

Les équations (V-3) et (V-8) font apparaître un jeu de deux équations à deux inconnues que sont U et θ ($V_{PAC}(J) \cong U - \eta_{ohm}$). Si comme précisé précédemment l'équation (V-3) ne permet pas d'accéder de manière analytique aux valeurs de θ à partir de celles de U, on peut cependant fusionner les deux équations précédemment citées pour ne plus avoir qu'une expression liant la densité de courant J et θ que l'on peut résoudre numériquement.

Pour un panel de densités de courant J et un jeu de paramètres donnés, U puis ensuite V_{PAC} ainsi que θ sont alors reconstituables.

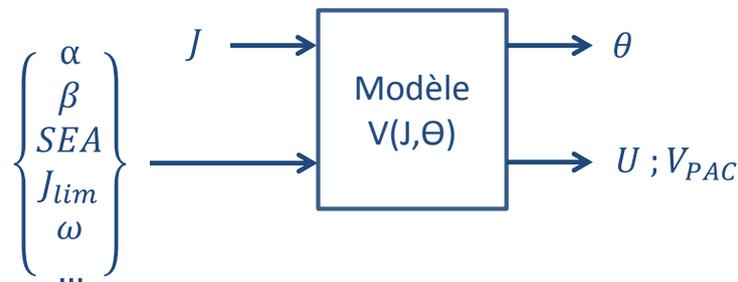


Figure V-5 - Illustration des entrées et sorties du modèle quasi-statique

La Figure V-5 schématise les entrées et sorties du modèle quasi-statique : rien ne le différencie d'un modèle classique si ce n'est que la résolution des équations (V-3) et (V-8) se fait de manière numérique.

Afin de regarder l'impact de l'introduction du terme η_{PtO} sur la courbe de polarisation théorique, la Figure V-6 présente sur la gauche un comparatif des modèles avec et sans le terme lié au taux de recouvrement surfacique de PtO et sur la droite l'ensemble des pertes retracées en fonction de J.

Les valeurs des paramètres utilisées pour ces tracés sont spécifiées Tableau V-2 pour la partie oxydation du Pt (équation (V-3)) et Tableau V-3 pour la partie quasi-statique (équation (V-8)).

La valeur de la tension réversible théorique est calculée d'après [FON-05] à des conditions de température et pressions (partielles H_2 et O_2) respectivement de 70 °C et 2 bara. La valeur de courant d'échange spécifique du Pt J_0^{Pt} est conservée à $2,8.10^{-7}$ A/cm²Pt bien que l'emploi d'une loi

d'Arrhenius eut été envisageable pour se rapprocher d'une valeur plus réaliste à ces conditions de pression et température (comme fait dans [LAB-16]).

De manière plus générale, comme le terme η_{PtO} n'est pas directement dépendant des valeurs de J_0^{Pt} ou de $ECSA$ et que le but de la démarche n'est pas de réaliser une modélisation fine de la densité de courant d'échange, il est plus pratique de raisonner directement avec le paramètre J_0 dont la valeur sur ces simulations est de $9,45 \cdot 10^{-5}$ A/cm² soit dans un ordre de grandeur cohérent pour la réduction de l'O₂.

Paramètre	Valeur	Unité
α	0,5	(-)
β	0,25	(-)
J_{lim}	4	A/cm ²
J_n	$1 \cdot 10^{-3}$	A/cm ²
SEA	350	cm ² Pt/cm ² _{MEA}
J_0^{Pt}	$2,8 \cdot 10^{-7}$	A/cm ² Pt
J_0	$9,45 \cdot 10^{-5}$	A/cm ²
R_{ohm}	0,095	$\Omega \cdot cm^2$
$E_{réversible}(70^\circ C, 2\ bar)$	1,206	V

Tableau V-3- Valeurs des paramètres utilisés pour le modèle quasi-statique

L'ensemble des valeurs des paramètres ainsi que les conditions opératoires ont été choisis de manière à garder une forme de cohérence avec les caractéristiques quasi-statiques réalisées par ailleurs dans le chapitre III sur des monocellules ASE.

Aucune étape d'optimisation pour ajuster le modèle aux mesures n'a été réalisée pour affecter ces valeurs aux différents paramètres, mais les ordres de grandeur de tension ont servi d'indicateurs globaux au moment de choisir des valeurs spécifiques. L'objectif ici est simplement d'analyser des signatures graphiques amenées sur des tracés simples de courbes quasi-statiques après introduction du terme η_{PtO} .

Les deux graphes présentés Figure V-6 montrent que les pertes η_{PtO} présentent bien une allure décroissante avec la densité de courant avec un impact maximal de 50 mV à l'OCV avec ces choix de paramètres (13 mV à 1 A/cm² et 10 mV à 2 A/cm²).

Cette allure est cohérente avec l'état d'oxydation du catalyseur durant le tracé de la courbe de polarisation : aux fortes densités de courant, le potentiel de l'électrode O₂ diminue et son état d'oxydation avec, ce qui rend la surface active disponible plus importante et les pertes associées moindres.

En revanche, aux basses densités de courant, le potentiel O₂ monte à des valeurs où l'état d'oxydation est plus élevé, réduisant la surface active disponible et donc augmentant les pertes associées au taux de recouvrement surfacique en PtO. Le terme η_{PtO} diminue ainsi jusqu'à devenir négligeable à partir d'une certaine valeur du potentiel O₂ (autour de 0,6 V sur la Figure V-4), ce qui signifie que les deux courbes rouge et bleu sur le graphe de gauche Figure V-6 convergent l'une vers l'autre quand J augmente.

En outre, comme η_{PtO} diminue avec la densité de courant, sa dérivée par rapport à J est négative ce qui rend la dérivée globale de la tension par rapport à J du modèle avec prise en compte de η_{PtO} inférieure à celle sans prise en compte du terme η_{PtO} .

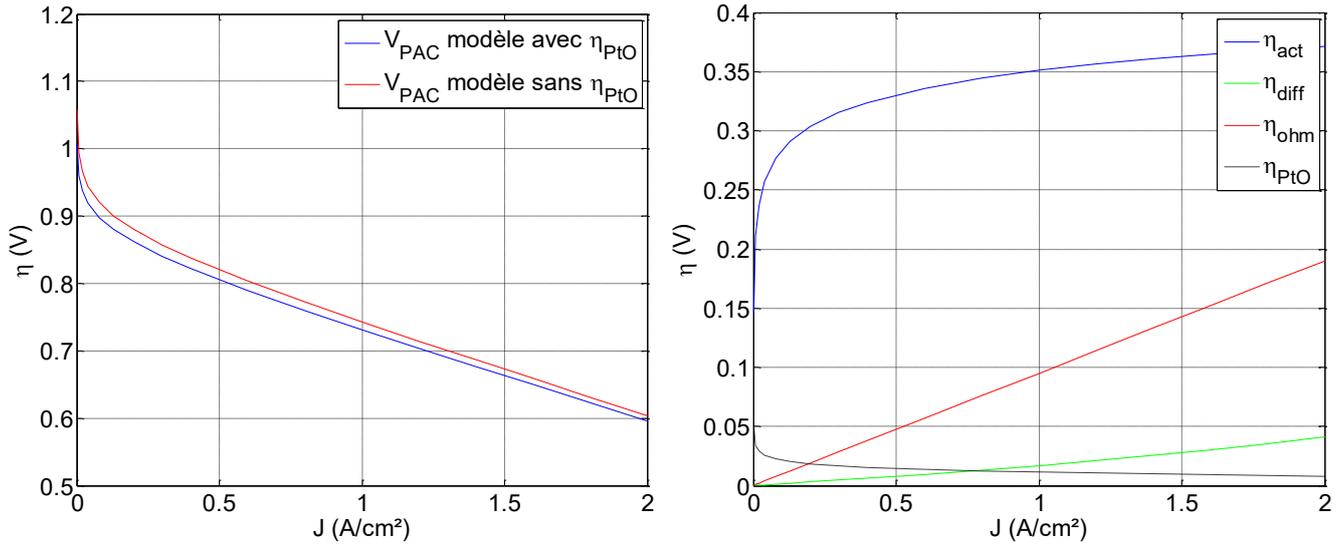


Figure V-6 - Comparaison de caractéristiques quasi-statiques V(J) théoriques avec ou sans prise en compte du taux de recouvrement surfacique de PtO (graphe de gauche) ; tracés des différentes pertes (graphe de droite)

On peut par ailleurs s'intéresser à l'expression de cette dérivée de la tension par rapport à J dans le cas du modèle avec η_{PtO} , ce qui nous donnera de manière équivalente des informations sur l'expression de l'impédance de la PaC quand la fréquence tend vers 0 Hz.

Expression de l'impédance de la PaC quand $f \rightarrow 0$ Hz ($R_{DC} = \frac{dV_{PAC}}{dJ}$) pour le modèle avec prise en compte du taux de recouvrement en oxydes :

On raisonnera ici avec le potentiel de l'électrode O₂ noté U ($U \cong V_{PAC}(J) + R_{ohm} * J$). U dépend de J et θ , on a donc :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial J} \right)_{\theta} * dJ + \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{J} * d\theta \quad (V-10)$$

Soit, en négligeant J_n :

$$\frac{dU}{dJ} = - \frac{R * T}{\alpha * n * F * J} - \frac{R * T}{\beta * n * F * (J_{lim} - J)} - \frac{R * T}{\alpha * n * F * (1 - \theta)} * \frac{d\theta}{dJ} \quad (V-11)$$

L'équation (V-11) fait déjà apparaître les expressions des résistances d'activation ($R_{act} = \frac{R*T}{\alpha*n*F*J}$) et de diffusion ($R_{diff} = \frac{R*T}{\beta*n*F*(J_{lim}-J)}$) issues des dérivées partielles des termes η_{act} et η_{diff} par rapport à J dans la formule de l'impédance totale quand $f \rightarrow 0$ Hz.

Par ailleurs, les équations (V-3) et (V-8) peuvent être combinées dans une seule équation ne faisant apparaître que des termes fonction de θ d'un côté et de J de l'autre :

$$\begin{aligned} f(\theta) &= U_{PtO} + \frac{RT}{F} \left(\ln(\theta) + \frac{\omega\theta}{RT} \right) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln(1 - \theta) \\ &= E_{réversible} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{J(+J_n)}{J_0} \right) + \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{J(+J_n)}{J_{lim}} \right) = f(J) \end{aligned} \quad (V-12)$$

De cette égalité entre $f(J)$ et $f(\theta)$, on peut déduire l'expression de $\frac{d\theta}{dJ}$ (équation (V-13)).

$$\frac{d\theta}{dJ} = \frac{f'(J)}{f'(\theta)} \quad (V-13)$$

Ce qui permet d'obtenir in fine l'expression de $\frac{dU}{dJ}$ en réintroduisant (V-13) dans (V-11) :

$$\frac{dU}{dJ} = -(R_{act} + R_{diff}) * \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right)} \right) \quad (V-14)$$

Cette expression peut être reformulée de manière à faire apparaître une résistance en parallèle de la somme de R_{act} et R_{diff} que l'on nommera R_{PtO} .

Après être passé en convention récepteur, on a finalement :

$$\frac{dU}{dJ} = \frac{(R_{act} + R_{diff}) * R_{PtO}}{(R_{act} + R_{diff} + R_{PtO})} \quad (V-15)$$

Avec

$$R_{PtO} = (R_{act} + R_{diff}) * \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right) \quad (V-16)$$

La dérivée de la tension par rapport à J a finalement fait apparaître en parallèle des résistances d'activation et de diffusion une résistance proportionnelle à leur somme et dépendante de θ .

Cette formulation originale met en avant un couplage fort entre R_{PtO} d'une part et $R_{act} + R_{diff}$ d'autre part, qui fait ressortir lui-même, de manière plus générale, les couplages entre θ , U et J : θ est à la fois source de perte et donc d'abaissement de U et dans le même temps fonction de U.

L'expression de l'impédance de la PàC à J donné quand $f \rightarrow 0$ Hz notée R_{DC} prend alors la forme suivante :

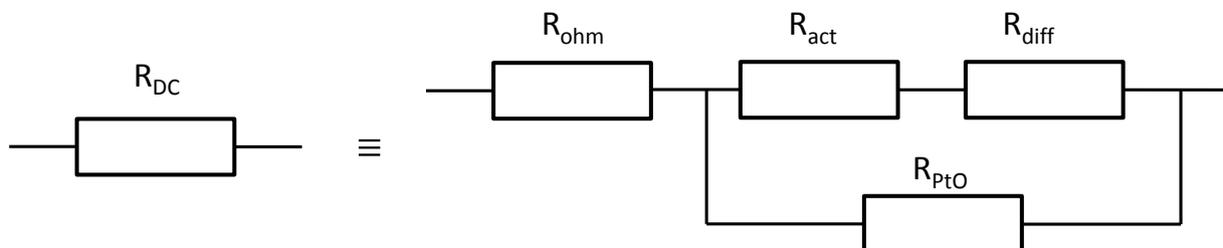


Figure V-7 - Schéma équivalent de l'impédance de la PàC quand f tend vers 0 Hz en prenant en compte le taux de recouvrement en oxydes θ

Les allures prises par les différentes résistances en fonction de J sont présentées Figure V-8. Le graphe de gauche montre l'allure de R_{DC} dans le cas où la variable θ est considérée (courbe bleue) et dans le cas où elle ne l'est pas (courbe rouge), tandis que le graphe de droite détaille les évolutions de chacune

des résistances en fonction de J (les échelles de densité de courant sont logarithmiques afin de visualiser un peu plus nettement les différentes courbes).

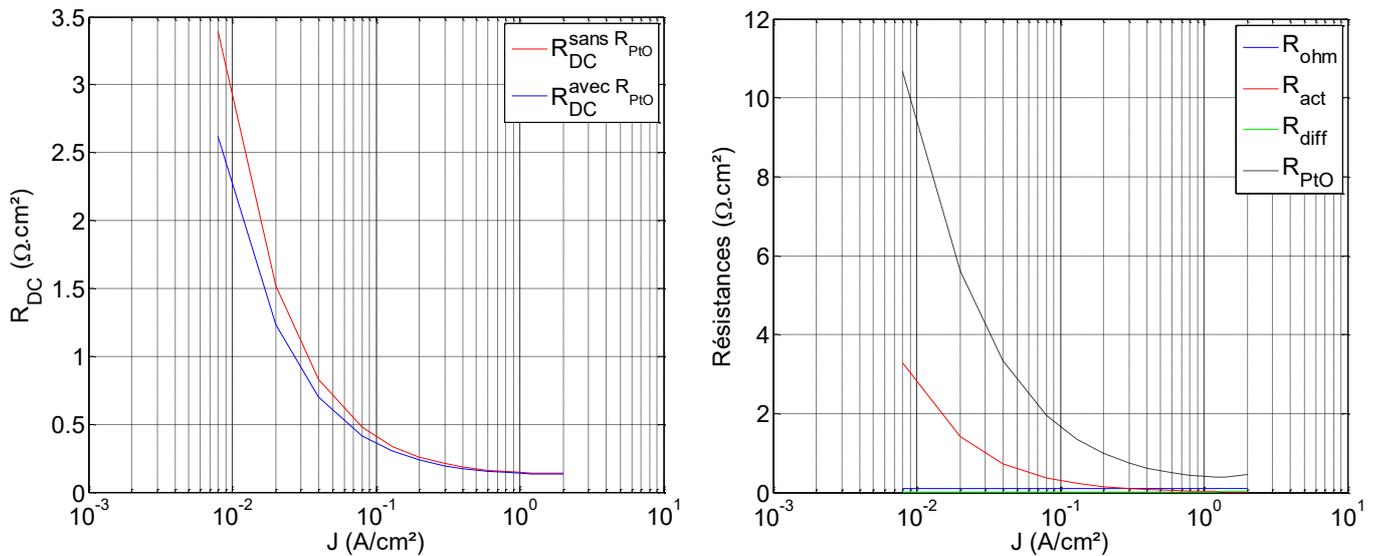


Figure V-8 - Allures des résistances du modèle en fonction de J (graphe de droite) et de R_{DC} avec et sans considérer R_{PtO} (graphe de gauche)

On retrouve bien sur le graphe de gauche une convergence des courbes bleue et rouge quand J augmente qui est cohérente avec l'état d'oxydation du Pt le long de la courbe quasi-statique (de la même manière que pour les caractéristiques $V(J)$ Figure V-6) : quand le Pt est peu oxydé (θ peu élevé) aux fortes densités de courant, l'expression de R_{DC} est confondue avec celle du modèle sans R_{PtO} . A l'inverse, c'est aux basses densités de courant que θ augmente de manière importante et que l'on remarque l'écart le plus important entre les deux courbes rouge et bleue.

La résistance R_{PtO} prend des valeurs beaucoup plus importantes que les autres résistances. Il faut rappeler ici que si l'impact de θ sur la courbe de polarisation est modélisé sous forme de pertes soustraites à la tension théorique $E_{réversible}$, l'impact de θ , sur la dérivée et la signature impédante quand $f \rightarrow 0$ Hz, est pris en compte avec une résistance en parallèle qui va finalement abaisser la valeur totale de R_{DC} , en cohérence avec l'évolution des pertes η_{PtO} le long de la courbe de polarisation.

V.3.3. Impact dynamique sur le modèle d'impédance lors d'une dérivation autour d'un point de fonctionnement en courant (approche petit signal)

Après avoir développé le couplage des équations (V-3) et (V-8) et analysé les conséquences de l'introduction du paramètre θ dans la modélisation des performances quasi-statiques, on va maintenant s'intéresser à la manière dont l'introduction de θ va changer la signature impédante de la pile autour d'un point de fonctionnement en densité de courant.

Le propos de cette partie n'est pas de proposer une démonstration complète du modèle d'impédance de la PàC, mais simplement de s'intéresser à l'impact spécifique introduit par les équations (V-1) et (V-2) sur l'impédance de la PàC à travers le paramètre θ . Pour cette raison, les dynamiques liées aux transports des espèces (O_2 et protons dans le ionomère) ne seront pas considérées dans un premier temps : les phénomènes de diffusion sont assimilés à une résistance simple (R_{diff}).

Les courants de réduction et d'oxydation du Pt (J_{PtO}) seront de plus considérés comme négligeables devant ceux de la réaction principale de réduction de l' O_2 (J) ; aucun impact de ces courants dépendant

de l'équation (V-1) ne sera donc pris en compte dans l'évaluation de la signature impédante de la PàC pour l'instant.

La dynamique amenée par la capacité de double-couche électrochimique (C_{dc}), ainsi que l'effet de la résistance ohmique et de l'inductance de ligne (amenée par le câblage) seront également mis de côté pour commencer.

Les équations (V-1) et (V-2) peuvent être combinées pour ne plus avoir qu'une expression liant θ et U :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{F * k_{PtO}}{\Gamma} * \left[e^{\frac{-\omega * \theta}{RT}} * e^{\frac{\alpha_a * n * F}{R * T} * (U - U_{PtO})} - \theta * e^{\frac{-\alpha_c * n * F}{R * T} * (U - U_{PtO})} \right] \quad (V-17)$$

Cette expression peut être reformulée en utilisant le formalisme de Laplace (la variable p correspond à l'opérateur $d./dt$ en temporel) :

$$\theta * e^{\frac{\omega \theta}{RT}} = e^{\frac{F}{RT} * (U - U_{PtO})} * \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} \quad (V-18)$$

L'équation permet de faire apparaître deux termes, l'un fonction de θ et l'autre de U . De la même manière que pour les équations (V-12) et (V-13), mais cette fois-ci avec U à la place de J , on peut ainsi retrouver l'expression de $\frac{d\theta}{dU}$ en faisant le quotient des dérivées des deux membres de l'équation respectivement par rapport à U pour le membre de droite et θ pour le membre de gauche.

Par ailleurs, l'équation (V-10) peut être réécrite pour faire apparaître le terme $\frac{d\theta}{dU}$ dans l'expression de la dérivée $\frac{dU}{dJ}$:

$$\frac{dU}{dJ} = \left(\frac{\partial U}{\partial J} \right)_{\theta} * \frac{1}{1 - \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{J} * \frac{d\theta}{dU}} \quad (V-19)$$

Comme précisé auparavant, aucun compte n'est tenu pour l'instant des dynamiques diffusives et donc de leur impact dans le calcul des dérivées partielles de U par rapport à J .

En utilisant l'équation (V-18) pour le calcul de $\frac{d\theta}{dU}$, on peut ainsi remonter à l'expression de $\frac{dU}{dJ}$ et donc à celle de l'impédance que l'on appellera $Z_{\theta}(p)$ (les détails des différents calculs seront par ailleurs donnés en Annexe F) :

$$Z_{\theta}(p) = \frac{(R_{act} + R_{diff}) * R_{PtO}}{(R_{act} + R_{diff} + R_{PtO})} * \frac{1 + \tau_1(\theta) * p}{1 + \tau_2(\theta) * p} \quad (V-20)$$

De manière cohérente, l'expression de $Z_{\theta}(p)$ correspond bien à l'expression de R_{DC} moins R_{ohm} quand $p \rightarrow 0$ (équation (V-15)). La formule fait en outre apparaître une fonction de transfert intéressante avec deux constantes de temps dépendantes de θ , $\tau_1(\theta)$ et $\tau_2(\theta)$ (équations (V-21) et (V-22)).

$$\tau_1(\theta) = \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * \left(\theta * e^{\frac{\omega * \theta}{R * T}} \right)^{\alpha_c * n} \quad (V-21)$$

$$\tau_2(\theta) = \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * \left(\theta * e^{\frac{\omega * \theta}{R * T}} \right)^{\alpha_c * n} * \frac{\alpha_a * n + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right)}{1 + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right)} \quad (V-22)$$

Ces deux formules font apparaître que $\tau_2(\theta)$ est toujours inférieure à $\tau_1(\theta)$ et qu'on a donc toujours $Z_\theta(p \rightarrow \infty) > Z_\theta(p \rightarrow 0)$.

Les évolutions des deux constantes de temps en fonction du taux de recouvrement surfacique (graphe de droite) et en fonction de J (graphe de gauche) sont présentées Figure V-9. Les paramètres utilisés pour le calcul de ces grandeurs sont toujours ceux exposés Tableau V-2 et Tableau V-3.

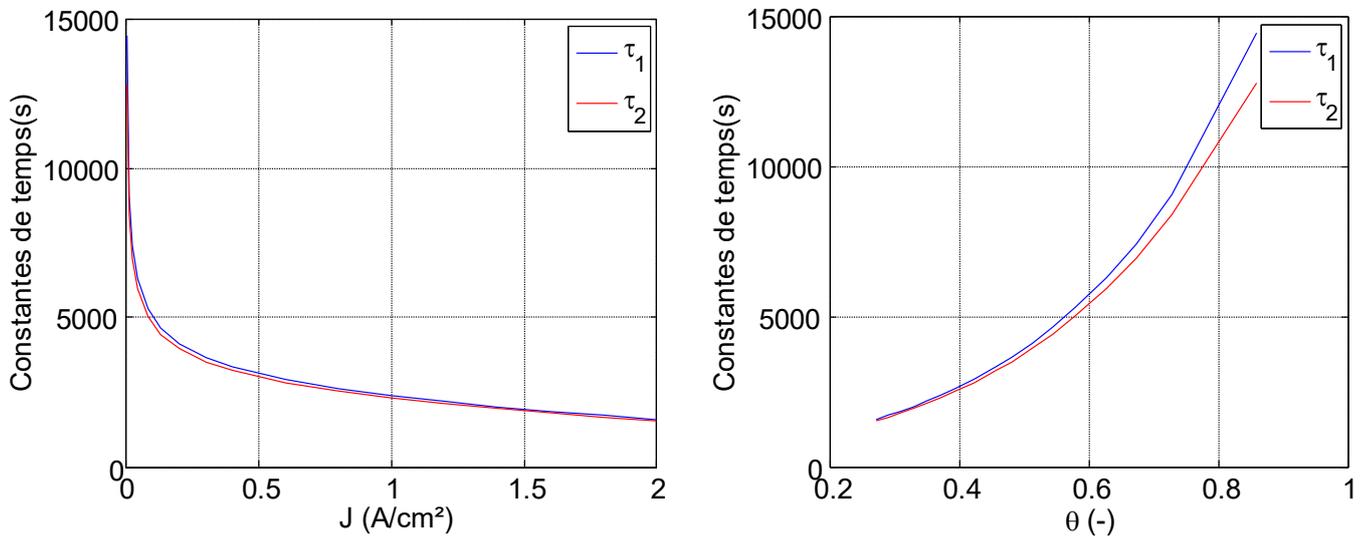


Figure V-9 - Evolutions des constantes de temps τ_1 et τ_2 en fonction de la densité de courant J (graphe de gauche) et du taux de recouvrement en oxydes θ (graphe de droite)

L'ordre de grandeur des constantes de temps entre 15000 s pour les faibles densités de courant et 1500 s pour les fortes densités de courant correspond à un domaine fréquentiel (entre 10^{-5} et 10^{-3} Hz) rarement exploré dans les tracés des spectroscopies d'impédance en pile, en général pour des raisons de stabilité et de temps de mesure.

Les tracés dans le plan de Nyquist de $Z_\theta(p)$ pour l'ensemble des densités de courant considérées (entre 0,008 et 2 A/cm²) font par ailleurs apparaître de manière intéressante plusieurs boucles inductives à l'intérieur d'un domaine fréquentiel compris entre 10^{-5} et 10^{-1} Hz.

Sur ces tracés, $Z_\theta(p)$ affiche pour les fréquences supérieures à 0,1 Hz un comportement quasi-résistif avec des valeurs supérieures à $R_{DC} - R_{ohm}$ ($\sim \frac{\tau_1(\theta)}{\tau_2(\theta)} * (R_{DC} - R_{ohm})$) avant que le tracé ne se reboucle sur les valeurs de $R_{DC} - R_{ohm}$ lorsqu'on explore les fréquences encore plus basses.

La Figure V-10 présente, à titre d'exemple, une de ces boucles inductives tracée à une densité de courant J de 1 A/cm² (les fréquences vont dans le sens décroissant de droite à gauche). On rappelle ici qu'on observe seulement la signature impédante de l'électrode O₂ issue des variations de θ en ignorant

les dynamiques capacitatives d'ordre diffusif ou bien causées par la capacité de double-couche, de même que la résistance ohmique et l'inductance de ligne.

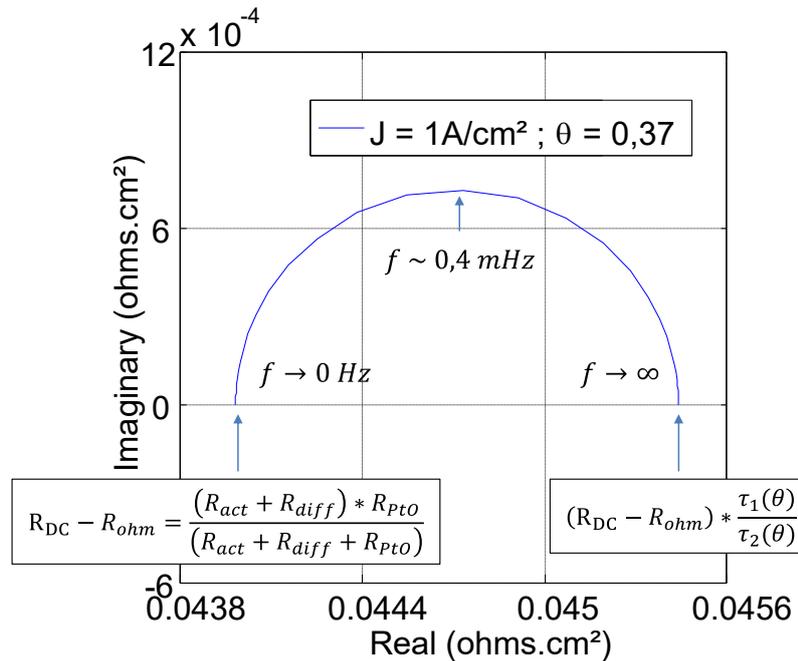


Figure V-10 - Tracé de $Z_0(p)$ pour $J = 1 \text{ A/cm}^2$ ($\theta = 0,37$)

Un modèle circuit équivalent peut par ailleurs être proposé pour l'impédance Z_θ en faisant apparaître un dipôle (R//L) en série des résistances d'activation et de diffusion (Figure V-11).

On introduit ainsi les paramètres $R_{PtO}^{série}$ et L_{PtO} correspondant respectivement à la résistance et à l'inductance de ce dipôle (R//L) placé en série de R_{act} et R_{diff} (les expressions de R_{PtO} et L_{PtO} obtenues par identification avec la formule (V-20) sont données en Annexe F).

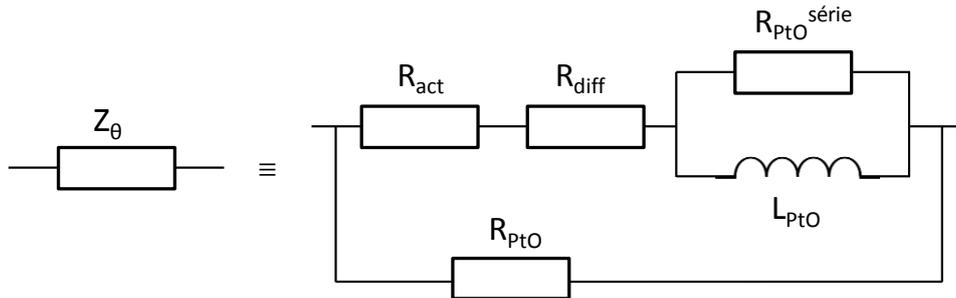


Figure V-11 – Modèle circuit équivalent proposé pour l'impédance Z_θ

Quand $f \rightarrow 0 \text{ Hz}$, l'inductance L_{PtO} devient un fil et on retrouve bien le modèle circuit présenté Figure V-7 (en mettant de côté la résistance R_{ohm}).

Si par ailleurs on rajoute la dynamique liée à la capacité de double-couche en parallèle de Z_θ , ainsi que la résistance ohmique et l'inductance de ligne en série de l'ensemble, on obtient un schéma équivalent qui se rapproche plus d'un modèle final d'impédance de la PàC (Figure V-12).

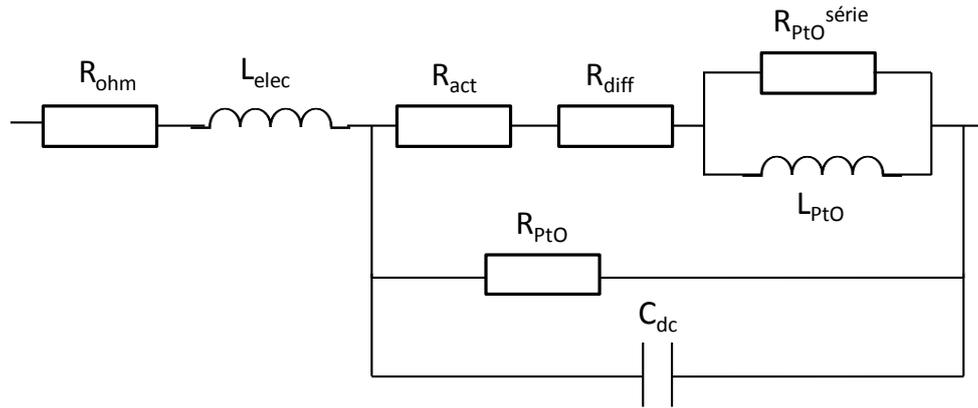


Figure V-12 - Modèle d'impédance « intermédiaire » intégrant la capacité de double-couche, la résistance ohmique (R_{ohm}) et l'inductance de câblage (L_{elec}) en série, mais n'intégrant pas de dynamique de diffusion

Le modèle d'impédance présenté ci-dessus n'intègre toujours pas les dynamiques de diffusion et n'a pas prétention à servir de modèle exhaustif de la PàC. En revanche, il permet de visualiser comment les dynamiques d'oxydation du Pt et de double-couche pourraient se mélanger.

La Figure V-13 présente un tracé de Nyquist du modèle Figure V-12 pour une densité de courant de 1 A/cm² et en parcourant un domaine fréquentiel de 10⁻⁶ à 10⁴ Hz (on utilise ici des valeurs de $C_{dc} = 30 \text{ mF/cm}^2$ et $L_{elec} = 1.10^{-6} \text{ H.cm}^2$).

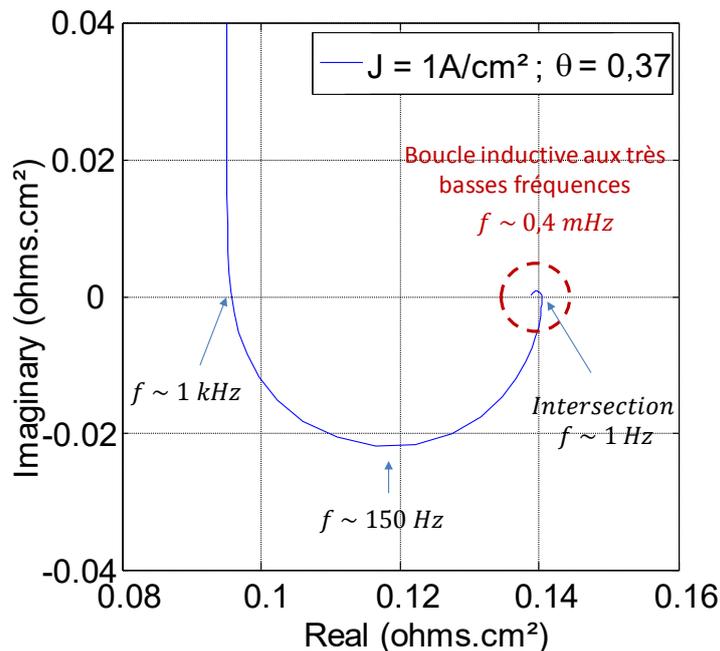


Figure V-13 - Tracé d'impédance intégrant la dynamique d'oxydation du Pt et la capacité de double-couche à $J = 1 \text{ A/cm}^2$ (schéma Figure V-12)

Le tracé fait bien apparaître une boucle principale d'origine capacitive provoquée par l'introduction de la capacité de double-couche dans le modèle d'impédance et également une légère boucle inductive aux très basses fréquences amenée par l'introduction du paramètre θ .

La première intersection aux basses fréquences du tracé de Nyquist avec l'axe des réels ($R_{BF}^{1ère \text{ inter}}$) qui est sur ce graphe autour de 1 Hz ne correspond donc pas directement à R_{DC} comme attendu mais à

une valeur légèrement supérieure, avant que le tracé de Nyquist ne se reboucle sur R_{DC} . Comme les dynamiques liées à l'oxydation du Pt et à la capacité de double-couche sont clairement découplées on a par ailleurs $R_{BF}^{1^{ère} inter} = R_{ohm} + (R_{DC} - R_{ohm}) * \frac{\tau_1}{\tau_2}$.

Si l'on regarde l'évolution de ces tracés d'impédance pour différentes densités de courant et donc différents niveaux d'oxydation, on peut voir une augmentation de cette boucle inductive pour les basses densités de courant, alors qu'elle se réduit quasi-complètement aux fortes densités de courant.

La Figure V-14 montre ainsi l'évolution de la quantité $R_{BF}^{1^{ère} inter} - R_{DC}$ calculant l'écart entre la première intersection aux basses fréquences du tracé de Nyquist avec l'axe des réels d'une part et la dérivée de la courbe de polarisation d'autre part.

Bien que ces résultats n'intègrent pas l'influence des dynamiques diffusives dans la réponse impédante de la PàC, on peut néanmoins penser qu'elles n'en auraient pas changé fondamentalement la teneur pour plusieurs raisons :

- Les dynamiques diffusives, bien que plus lentes que celles associées à la capacité de double-couche, ne devraient tout de même pas se chevaucher avec la dynamique d'oxydation du Pt occurrente aux très basses fréquences (1 mHz au maximum avec ces paramètres-là). Comme les dynamiques seraient dans ce cas découplées fréquentiellement, la boucle inductive aux très basses fréquences serait alors reproduite telle quelle et la quantité $R_{BF}^{1^{ère} inter} - R_{DC}$ ne varierait pas.
- Si ces dynamiques devaient se chevaucher même partiellement, la première intersection aux basses fréquences pourrait éventuellement être décalée vers des valeurs un peu plus faibles et réduire de peu l'ampleur de la boucle inductive, mais sans en changer la nature.

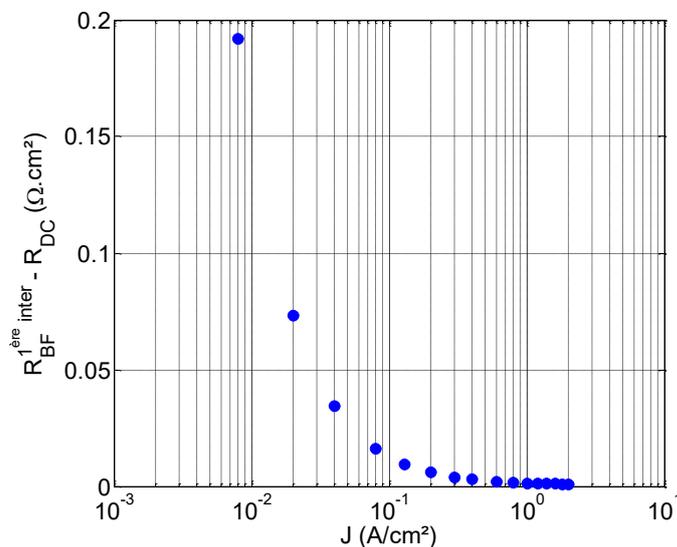


Figure V-14 - Evolution de l'amplitude de la boucle inductive liée au PtO en fonction de la densité de courant

Les résultats présentés Figure V-13 et Figure V-14 présentent un intérêt assez fort dans la mesure où ils montrent que l'introduction de la dynamique d'oxydation du Pt dans l'impédance de la PàC peut faire apparaître une boucle inductive aux basses fréquences et ainsi expliquer tout ou partie des différences constatées expérimentalement entre la dérivée de la courbe de polarisation et l'intersection du tracé de Nyquist aux basses fréquences (cf. Figure V-3).

En outre, l'évolution de l'écart entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et R_{DC} en fonction de la densité de courant présente une allure similaire à celle entrevue Figure V-3 sur le graphe de droite.

L'ordre de grandeur de cet écart est en revanche assez divergent entre ces valeurs issues de simulations et les valeurs expérimentales (environ un facteur 10 de différence entre les deux) pour ces choix de paramètres là. Nous n'avons pas d'explications à ce jour pour expliquer cette différence.

V.3.4. Simulations numériques sur des sollicitations fort signal basse fréquence

Après avoir observé l'effet de l'introduction de l'oxydation du Pt sur un modèle quasi-statique et sur la signature impédante autour d'un point de fonctionnement en densité de courant, on va maintenant s'intéresser aux conséquences de l'introduction de ce mécanisme sur le comportement de la PàC lors de sollicitations dynamiques fort signal.

De manière plus concrète, on va regarder la réponse en tension de la PàC sur des balayages sinus de fortes amplitudes en courant à 2 mHz du type de ceux effectués pour le suivi de l'état de santé des monocellules de la campagne décrite au chapitre III.

Afin de simuler le comportement de la tension de la PàC sur ces balayages en courant de forte amplitude, on utilisera un modèle circuit équivalent se basant sur l'approche développée dans [FON-05]. Le modèle circuit utilisé est présenté Figure V-15 et il se base sur celui introduit Figure V-2.

Sans reprendre la description exhaustive de sa construction (le lecteur peut se référer aux travaux de [FON-05] ou [RAL-11] pour plus de détails), on peut en mentionner certains aspects caractéristiques :

- La tension théorique réversible E_{rev} est modélisée par une source de tension.
- Les courants de crossover (H_2 , O_2 et électronique) sont modélisés par une source de courant en parallèle de la PàC.
- Les sources de pertes sont modélisées par des sources de courant contrôlées en tension (contrairement à [FON-05] ou [RAL-11], une approximation de Tafel est faite ici en négligeant le deuxième terme de la loi de Butler-Volmer sur l'expression du courant faradique de la réaction d'ORR – équation (V-23); ceci interdit un très bon descriptif dynamique des interactions avec les phénomènes de double couche aux basses densités de courant pour une très large plage de fréquences ; ce choix est cependant peu pénalisant par rapport aux fréquences analysées ici) :

$$J_f = J_0 * e^{\eta_{act} * \frac{\alpha n F}{RT}} \quad (V-23)$$

$$J_{diff} = J_{lim} * \left(1 - e^{|\eta_{diff}| * \frac{\beta n F}{RT}} \right) \quad (V-24)$$

- Les dynamiques de diffusion sont modélisées avec des capacités en parallèle des sources de courant contrôlées en tension correspondantes, par analogie avec le modèle d'impédance :

$$J_{cdiff} = C_{diff} * \frac{d\eta_{diff}}{dt} \quad (V-25)$$

Dans notre cas et afin de simplifier le problème, une seule diffusion équivalente a été considérée pour l'ensemble des phénomènes diffusifs (diffusion dans la couche active et dans la GDL).

De plus, notre modèle (comme lors des parties précédentes) néglige l'influence de l'anode puisque nous raisonnons avec le potentiel de l'électrode O_2 U pour évaluer la cinétique d'oxydation du Pt (hypothèse prise également dans [ZHA-12(2)]).

Plusieurs éléments ont en outre été rajoutés (en rouge sur le schéma) pour intégrer le mécanisme d'oxydation du Pt décrit sur les équations (V-1) et (V-2) :

- Les pertes occasionnées par les variations de θ à travers le terme η_{PtO} sont modélisées par une source de tension en série venant se soustraire à la tension théorique E_{rev} .
- Les courants parasites d'oxydation et de réduction du Pt (J_{PtO}) sont modélisés par une branche en parallèle de la tension U où on retrouve une source de tension représentant U_{PtO} en série avec une source de courant pilotée en tension illustrant le lien de causalité liant J_{PtO} d'une part et $U - U_{PtO}$ d'autre part dans l'équation (V-1). Les valeurs de J_{PtO} déterminées dans (V-1) sont par ailleurs multipliées par le facteur de rugosité SEA afin de les ramener à l'échelle des autres densités de courant exprimées en A/cm^2 .
- La dynamique associée à la variation du recouvrement surfacique d'oxydes θ est représentée par un circuit électrique équivalent (à droite de la Figure V-15) décrivant de manière explicite la dépendance des variations de θ en fonction de J_{PtO} (équation (V-2)). Le pseudo-condensateur (dont la pseudo-capacité est égale au produit $n * \Gamma * SEA$, le paramètre SEA étant rajouté pour homogénéiser l'équation - J_{PtO} s'exprimant en A/cm^2) peut, dans ce formalisme, être vu comme une « réserve énergétique » spécifique de l'électrode O_2 liée au « stock » d'oxygène présent sous forme d'oxydes de Pt.

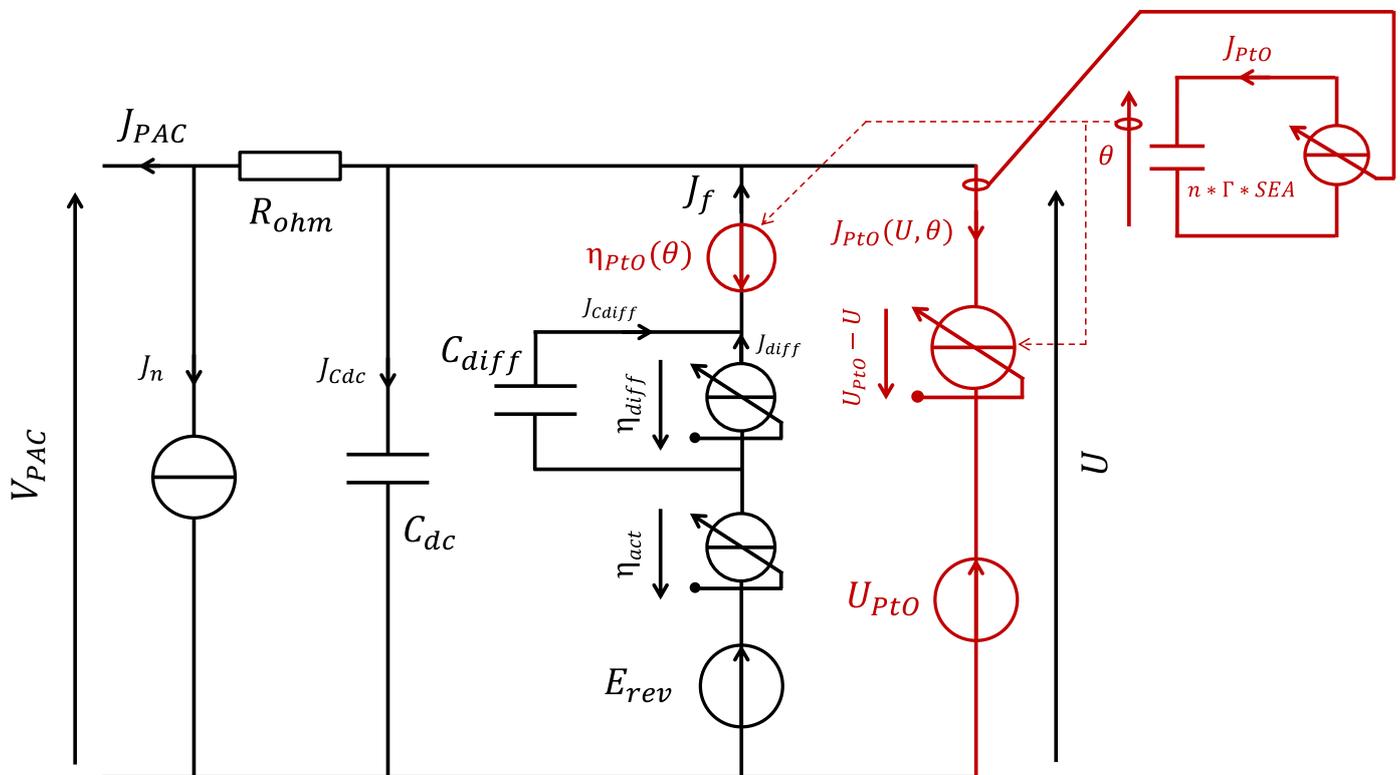


Figure V-15 - Modèle dynamique fort signal de la PàC utilisé pour les simulations intégrant l'impact de la dynamique d'oxydation du Pt (les éléments en rouge correspondent à l'ajout de cette dynamique)

Les simulations sont ensuite réalisées en résolvant numériquement à chaque instant le jeu d'équations non-linéaires amené par les équations (V-1) et (V-2) ainsi que les dynamiques amenées par les capacités de double-couche et de diffusion. Une méthode d'Euler est employée pour résoudre les différentes équations sur l'horizon temporel de simulation donné.

La variable d'entrée est la densité de courant de la PàC notée J . Après une période de stabilisation autour de 1 A/cm^2 , quatre balayages sinus à 2 mHz successifs sont appliqués à la PàC.

Les premiers résultats de ces simulations sont présentés Figure V-16. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont toujours ceux spécifiés Tableau V-2 et Tableau V-3 et une valeur de 1 F/cm^2 est utilisée pour la capacité C_{diff} . La valeur de la C_{dc} est conservée à 30 mF/cm^2 .

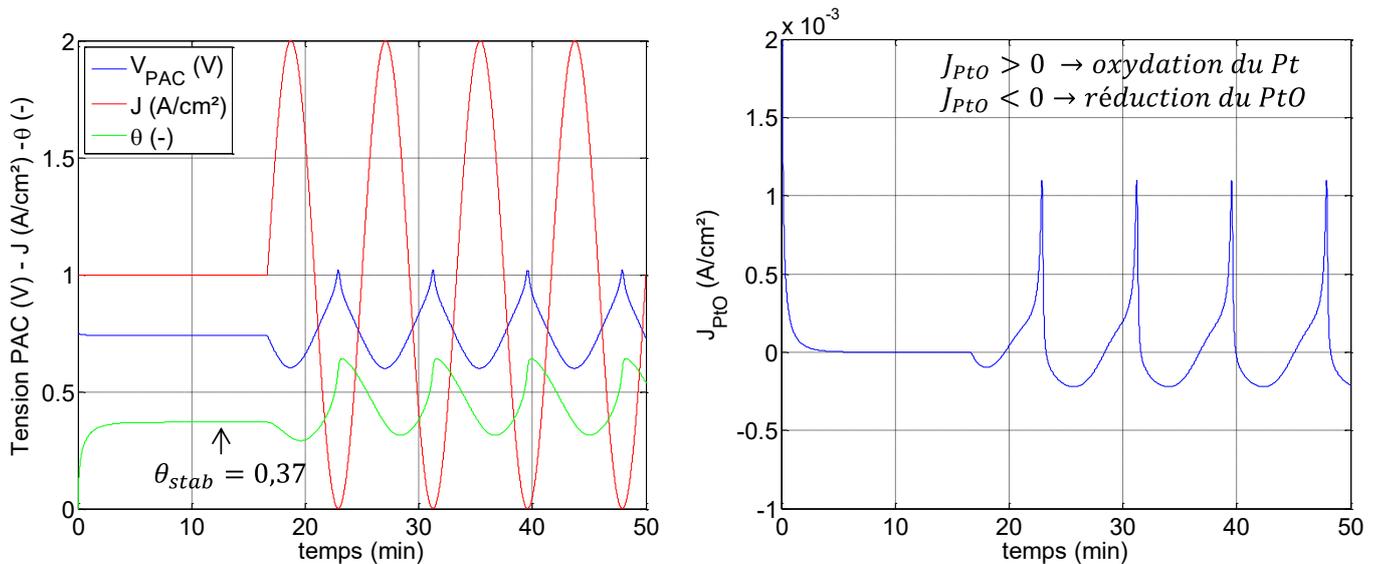


Figure V-16 - Résultats de simulations du modèle fort signal sur des balayages sinus à 2 mHz en densité de courant succédant à une période de stabilisation à 1 A/cm^2 ; Visualisation de V_{PAC} (V), J (A/cm²) et θ (-) (graphe de gauche) et de J_{PtO} (graphe de droite)

Le taux de recouvrement surfacique initial (en vert sur le graphe de gauche) est proche de 0, ce qui explique la première phase transitoire où θ augmente jusqu'à atteindre sa valeur stabilisée à 1 A/cm^2 .

La densité de courant d'oxydation J_{PtO} présente de manière cohérente un pic positif au début de la simulation qui vient s'annuler quand θ atteint sa valeur stabilisée à 1 A/cm^2 . On peut apercevoir également de manière très légère une diminution de la tension de la PàC sur les premières minutes consécutives à l'augmentation de θ et à la croissance du terme η_{PtO} .

Une fois que le balayage en densité de courant commence avec l'augmentation de J , le potentiel de l'électrode O_2 U diminue mécaniquement à cause de l'augmentation des pertes d'activation et de diffusion amenant une réduction de la couverture d'oxydes (densité de courant négative sur le graphe de droite) et donc de θ . A l'inverse, lorsque J diminue, U augmente entraînant une augmentation de θ dans son sillage (visible sur les valeurs positives prises par la densité de courant J_{PtO} sur le graphe de droite). Le taux de recouvrement surfacique présente ainsi une forme d'onde périodique à la fréquence du sinus du balayage en densité de courant de 2 mHz .

Dû à la cinétique plus lente d'oxydation du Pt par rapport à la fréquence du balayage et aux variations conséquentes de U , l'évolution de θ est de fait légèrement décalée par rapport à celle de U (une minute d'écart entre les minimums de U et de θ sur les quatre périodes).

La variation de θ est, de plus, responsable d'une partie de la variation de U à travers les pertes η_{PtO} durant le sinus de courant et donc indirectement de ses propres variations, ce qui illustre le couplage fort existant entre les deux réactions de réduction de l' O_2 et d'oxydation du Pt.

On peut en outre remarquer que la valeur de θ stabilisée à 1 A/cm^2 ne correspond pas à la valeur moyenne de θ sur chacun des cycles (les oscillations de θ ne se stabilisent qu'à partir du 2^{ème} balayage). Ce fait s'explique par l'asymétrie de la variation de U durant le balayage par rapport à sa valeur à 1 A/cm^2 : comme U va explorer en moyenne des valeurs bien plus élevées durant la partie basse du balayage sinus en courant (entre 1 et 0 A/cm^2) que durant la partie haute (de 1 à 2 A/cm^2) par rapport à sa valeur à 1 A/cm^2 , le niveau moyen de θ ($0,44$) va augmenter légèrement par rapport à sa valeur stabilisée à 1 A/cm^2 ($0,37$).

Afin de regarder plus précisément l'impact des oscillations de θ sur la réponse en tension de la PàC, on va maintenant observer ces résultats dans le plan V/J sur la Figure V-17.

La caractéristique $V_{PAC}(J)$ issue de la simulation est superposée avec un tracé expérimental de balayage effectué sur une des monocellules de la campagne de vieillissement décrite au chapitre III (cf. Figure III-10) à titre de comparaison.

Les deux tracés (expérimentaux et simulés) font apparaître des comportements hystérétiques. Pour cette raison, le sens de rotation de la tension sur les balayages aller et retour est mentionné par des flèches circulaires. Dans ce cas précis, les mesures de tension durant la partie croissante du sinus de courant sont en-dessous des mesures de tension durant la partie décroissante du sinus.

De manière plutôt remarquable, les deux graphes (expérimental et simulé) présentent des allures très proches en particulier au niveau de l'hystérésis de la tension (sens de variation et amplitude).

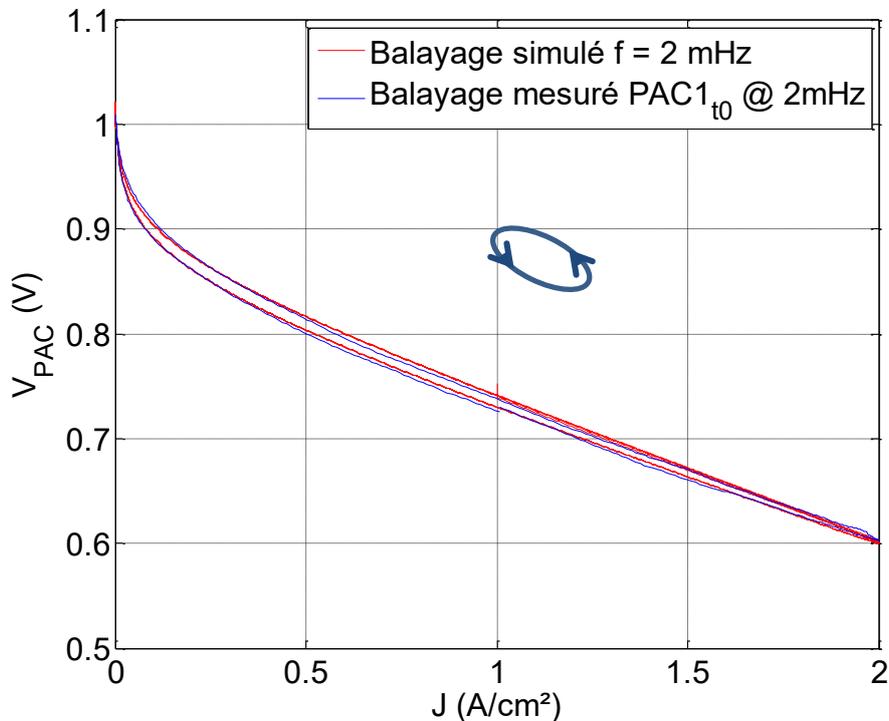


Figure V-17 - Caractéristiques $V(J)$ issues de simulations de sinus de forte amplitude en courant sur le modèle fort signal de la PàC ; comparaison avec des valeurs expérimentales pour une monocellule

L'écart maximal entre les tensions mesurées sur l'aller et le retour du balayage en courant est de 13 mV à environ 0,3 A/cm² pour les résultats de la simulation alors qu'un écart maximal de 17 mV entre les tensions aller et retour est en revanche observé autour de 0,1 A/cm² sur le relevé expérimental.

Afin d'analyser la source de cette hystérésis sur le tracé issu de la simulation, on peut à présent scruter les allures des différentes pertes durant le balayage toujours dans le plan V(J) (Figure V-18).

Parmi les quatre types de pertes, les pertes ohmiques η_{ohm} ne présentent pas d'hystérésis puisqu'aucune variation de R_{ohm} durant le balayage n'est considérée (elles sont donc logiquement représentées par une droite de la même manière que sur la Figure V-6).

Les pertes diffusives ne font pas non plus apparaître d'hystérésis particulière durant le balayage, à la fois à cause de la fréquence trop basse du sinus mais également du fait de leur valeur qui est assez faible.

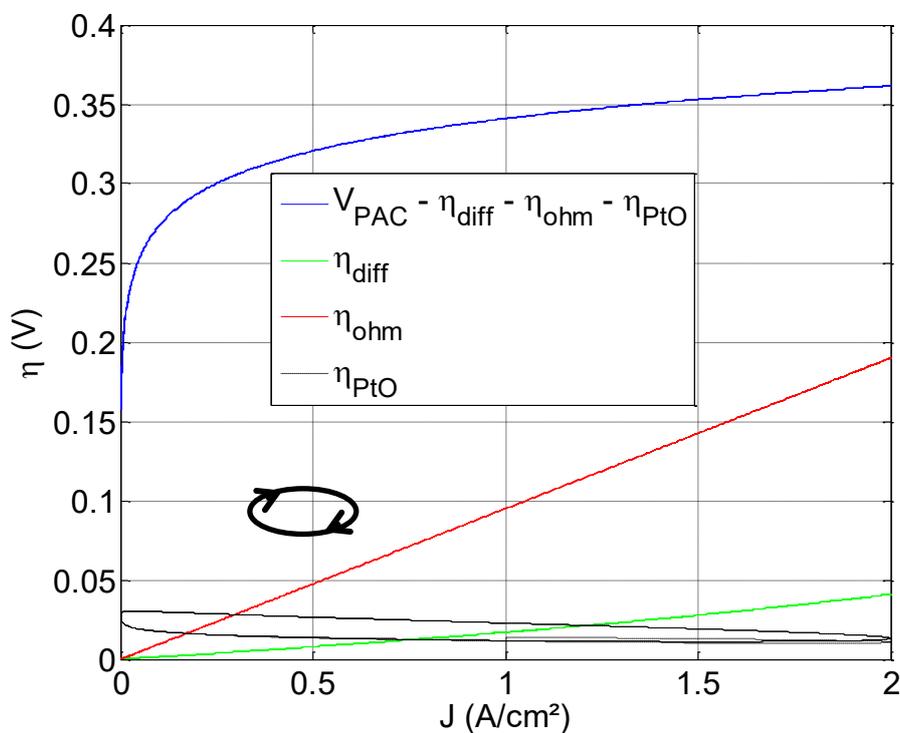


Figure V-18 - Allures des différentes pertes durant le balayage sinus simulé avec le modèle fort signal de la PàC

La courbe bleue ($V_{PAC} - \eta_{diff} - \eta_{PtO} - \eta_{ohm}$) ne représente pas à proprement parler l'évolution des pertes d'activation η_{act} étant donné qu'elle intègre également les variations de tension causées par les fluctuations du courant de double-couche et du courant parasite J_{PtO} .

L'impact de ces variations sur la tension de la PàC est très faiblement visible aux très basses densités de courant avec une légère boucle (invisible sur le graphe). En effet, le courant de la capacité de double-couche s'oppose aux variations plus importantes de la tension aux basses densités de courant et devient prépondérante devant le courant imposé par la charge impactant de ce fait la tension sur les très bas courants.

De plus, comme exposé sur la Figure V-16, c'est aux basses densités de courant que la tension est la plus haute et que les courants parasites J_{PtO} sont les plus importants, ce qui contribue également à cette petite boucle de tension.

L'effet hystérétique est ainsi provoqué par le terme η_{PtO} qui présente logiquement un sens de rotation inverse à celui de la tension de la PàC sur la Figure V-17 (puisque les pertes sont soustraites à la tension théorique réversible). La variation de η_{PtO} suit ainsi de manière logique l'évolution du taux de recouvrement θ durant le balayage en courant :

- Lors de la phase croissante du sinus de courant, la couverture d'oxydes se réduit en même temps que le potentiel U est abaissé. Dû à la constante de temps plus élevée de l'oxydation du Pt, le taux de recouvrement continue d'augmenter pendant quelques instants au tout début de la partie croissante du balayage en courant avant de diminuer, ce que l'on voit conséquemment à travers le terme η_{PtO} et sur la tension de la PàC in fine.
- Une fois atteint le maximum (à 2 A/cm²) et initié la partie décroissante du sinus, la couverture d'oxydes continue de se réduire avec un certain déphasage par rapport au balayage en courant, abaissant les pertes associées alors que le courant est en train de décroître et la tension d'augmenter. Les pertes augmentent finalement de manière décalée avec θ jusqu'à retrouver leur niveau initial au début de la phase croissante du sinus.

Bien que cela ne soit pas développé ici, on pourrait également analyser dans la même philosophie la sensibilité de cette hystérésis à la fréquence d'excitation du balayage en courant afin d'observer les zones fréquentielles où l'impact des variations de θ deviennent les plus visibles sur la tension. De la même manière, ce modèle pourrait servir de support pour des analyses de comportements aux très basses fréquences sur des sollicitations d'un autre type (réponses temporelles à des échelons montants et descendants en courant par exemple).

La Figure V-17 montre par ailleurs une superposition des tracés de la simulation et de la mesure expérimentale assez prometteuse dans la mesure où les signatures hystérétiques constatées expérimentalement ne peuvent pas être reproduites avec un modèle fort signal n'intégrant pas la dynamique d'oxydation du Pt.

Comme aucun relevé de la résistance ohmique n'a été effectué durant les balayages expérimentaux à 2 mHz pour pouvoir suivre son évolution avec le courant, il est en revanche impossible, en toute rigueur, de se prononcer complètement sur la cause de l'hystérésis de tension.

En effet, la possibilité d'une évolution de R_{ohm} induite par le sinus de courant (qui change le niveau d'humidification et donc la conductivité de la membrane) est également envisageable (des hystérésis de la tension causées par une évolution de R_{ohm} ont déjà été constatées expérimentalement sur des balayages sinus de fortes amplitudes dans [ZEI-11]).

V.3.5. Bilan du couplage des deux modèles

Un premier bilan peut être établi sur les résultats issus du couplage du modèle d'oxydation du Pt avec les modèles de performances statiques et dynamiques de la PàC. Les différentes étapes de la démarche globale sont résumées ci-après :

- (1) Plusieurs hypothèses simplificatrices concernant le couplage des deux réactions ont été formulées afin de simplifier le problème : un seul mécanisme d'oxydation du Pt est envisagé (Pt/PtO), aucun impact de l'O₂ sur la réaction d'oxydation du Pt à la cathode n'est considéré, aucun impact du taux de recouvrement sur le coefficient de transfert de charge global de l'ORR et sur l'ordre de la réaction n'est pris en compte.

- (2) La modélisation de la cinétique d'oxydation du Pt a été directement reprise de [DAR-03] avec le réemploi des équations (V-1) et (V-2) et en négligeant la réaction de dissolution du Pt initialement présente dans l'article (l'objectif est d'abord de s'intéresser à l'effet de la couverture d'oxyde sur les performances à un instant t avant d'observer les dynamiques plus lentes de dégradation).

Les valeurs de constante énergétique (ω) et des paramètres de la réaction (coefficients de transfert de charge α_a et α_c , constante de vitesse de la réaction k_{PtO} et potentiel théorique U_{PtO}) utilisées dans [DAR-03] ont été directement reprises de ces travaux pour ces analyses.

- (3) Le couplage s'est effectué en changeant de prime abord l'expression du courant d'échange J_0 afin de le pondérer par rapport au taux de recouvrement en oxyde (on aurait également pu envisager d'introduire directement le terme $(1 - \theta)$ à l'intérieur de l'expression du courant faradique dans la loi de Butler-Volmer de l'ORR pour initier le raisonnement).

La prise en compte de θ a fait apparaître un terme supplémentaire de perte venant se soustraire à la tension théorique réversible dans l'expression du modèle quasi-statique ($\eta_{PtO} = \left| \frac{RT}{\alpha n F} \ln(1 - \theta) \right|$).

En combinant les équations de l'expression de la tension de la PàC et de la caractéristique liant θ et U , on a pu, à travers une résolution numérique, trouver les valeurs de θ et de U solution des deux équations et ainsi l'évaluation du terme η_{PtO} . Les pertes associées à la couverture d'oxydes sont décroissantes avec J et présentent leur maximum à l'OCV, ce qui permet également de proposer une formulation théorique des pertes causées par la présence d'oxydes de Pt à l'OCV :

$$OCV = E_{réversible} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{J_n}{J_0} \right) - \left| \frac{RT}{\alpha n F} \ln(1 - \theta) \right| \quad (V-26)$$

L'expression de la dérivée de la tension quasi-statique par rapport à J (R_{DC}) a fait apparaître des valeurs plus faibles que dans le cas où la présence d'oxydes n'est pas considérée (cf. Figure V-8) et a pu être modélisée par une résistance en parallèle des résistances d'activation et de diffusion R_{act} et R_{diff} . Cette résistance en parallèle notée R_{PtO} est par ailleurs proportionnelle à la somme $R_{act} + R_{diff}$.

- (4) L'étude de l'impact de l'introduction de la dynamique d'oxydation du Pt sur les spectroscopies d'impédance a ensuite été abordée en négligeant de prime abord les autres dynamiques de la PàC (capacitives et diffusives). Cette étude, bien qu'incomplète et appelée à être développée de manière plus exhaustive dans des travaux futurs, a permis de mettre en avant la présence d'un comportement inductif aux très basses fréquences (< 1 mHz) comme rapporté dans [SET-15] et [ROY-07] où les équations modélisant l'oxydation du Pt n'étaient pas tout à fait les mêmes.

La différence entre la valeur de la première intersection du tracé de Nyquist avec l'axe des réels aux basses fréquences (entre 10 et 0,1 Hz en fonction du courant de polarisation) notée $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et la résistance R_{DC} est apparu comme étant la conséquence de cette boucle inductive sur les tracés d'impédance.

Ces tracés théoriques confirment que le biais observé expérimentalement entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PAC}}{\partial J}$ Figure V-3 peut s'expliquer par un effet dynamique de la cinétique d'oxydation du Pt sur l'ORR.

Si les ordres de grandeur pour la différence ($R_{BF}^{1ère\ inter} - R_{DC}$) constatés en simulation divergent largement des valeurs expérimentales du biais entre $R_{BF}^{1ère\ inter}$ et $\frac{\partial V_{PAC}}{\partial J}$ (un facteur 10), les évolutions des deux grandeurs avec la densité de courant présentent une similitude assez intéressante (cf. Figure V-3 et Figure V-14).

- (5) Enfin, un couplage direct dans le modèle circuit fort signal entre oxydation du Pt et ORR a été proposé (Figure V-15) en intégrant l'impact des dynamiques diffusives et de double-couche.

Les courants parasites d'oxydation du Pt (J_{PtO}) ont ainsi été modélisés par l'association d'une source de tension (U_{PtO}) en série avec une source de courant pilotée en tension (reflétant la causalité de l'équation (V-1)) sur une branche en parallèle de la tension U que l'on assimile au potentiel de l'électrode O_2 (en négligeant l'influence de l'anode). Le terme de pertes η_{PtO} est lui associé à une source de tension en série et opposée à $E_{réversible}$.

Des simulations du comportement de la PàC sur des sollicitations de fortes amplitudes en courant ont ensuite été exposées en observant la réponse de plusieurs paramètres (U , θ , $V_{PàC}$ et les différentes pertes) à la densité de courant J .

En particulier la réponse à des sinus de courant à 2 mHz de fortes amplitudes a permis de reproduire une hystérésis de tension entre les aller et retour du balayage que l'on a constatée par ailleurs expérimentalement (cf. Figure V-17). Cette hystérésis de la tension durant le balayage serait provoquée d'après les simulations par l'hystérésis de θ durant le balayage de courant et de tension.

V.4. Bases du développement d'un modèle voltammétrique intégrant l'oxydation du Pt

Comme présenté dans l'introduction de ce chapitre, un des aspects centraux de la méthodologie basée modèle qui est développée dans le cadre des différents travaux du laboratoire ([FON-05], [PHL-09], [RAL-11] et [LAB-16] entre autres) consiste à croiser plusieurs méthodes de caractérisation afin de développer un modèle de fonctionnement de la PàC robuste et cohérent d'un point de vue phénoménologique.

A titre d'exemple, dans [LAB-16] une mesure de la densité de courant de crossover effectuée par voltammétrie cyclique est ainsi couplée à des mesures de polarisation effectuées sous gaz actifs aux mêmes conditions de température et de pression afin de paramétrer un modèle quasi-statique.

Dans l'optique de pousser plus avant le couplage et la combinaison des deux approches de caractérisation (sous gaz actifs et sous gaz inerte) et sachant que la partie précédente s'est penchée sur l'introduction du phénomène d'oxydation du Pt dans la modélisation des performances de la PàC sous gaz actifs, il peut être intéressant de s'intéresser à présent au développement d'un modèle de la PàC sous gaz inerte et plus spécifiquement en configuration voltammétrique, en conservant les équations d'oxydation du Pt utilisées auparavant.

Dans ses travaux de thèse, Thomas Génévé ([GEN-16]) s'est intéressé de près à l'exploitation de méthodes de caractérisation en configuration voltammétrique pour le diagnostic des fuites internes de prototypes de stacks PEM BT H_2/O_2 développés par ASE (du même type que ceux étudiés ici). Une méthode de diagnostic des fuites internes en imposant à la PàC un balayage aller-retour linéaire en courant (galvanométrie cyclique) a en particulier été développée et testée sur plusieurs stacks.

A l'occasion de ces travaux, un premier inventaire des phénomènes visualisables lors de voltammétries cycliques sur des PàC a été fait et a servi de base aux interprétations des allures des courants de la PàC lors des balayages linéaires en tension durant les voltammétries cycliques et des allures de tension lors de balayages linéaires en courant durant les galvanométries cycliques.

L'idée que l'on souhaite introduire dans cette sous-partie est, en reprenant le fil des travaux développés dans [GEN-16], de proposer des bases pour modéliser les phénomènes occurrents dans la PàC en configuration H_2/N_2 humidifié.

Il est important de préciser à ce stade que l'ambition poursuivie est pour le moment très limitée et ne prétend pas présenter un travail exhaustif de modélisation de la PàC dans cette configuration. Des travaux de modélisation et d'exploitation de voltammogrammes de PàC sous H_2/N_2 présentés dans [BUC-14] (ou [RED-14] pour la partie oxydation du Pt) montrent à cet égard une maturité plus importante dans l'interprétation des différents pics de réduction et d'oxydation sur les voltammogrammes.

V.4.1. Liste des phénomènes occurrents en configuration voltamétrique considérés

Les voltammétries cycliques sous H_2/N_2 humidifiés sont en général utilisées pour caractériser l'électrode O_2 afin de déterminer le facteur de rugosité (SEA), le courant de crossover H_2 et éventuellement la résistance de court-circuit de la PàC (déterminant l'ampleur du crossover électronique existant entre les deux électrodes de la pile) comme exposé dans [WAS-10] et [GER-11].

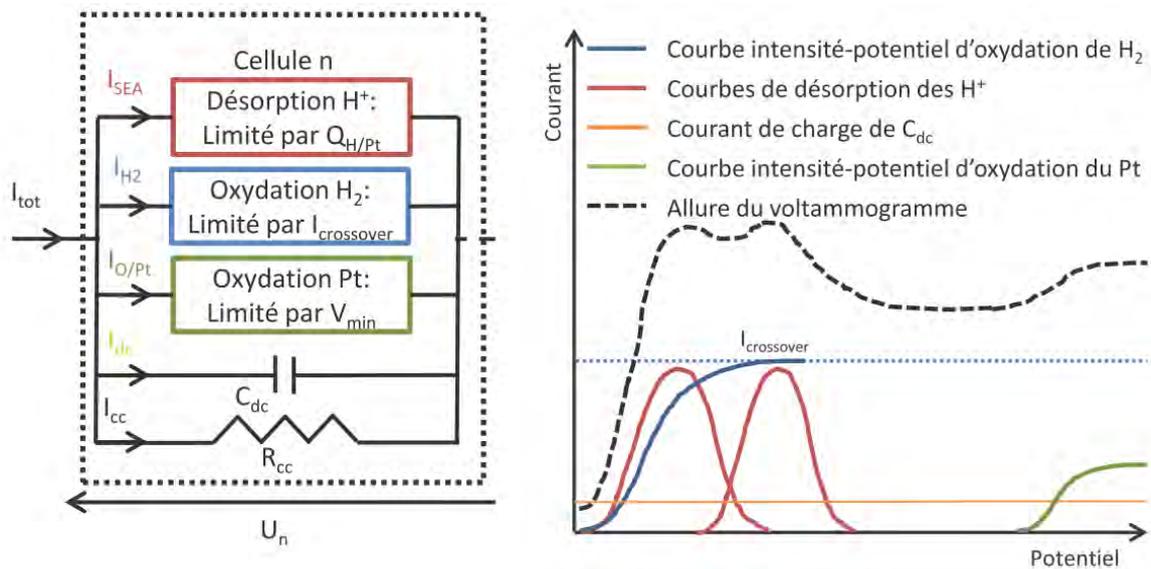


Figure V-19 - Schéma équivalent des phénomènes occurrents durant une voltamétrie cyclique effectuée sur une PàC en configuration H_2/N_2 humidifié et allure d'un voltammogramme sur le balayage anodique (tiré de [GEN-16])

La Figure V-19 tirée de [GEN-16] expose une représentation schématisée des phénomènes occurrents en configuration voltamétrique en même temps que l'allure d'un voltammogramme sur le balayage anodique (balayage aller) en tension.

Plusieurs phénomènes sont considérés dans cette première approche de modélisation en se basant sur le schéma ci-dessus :

- L'oxydation du Pt en PtO sur la base des équations (V-1) et (V-2) de la partie V.3.1.

- Les courants capacitifs provenant de la capacité de double-couche électrochimique C_{dc} .
- L'oxydation de l' H_2 à la cathode passant par crossover de l'électrode H_2 vers l'électrode O_2 .
- L'adsorption/désorption des H^+ sur le Pt ($Pt-H \leftrightarrow Pt + H^+ + e^-$) : c'est en général à partir des courants de désorption des H^+ sur le Pt que l'on intègre afin de calculer la charge totale adsorbée sur le Pt et du paramètre Γ représentant la charge spécifique du polycristallin de Pt qu'il est possible de remonter au facteur de rugosité.
- La résistance de court-circuit de la PàC déterminant le crossover électronique existant entre les deux compartiments.

L'électrolyse de l'eau occurrente à des potentiels supérieurs, de même que la réaction de corrosion du carbone qui présente une cinétique beaucoup plus lente que celle des réactions considérées ici sont négligées. Aucun autre état d'oxydation du Pt ($PtOH$, PtO_2 , Pt_2O_3 ...) n'est également pris en compte.

V.4.2. Equations d'adsorption / désorption des H^+ sur le Pt

L'équation d'adsorption/désorption des protons sur les sites de Pt est modélisée d'après l'expression de Volmer détaillée dans [LI-08] (modèle de Langmuir) :

$$j_{PtH} = k_f * \theta_{PtH} * e^{\frac{\alpha_{PtH}FU}{RT}} - k_b * \frac{[H^+]}{[H^+]_{ref}} * (1 - \theta_{PtH}) * e^{-\frac{(1-\alpha_{PtH})FU}{RT}} \quad (V-27)$$

$$j_{PtH} = -\Gamma * \frac{d\theta_{PtH}}{dt} \quad (V-28)$$

Avec k_f et k_b les constantes de vitesse de la réaction (f pour forward et b pour backward) en A/cm^2Pt , a_{H^+} l'activité des ions H^+ , α_{PtH} le coefficient de transfert de charge et θ_{PtH} le taux de recouvrement du Pt en PtH. U représente le potentiel de l'électrode et j_{PtH} la densité de courant d'adsorption/désorption des H^+ sur le Pt en A/cm^2Pt .

De la même manière que pour les équations (V-1) et (V-2), les expressions (V-27) et (V-28) font apparaître un terme de recouvrement surfacique associé aux H^+ adsorbés sur le Pt noté θ_{PtH} .

A noter que contrairement à j_{PtO} , quand j_{PtH} est positif il y a désorption des H^+ des sites PtH et, quand il est négatif, il y a adsorption des H^+ sur le Pt.

Contrairement à l'équation (V-3), l'expression (V-27) est inversible en régime permanent ($\frac{d\theta_{PtH}}{dt} = 0$) et le taux de recouvrement θ_{PtH} à l'équilibre est exprimable en fonction de U :

$$\theta_{PtH}^{eq} = \frac{1}{1 + \frac{k_f}{k_b} * \frac{[H^+]_{ref}}{[H^+]} * e^{\frac{FU}{RT}}} \quad (V-29)$$

Les voltammogrammes font souvent apparaître deux dynamiques d'adsorption/désorption des H^+ sur les sites de Pt avec deux pics de courant qui sont souvent attribués aux différentes faces du polycristallin de Pt ([ZHA-08], [GEN-16], [GER-11]) et plus particulièrement aux faces 110 et 100 ([WAS-10]).

La densité de courant j_{PtH} est dissociée en deux termes associés aux densités de courant de désorption/adsorption des H^+ sur le Pt respectivement sur les faces 100 et 110 du polycristallin de Pt :

$$j_{PtH} = j_{PtH}^{100} + j_{PtH}^{110} \quad (V-30)$$

De manière complémentaire, le terme Γ représentant la charge spécifique du polycristallin est donc séparé en deux avec un facteur de symétrie noté f_s :

$$\Gamma^{100} = f_s * \Gamma \quad \text{et} \quad \Gamma^{110} = (1 - f_s) * \Gamma \quad \text{avec} \quad f_s \in [0; 1] \quad (V-31)$$

Et les équations (V-27) et (V-28) sont dédoublées en conséquence ((V-32), (V-33), et (V-34)).

$$j_{PtH}^{100} = -\Gamma^{100} * \frac{d\theta_{PtH}^{100}}{dt} \quad \text{et} \quad j_{PtH}^{110} = -\Gamma^{110} * \frac{d\theta_{PtH}^{110}}{dt} \quad (V-32)$$

$$j_{PtH}^{100} = k_f^{100} * \theta_{PtH}^{100} * e^{\frac{\alpha_{PtH}^{100}FU}{RT}} - k_b^{100} * \frac{[H^+]}{[H^+]_{ref}} * (1 - \theta_{PtH}^{100}) * e^{-\frac{(1-\alpha_{PtH}^{100})FU}{RT}} \quad (V-33)$$

$$j_{PtH}^{110} = k_f^{110} * \theta_{PtH}^{110} * e^{\frac{\alpha_{PtH}^{110}FU}{RT}} - k_b^{110} * \frac{[H^+]}{[H^+]_{ref}} * (1 - \theta_{PtH}^{110}) * e^{-\frac{(1-\alpha_{PtH}^{110})FU}{RT}} \quad (V-34)$$

Avec les termes θ_{PtH}^{100} et θ_{PtH}^{110} correspondant aux taux de recouvrement du Pt en PtH respectivement sur les faces 100 et 110 du polycristallin de Pt. Le taux de recouvrement total θ_{PtH} devient donc :

$$\theta_{PtH} = f_s * \theta_{PtH}^{100} + (1 - f_s) * \theta_{PtH}^{110} \quad (V-35)$$

V.4.3. Schéma électrique équivalent et résultats de simulations sur des balayages linéaires en tension et en courant

Afin de prendre en compte, côté cathode, la cinétique d'oxydation de l' H_2 ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) passant par crossover de l'anode à la cathode, une loi de Butler-Volmer est utilisée pour calculer le courant de crossover j_n mesuré aux bornes de la PàC :

$$j_n = j_0^{H_2} * \left(\left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right) * e^{\frac{\alpha_{H_2}nF}{RT}(U-U_{H_2})} - \left(\frac{[H^+]}{[H^+]_{ref}} \right)^2 * e^{-\frac{(1-\alpha_{H_2})nF}{RT}(U-U_{H_2})} \right) \quad (V-36)$$

L'expression $\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}}$ peut être reformulée en résolvant la loi de Fick et en faisant apparaître le courant limite de diffusion correspondant au flux total d' H_2 passant par crossover $j_{lim}^{H_2} = n * F * Q_{H_2}^{CV}$ avec $Q_{H_2}^{CV}$ le flux molaire en mol/s/cm² (équation (V-37)).

$$\frac{[H_2]}{[H_2]^{ref}} = \left(1 - \frac{j_n}{j_{lim}^{H_2}}\right) \quad (V-37)$$

Le potentiel U_{H_2} correspond au potentiel d'oxydation de l' H_2 ajusté en fonction de la pression partielle d' H_2 à la cathode. Il sera négligé dans les prochaines simulations ($U_{H_2} = 0 V$) afin de simplifier le problème dans cette première approche de modélisation.

Le taux de recouvrement surfacique du Pt en PtO est noté θ_{PtO} dans cette partie pour éviter toute confusion avec θ_{PtH} . L'expression des courants j_{PtH} et j_{PtO} est modifiée (équation (V-38)) pour intégrer les variations de ces taux de recouvrements : la réaction d'oxydation du Pt ne peut avoir lieu sur un site de Pt occupé par un H^+ et de même, un H^+ ne peut s'adsorber sur un site de Pt oxydé.

Les courants j_{PtO} et j_{PtH} sont en outre multipliés par le facteur de rugosité SEA afin de les mettre à l'échelle des autres densités de courant.

$$\begin{aligned} j_{PtO} &\leftarrow j_{PtO} * (1 - \theta_{PtH}) * SEA \\ j_{PtH} &\leftarrow j_{PtH} * \max(0 ; 1 - \theta_{PtO}) * SEA \end{aligned} \quad (V-38)$$

La Figure V-20 détaille le modèle circuit équivalent auquel on aboutit en considérant tous les phénomènes listés au V.4.1.

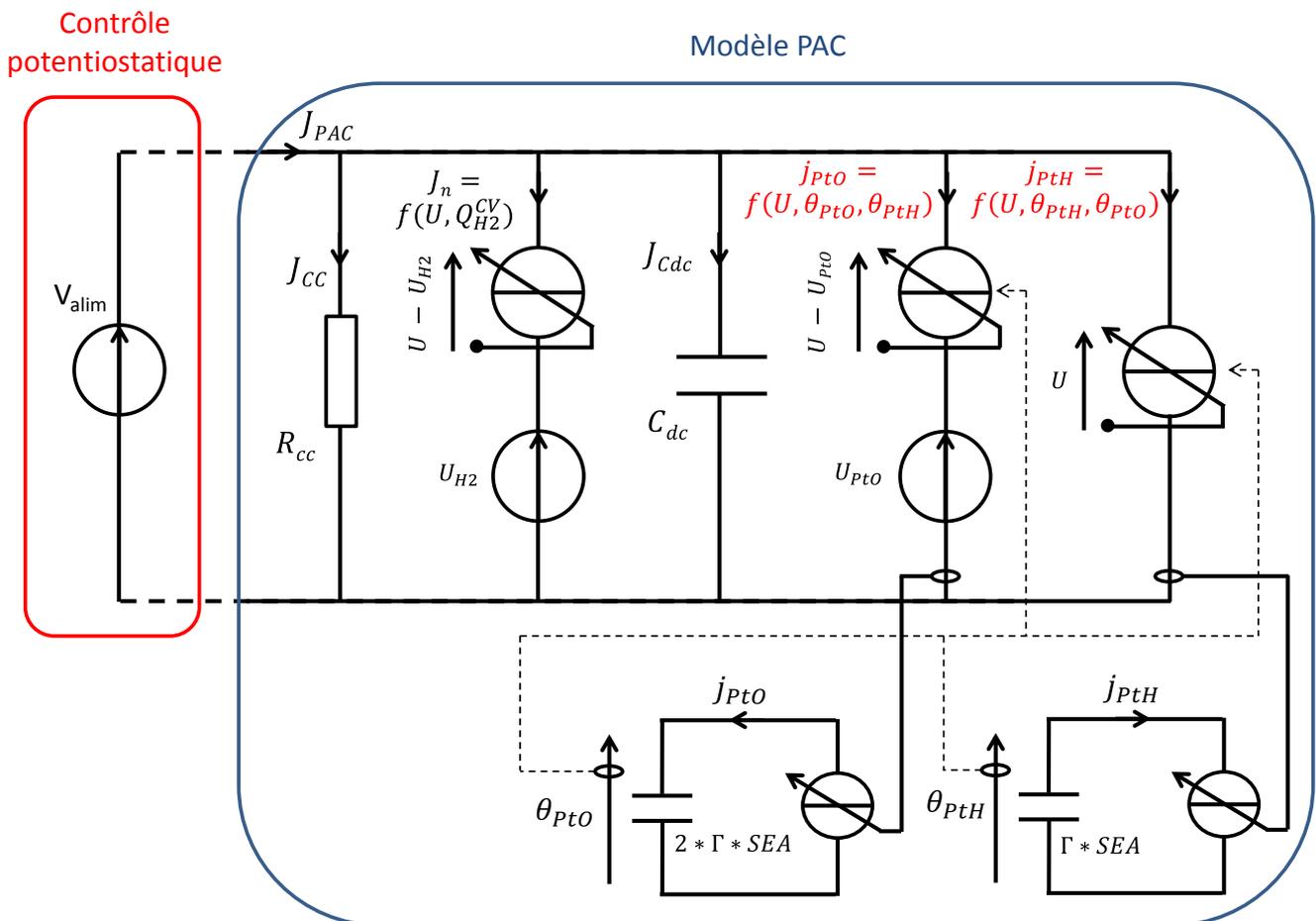


Figure V-20 - Modèle circuit électrique équivalent de la PàC en configuration voltammétrique

De la même manière que pour la Figure V-15, le schéma présente de manière explicite la dépendance des différents phénomènes à la tension imposée (V_{alim}), des différentes réactions considérées (oxydation de l' H_2 passant par crossover, désorption/adsorption des H^+ , oxydation du Pt...) jusqu'aux courants capacitifs et de court-circuit.

Les circuits électriques équivalents associés aux dynamiques de θ_{PtH} et θ_{PtO} (placés en dessous du circuit principal Figure V-20) décrivent de manière explicite le lien entre les densités de courant j_{PtO} et j_{PtH} et les taux de recouvrement surfacique des espèces associées (PtO et PtH) par le biais de pseudo-condensateurs (analogie électrique des équations (V-2) et (V-28)). Pour des raisons de simplification, le schéma représente l'adsorption/désorption des H^+ sur le Pt par un seul mécanisme globalisé sans aller jusqu'à décomposer les deux dynamiques que l'on a associées en réalité aux faces 100 et 110 du polycristallin de Pt.

On retrouve la loi des nœuds liant le courant mesuré aux bornes de la PàC aux courants des différents phénomènes :

$$j_{PAC} = j_{cc} + j_n + j_{cdc} + j_{PtO} + j_{PtH} \quad (V-39)$$

Les courants j_{cdc} et j_{cc} dépendent respectivement de la valeur de la capacité de double-couche C_{dc} et de la résistance de court-circuit R_{cc} selon :

$$j_{cdc} = C_{dc} * \frac{dU}{dt} \quad (V-40)$$

$$j_{cc} = \frac{U}{R_{cc}} \quad (V-41)$$

Paramètre	Valeur	Unité
SEA	650	cm^2Pt/cm^2_{MEA}
$\frac{[H^+]}{[H^+]^{ref}}$	1	(-)
α_{PtH}^{100}	0,5	(-)
α_{PtH}^{110}	0,5	(-)
α_{H2}	0,5	(-)
k_f^{100}	$1,93.10^{-4}$	A/cm^2_{Pt}
k_b^{100}	$4,19.10^{-6}$	A/cm^2_{Pt}
k_f^{110}	$9,65.10^{-5}$	A/cm^2_{Pt}
k_b^{110}	$4,58.10^{-8}$	A/cm^2_{Pt}
f_s	0,5	(-)
j_0^{H2}	1.10^{-3}	A/cm^2
j_{lim}^{H2}	1.10^{-3}	A/cm^2
R_{cc}	10.10^3	$\Omega.cm^2$
C_{dc}	0,03	F/cm^2

Tableau V-4 - Paramètres utilisés pour les simulations de voltammétries et de galvanométries cycliques

Le Tableau V-4 présente les valeurs des paramètres utilisées pour ces simulations. Ces valeurs ont été calées empiriquement en particulier pour les constantes de vitesse de la réaction d'adsorption et de désorption des protons sur le Pt. De la même manière que pour la partie V.3.1, la quantité $\frac{[H^+]}{[H^+]^{ref}}$ est considérée égale à 1 pour ces simulations.

Les valeurs des paramètres relatifs à la cinétique d'oxydation du Pt sont identiques à celles utilisées lors de la partie précédente (Tableau V-2).

Après avoir spécifié les différentes équations et schémas circuits équivalents utilisés, on va maintenant présenter quelques résultats de simulation en regardant la réponse du modèle à des balayages linéaires aller-retour en tension (voltammétrie cyclique) et à des balayages linéaires aller-retour en courant (galvanométrie cyclique).

- Simulation sur des balayages linéaires aller-retour en tension (voltammétrie cyclique) :

La Figure V-21 présente les résultats de simulation du modèle sur une commande en tension de la pile lors de balayages linéaires aller-retour à 0,004 V/s entre 0 et 1,2 V à 30 °C.

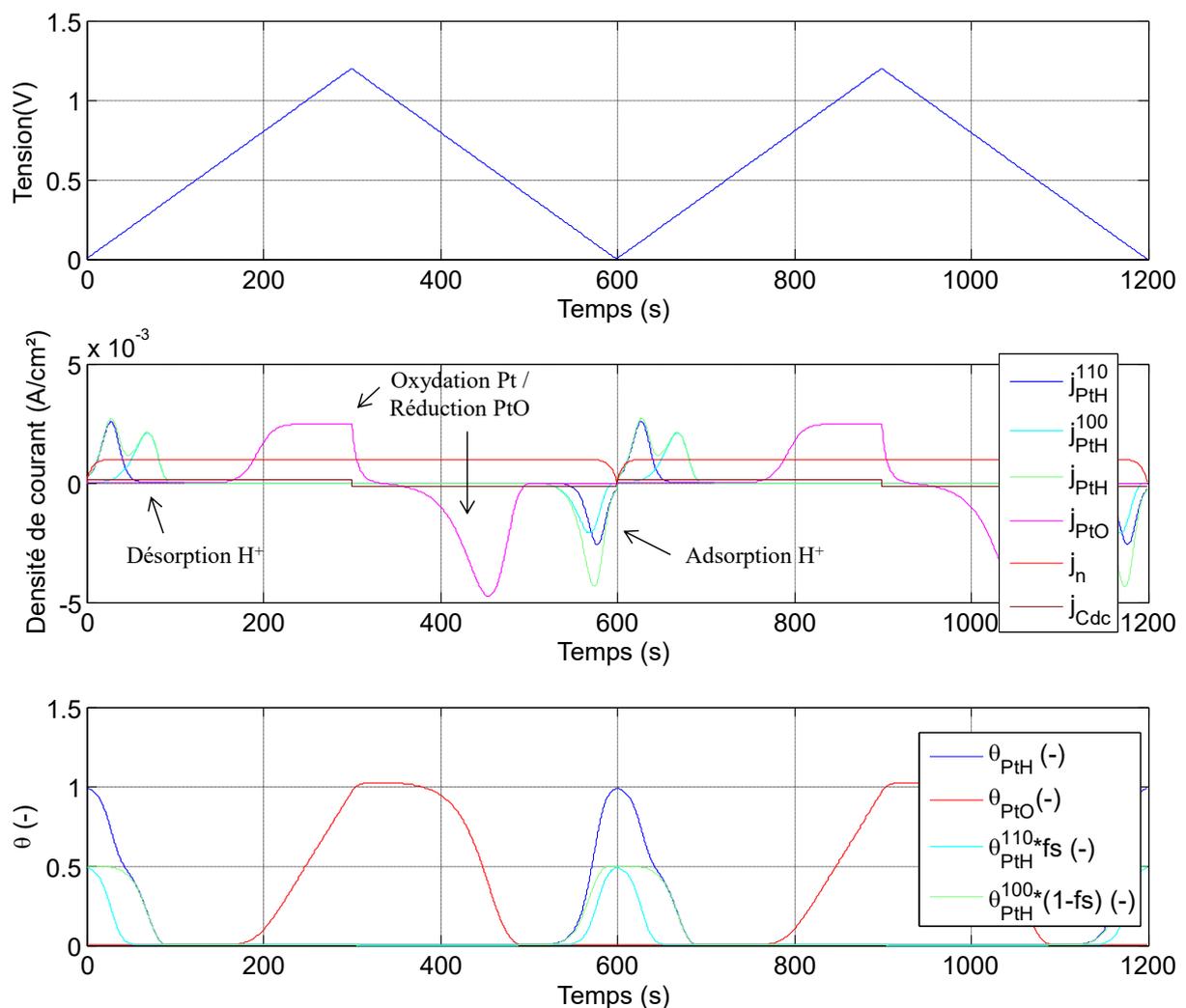


Figure V-21 - Exemple de simulation de voltammétrie cyclique avec de haut en bas : le balayage linéaire en tension (0,004 V/s), les différentes densités de courant des phénomènes considérés, et l'évolution des taux de recouvrement surfacique des différentes espèces sur le Pt (PtO et PtH)

Les trois chronogrammes présentent les évolutions des différentes grandeurs le long de ces balayages avec en particulier les densités de courant associées aux différents phénomènes ainsi que les taux de recouvrement surfaciques. Le courant de court-circuit n'est pas représenté sur les différents graphes car ses valeurs sont négligeables par rapport aux autres courants.

Au début du balayage, la désorption des protons est bien visible sur les deux pics de courant associés aux faces 100 et 110 alors que le taux de recouvrement de PtH passe de 1 (toute la surface active est occupée par les H^+) à 0 (les sites de Pt sont tous libérés). Le courant de crossover j_n est d'abord limité par la cinétique au début du balayage avant de voir sa valeur atteindre la valeur limite $j_{lim}^{H_2}$ (tout le flux d' H_2 passant à travers la membrane est oxydé côté cathodique).

Au-dessus de 0,6 V, le Pt commence à s'oxyder en PtO jusqu'à la fin du balayage aller et le début du balayage retour (θ_{PtO} passe légèrement au-dessus de 1 avant de diminuer) avant que la couche de PtO ne se réduise complètement sur le pic principal de réduction (un peu après 400 s). Les H^+ s'adsorbent ensuite sur le Pt sur la fin du balayage en tension avant le début du nouveau cycle.

La Figure V-22 (graphe a)) présente l'allure du voltammogramme avec le courant total j_{PAC} en noir ainsi que les différents courants (j_n , j_{PtO} , j_{PtH} et j_{Cdc}) en fonction de la tension. L'allure générale d'un voltammogramme sur une PaC (une mesure expérimentale est donnée à titre de comparaison sur le graphe b)) est bien reproduite, bien que le pic de réduction du PtO soit un peu trop bas (autour de 0,6 V par rapport à son positionnement habituel autour de 0,8 – 0,9 V).

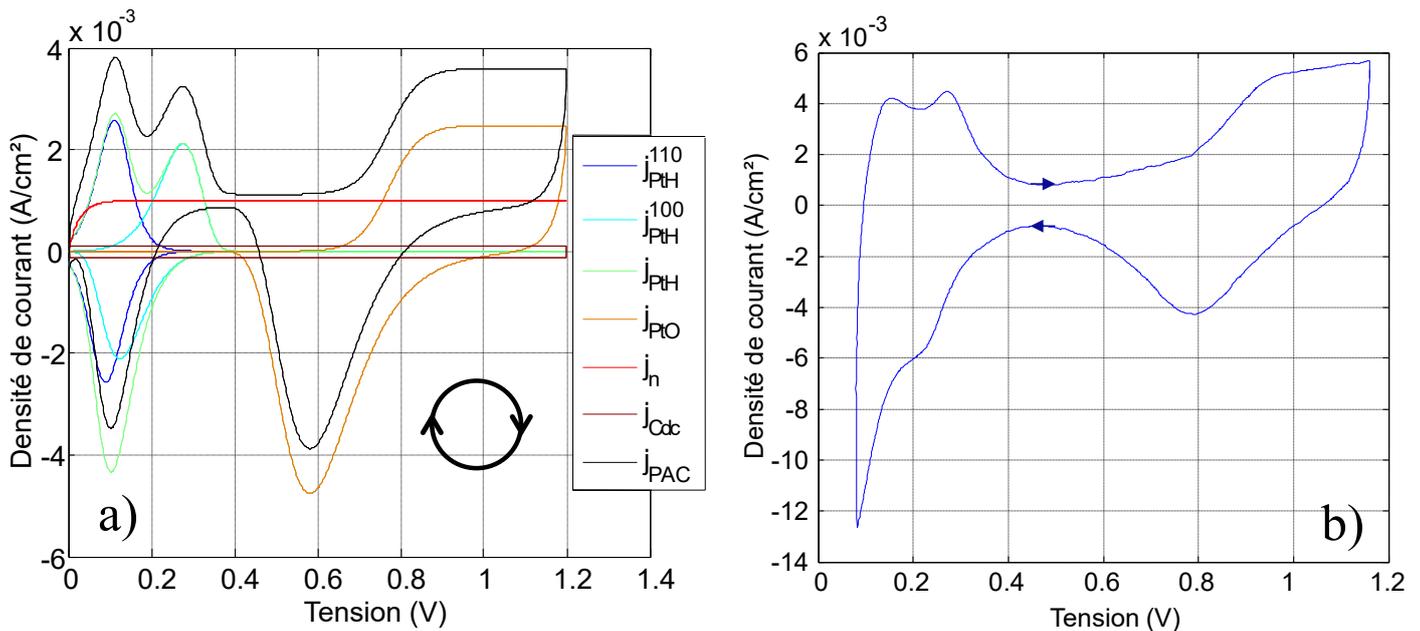


Figure V-22 – a) Allure du voltammogramme simulé dans le plan densité de courant / tension avec les différentes contributions des phénomènes considérés ; b) Tracé typique d'un voltammogramme d'une monocellule PEM obtenu expérimentalement (vitesse de balayage de 20 mV/s contre 4 mV/s sur la simulation)

Darling et Meyers ([DAR-03]) obtiennent avec les mêmes paramètres un pic de réduction du PtO sur des simulations de la partie au-dessus de 0,4 V du voltammogramme qui est autour de 0,8 V.

Ce pic peut être ramené à une valeur supérieure en tension en jouant sur la quantité $\frac{[H^+]}{[H^+]_{ref}}$, ce que semblent faire les auteurs en estimant une valeur théorique de $[H^+]$ durant la voltammétrie à partir de paramètres tels que l'EW et le chargement en eau λ de la membrane.

Ce point restera à éclaircir dans des travaux futurs envisageant d'utiliser ces bases de modèle pour réaliser par exemple des identifications paramétriques à partir de données expérimentales.

Un autre point à éclaircir tient également dans la prise en compte du dégagement gazeux d' H_2 à la cathode parfois visualisé à la fin du balayage retour en tension qui n'est pas intégré dans cette première approche de modélisation.

De manière générale, les tracés présentés ici sont liés aux choix arbitraires de certains paramètres (surtout les constantes de vitesse des réactions d'adsorption/désorption des H^+ sur le Pt). Ils n'ont pas pour prétention de modéliser les différents phénomènes de manière cohérente physiquement (particulièrement les mécanismes d'adsorption/désorption des H^+) mais de montrer la faisabilité de l'utilisation de ces expressions pour reproduire des courbes proches des tracés expérimentaux.

- Simulation sur des balayages linéaires aller-retour en courant (galvanométrie cyclique) :

Cette simulation est introduite à des fins de comparaison avec des tracés expérimentaux réalisés durant la thèse de Thomas Génévé ([GEN-16]) où des allures caractéristiques de tension suite à un balayage en courant avaient été constatées et analysées.

La Figure V-23 présente le pendant de la Figure V-20 en configuration galvanostatique avec un contrôle du courant de la PàC réalisé par une charge active. La loi des nœuds décrite sur l'équation (V-39) s'applique lors du balayage en courant et la tension de la PàC va évoluer en fonction de la dynamique des différents phénomènes associés à chaque branche du circuit électrique équivalent.

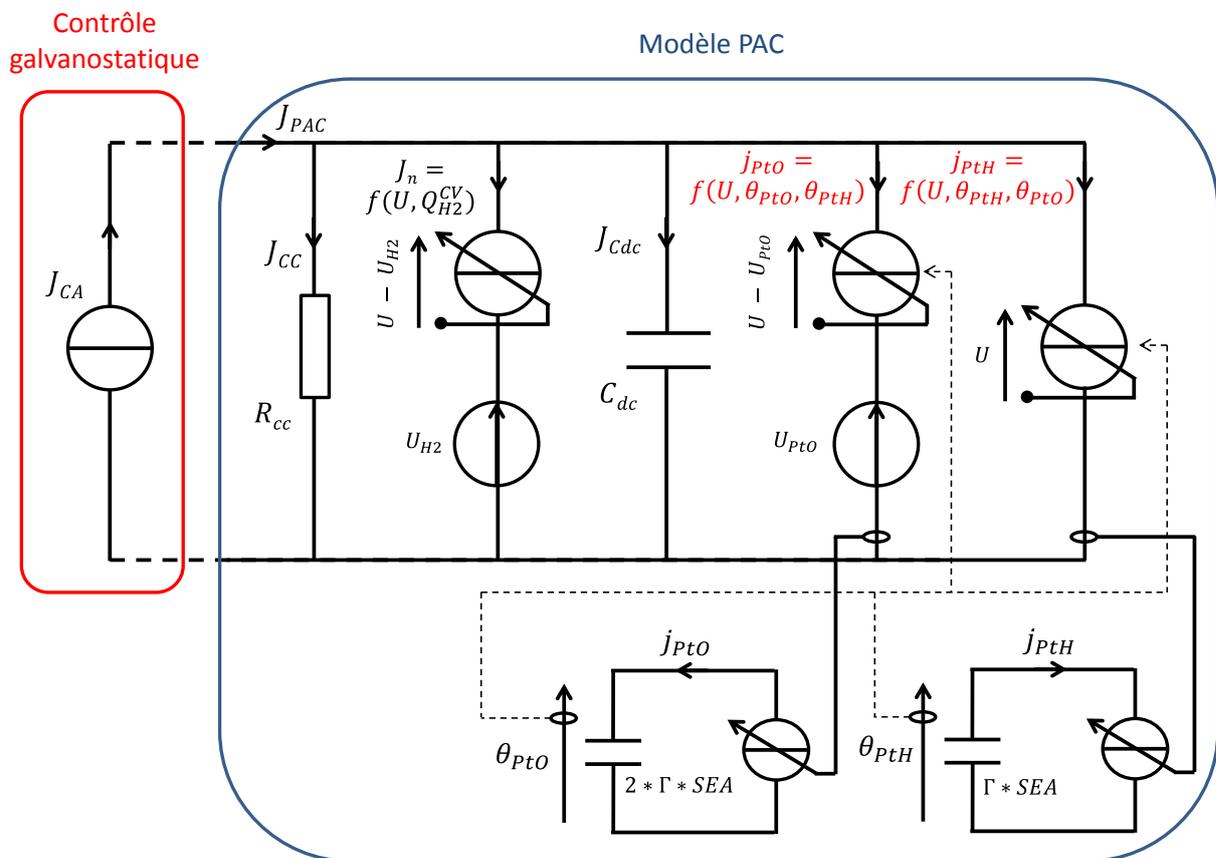


Figure V-23 - Modèle circuit électrique équivalent de la PàC avec un contrôle galvanostatique de la PàC (galvanométrie)

Les résultats de simulation sont obtenus avec le même jeu de paramètres que pour les voltammétries cycliques. Comme précédemment, pour des raisons de simplification, le schéma représente l'adsorption/désorption des H^+ sur le Pt par un seul mécanisme globalisé sans aller jusqu'à décomposer les deux dynamiques que l'on a associées en réalité aux faces 100 et 110 du polycristallin de Pt.

Une confrontation de l'allure de tension obtenue sur cette simulation avec certains tracés expérimentaux tirés de [GEN-16] est proposée sur la Figure V-24. Le graphe du haut montre la réponse en tension de deux cellules d'un stack sur lequel est appliqué le balayage linéaire aller-retour en courant à une vitesse de $3,85 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2/\text{s}$ entre 0 et 5 mA/cm^2 .

Les deux cellules présentent au moment du test deux niveaux de crossover différents (la cellule 1 est une cellule saine et la cellule 13 une cellule fuyarde).

Comme la valeur de courant de crossover choisie pour les simulations est de 1 mA/cm^2 , les allures comparables sont celles de la cellule 1 sur le graphe du haut avec la tension obtenue par simulation sur le graphe du bas.

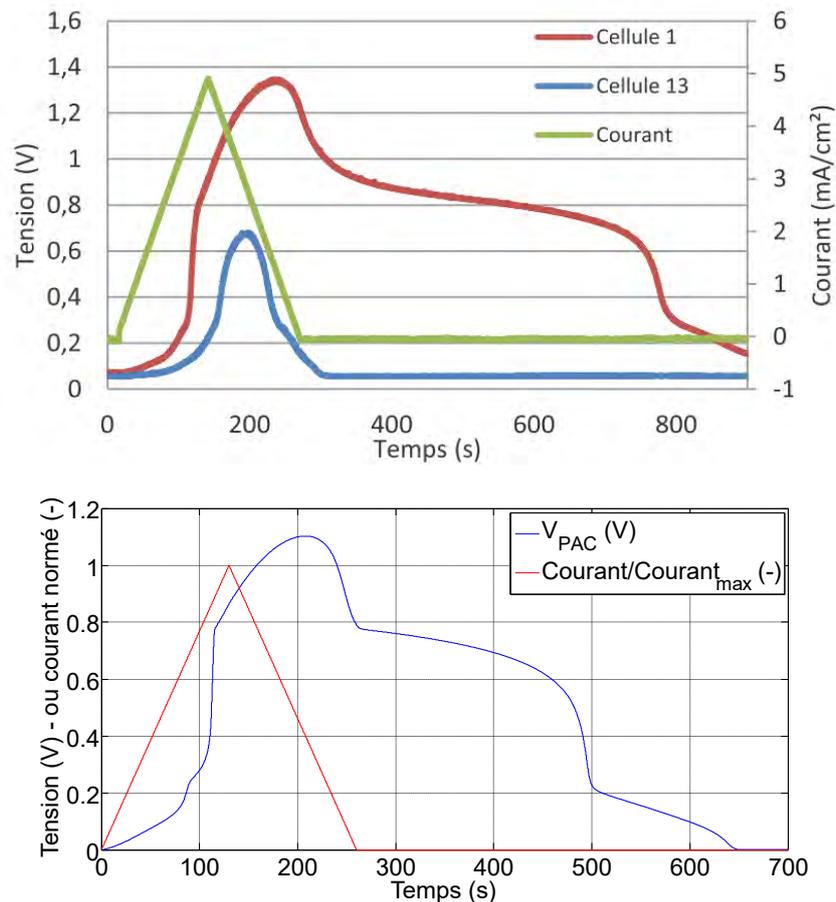


Figure V-24 - Allures de tension PàC lors de galvanométries cycliques effectuées en H_2/N_2 ; Allures expérimentales (tirées de [GEN-16]) sur le graphe d'en haut et résultat de simulation sur le même cycle de courant (graphe du bas)

Les deux graphes présentent des allures assez proches avec une reproduction relativement fidèle de la dynamique d'évolution de la tension expérimentale par la simulation.

Les temps de décharge des tensions après la fin du cycle de courant, de même que les tensions maximales atteintes pendant le cycle, diffèrent de peu et sont dans le même ordre de grandeur pour une valeur du courant de crossover assez proche.

La première relaxation de la tension expérimentale après le cycle de courant paraît, en revanche, plus lente et moins abrupte que dans la simulation, ce qui peut éventuellement s'expliquer par l'hypothèse simplificatrice de modélisation ne considérant qu'un seul mécanisme d'oxydation du catalyseur quand plusieurs états d'oxydation doivent coexister dans la réalité.

Le potentiel auquel « se stabilise » la pile après cette première décharge est en outre plus élevé (entre 0,9 et 0,8 V) sur le relevé expérimental que sur la simulation (0,76 V).

Au final, même si aucune optimisation par rapport à des mesures n'a été réalisée, la réponse du modèle à une sollicitation d'ordre différent (cycle de courant à la place d'un cycle de tension) est plutôt bonne d'un point de vue qualitatif comparée aux résultats expérimentaux.

Ce résultat permet de valider le fond de la démarche de modélisation et son aptitude à décrire certaines dynamiques de la tension sur une sollicitation de la PàC d'une nature différente.

La Figure V-25 propose justement d'observer la répartition des différents courants des phénomènes modélisés durant le cycle de courant ainsi que la séquence d'autodécharge qui s'ensuit.

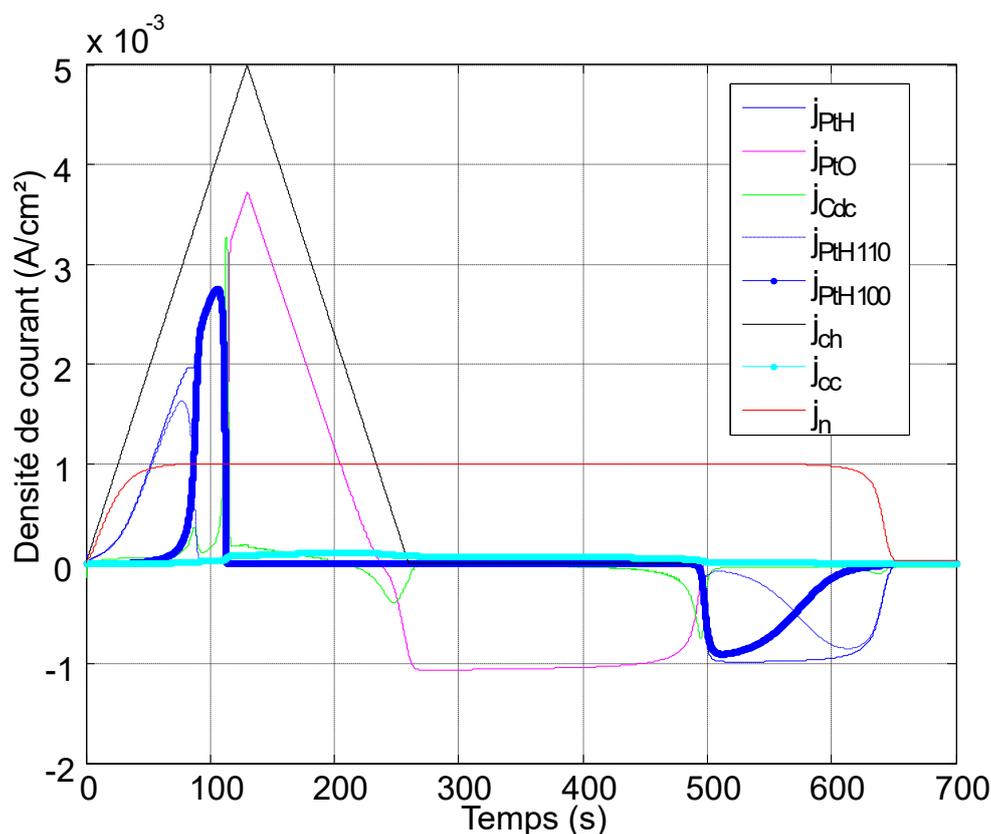


Figure V-25 - Allure de la répartition des différents courants obtenus par simulation durant le balayage linéaire aller-retour en courant (galvanométrie cyclique)

Au début du balayage, la tension de la PàC est proche de 0 et le courant impose d'une part la désorption des protons et l'oxydation de l' H_2 passant par crossover.

A mesure que les H^+ sont désorbés des sites de Pt(110), le potentiel augmente et avec lui le courant de crossover j_n jusqu'à sa valeur limite $j_{lim}^{H_2}$ ($1 mA/cm^2$) : on a alors pendant quelques secondes $j_{PtH}^{110} \approx$

$j_{PAC} - j_n$ avant que le potentiel ne monte suffisamment pour que les protons des sites de Pt(100) ne commencent à se désorber à leur tour et que les courbes de j_{PtH}^{110} et de j_{PtH}^{100} ne se croisent.

Une fois tous les protons désorbés, le seul mécanisme auquel la charge peut imposer un courant est l'oxydation du Pt et le potentiel monte donc brusquement avec le début de la formation de la couche de PtO, ce qui provoque un pic du courant capacitif de double-couche j_{Cdc} s'opposant à cette variation du potentiel entre 0,4 et 0,7 V.

Le courant d'oxydation du Pt est alors directement imposé par la charge active moins le courant de crossover ($j_{PtO} \approx j_{PAC} - j_n$) et on voit apparaître un léger courant de court-circuit électronique (en bleu ciel) tandis que la tension augmente avec la couverture d'oxydes.

L'oxydation du Pt se poursuit alors jusqu'à ce que le courant imposé par la charge active atteigne le niveau du courant de crossover et que j_{PtO} devienne négatif : la couverture d'oxydes commence alors à se réduire et le potentiel à chuter plus rapidement avec une vitesse limitée par le courant de double-couche (1^{er} pic négatif de courant de j_{Cdc} en vert). Ce moment correspond à la première inflexion de la tension après qu'elle ait atteint son maximum (cf. Figure V-24).

Le potentiel se stabilise ensuite autour de 0,76 V à peu près à l'instant où le courant de la charge passe à 0 et la réduction de la couche d'oxydes est à partir de cet instant imposée par le courant de crossover j_n (plus un résidu correspondant au courant de crossover électronique). On peut d'ailleurs noter que comme le courant de décharge est constant ($j_n = j_{lim}^{H_2} = 1 \text{ mA/cm}^2$), le taux de recouvrement surfacique décroît de manière linéaire pendant cette période.

La couche d'oxydes se réduit donc entraînant une dérive lente du potentiel jusqu'à ce que tous les oxydes soient consommés et que la tension ne s'effondre (2^{ème} pic négatif de j_{Cdc} qui s'oppose à la chute brutale du potentiel). Ce sont alors les courants d'adsorption des H^+ sur les faces Pt(100) et Pt(110) qui vont ralentir la chute du potentiel jusqu'à 0 V (l' H_2 passant par crossover n'est plus oxydé à ce moment-là).

V.5. Perspectives d'utilisation du modèle

Après avoir présenté dans la partie V.3 une proposition d'enrichissement du modèle sous gaz actifs intégrant la cinétique d'oxydation du Pt modélisée dans [DAR-03] et une base de modélisation des voltammogrammes et galvanogrammes intégrant les mêmes équations dans V.4, cette partie propose maintenant deux champs possibles d'exploitation de ces développements en rapport avec les chapitres précédents (chapitre II et chapitre IV).

On s'intéressera d'abord à l'interprétation des allures d'autodécharges sur lesquelles s'est basée une démarche de développement d'un indicateur des fuites internes ($\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$) dans le chapitre IV en se basant sur les dernières simulations réalisées à partir du modèle présenté Figure V-20. Une explication du mécanisme sera proposée afin d'interpréter les différentes inflexions de la courbe de décroissance de la tension.

Dans un deuxième temps, on observera comment le couplage des modèles de fonctionnement sous gaz actifs et de cinétique d'oxydation du Pt développé au V.3 peut également offrir des potentialités quant à l'interprétation des pertes réversibles cumulées sur de longues plages de fonctionnement à courant constant.

V.5.1. *Interprétation des autodécharges sur des mises en gaz décalées H₂ puis O₂ (cf. chapitre IV)*

En se basant sur les résultats de simulation obtenus auparavant et en particulier sur la réponse en tension à un cycle de courant lors de la galvanométrie cyclique (Figure V-24 et Figure V-25), une interprétation des allures d'autodécharges constatées sur les mises en gaz décalées H₂ puis O₂ peut être proposée.

La Figure V-26 expose une autodécharge d'une des cellules du stack de la campagne C1 (cellule n° 2) mesurée lors de la campagne complémentaire (partie IV.4.2.) avec différentes étapes caractéristiques.

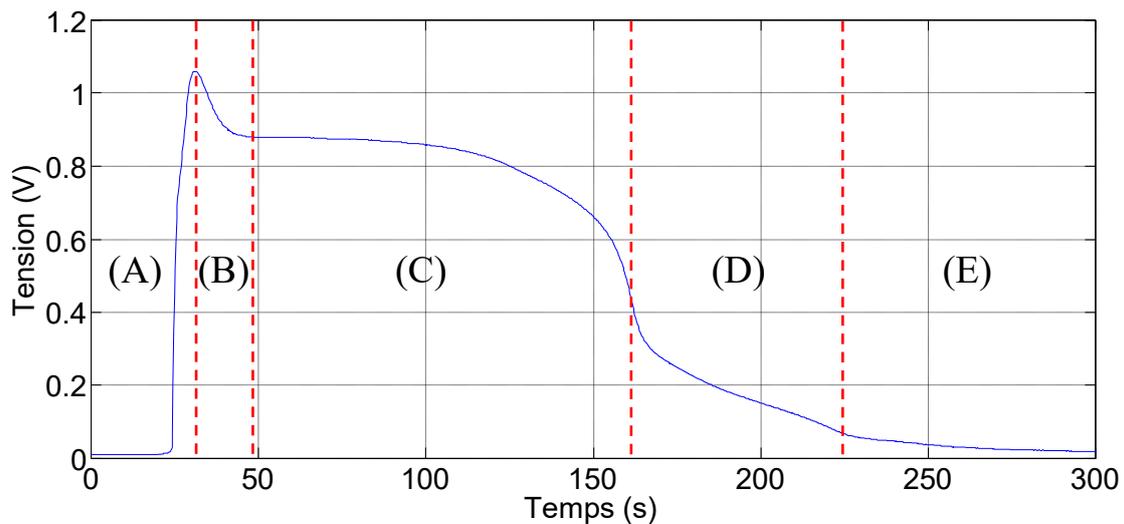


Figure V-26 - Allure d'une autodécharge sur une mise en gaz H₂ (Cellule 2 sur la séquence S3 de la campagne complémentaire chapitre IV)

(A) : A l'état initial, de l'N₂ et de l'O₂ se trouvent de part et d'autre dans les deux compartiments (cf Figure IV-5). Lors de la mise en gaz H₂, l'N₂ et l'O₂ sont évacués du compartiment H₂ (avec éventuellement un front H₂/O₂ et des courants de corrosion du carbone à la cathode) et un potentiel apparaît aux bornes de la PàC à cause de l'O₂ présent à la cathode.

Simultanément on a alors l'O₂ qui se réduit ($\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$) à travers plusieurs réactions (on nommera j_{O_2} le courant de réduction de l'O₂) sur la montée du potentiel de la cathode :

- La désorption des protons des sites de Pt ($Pt-H \rightarrow Pt + H^+ + e^-$)
- L'oxydation de l'H₂ passant par crossover ($H_2^{CV} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$)
- L'oxydation du Pt en PtO ($Pt + H_2O \leftrightarrow PtO + 2H^+ + 2e^-$)
- Le courant de court-circuit de la PàC
- Le courant de charge de la C_{dc} s'opposant à la montée rapide du potentiel

$$j_{O_2} = j_{cc} + j_n + j_{cac} + j_{PtO} + j_{PtH} \quad (V-42)$$

Le potentiel dépend à ce moment-là de plusieurs variables que sont, entre autres, la pression partielle d'O₂ et à travers elle la quantité d'O₂ disponible pour la réaction, le flux d'H₂ passant par crossover, le taux de recouvrement d'oxydes.

(B) : Quand tout l'O₂ a été consommé à travers les réactions décrites précédemment, le potentiel est maintenu par la présence des oxydes de Pt qui agissent comme une « réserve énergétique » de la PàC (symbolisée dans les circuits électriques équivalents de la PàC introduits Figure V-15 et Figure V-20 par « l'état de charge » du pseudo-condensateur associé au taux de recouvrement surfacique en PtO).

Le schéma circuit équivalent prend alors la forme présentée Figure V-27).

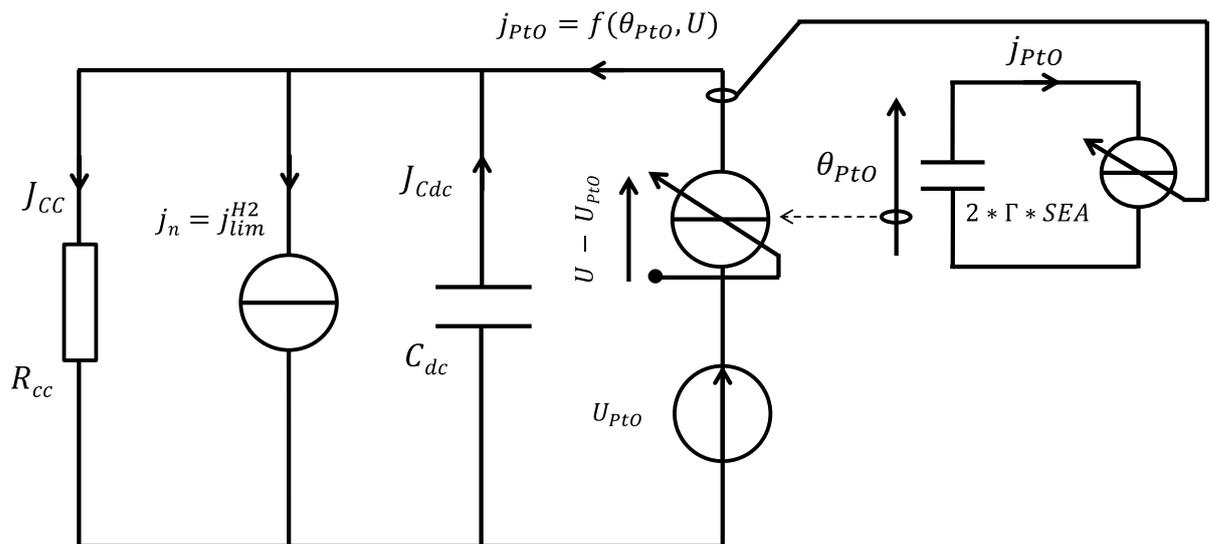


Figure V-27 - Schéma circuit électrique équivalent durant les étapes (B) et (C) de l'autodécharge

Les flèches indiquent le sens de circulation de chacun des courants dans les branches, ce qui correspond à des courants j_{PtO} et j_{Cdc} négatifs.

Le potentiel, après avoir atteint son maximum, décroît de manière rapide avant de se stabiliser sur un premier palier (entre 0,84 et 0,94 V sur les 10 cellules du stack sur cette séquence). A courant de décharge constant ($j_n = j_{lim}^{H2}$), et donc avec une décroissance linéaire avec le temps du taux de recouvrement surfacique θ_{PtO} (si on néglige les courants de double-couche), le potentiel U s'ajuste de manière à respecter l'équation (V-1), d'abord en diminuant rapidement sur cette première décharge et en se rapprochant de la valeur de U_{PtO} .

Durant cette première relaxation, la vitesse de la chute de tension est également limitée par la double-couche (d'où la présence du premier pic négatif dont la valeur minimale est exploitée dans le chapitre IV à travers la quantité $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$).

En effet, ce premier minimum de la dérivée temporelle de la tension proportionnel au courant de la double-couche serait donc lié si l'on suit le raisonnement précédent, à la vitesse avec laquelle le potentiel chute suite à la réduction de la couche d'oxyde imposée par le courant de crossover.

Il est donc bien corrélé au niveau de la fuite interne à travers cette première stabilisation du potentiel autour de U_{PtO} mais dépend également des taux de recouvrement d'oxydes et potentiel initiaux au début de l'étape (B) (premier trait rouge sur la Figure V-26).

(C) : Une fois le potentiel stabilisé, la couche d'oxydes se réduit à vitesse constante jusqu'à épuisement de tous les réactifs i.e. des oxydes présents sur le Pt. Le tracé expérimental fait d'ailleurs apparaître deux pentes laissant supposer l'entrelacement de deux cinétiques d'oxydation.

Une fois les réactifs épuisés, le potentiel chute brusquement avec une vitesse limitée par la capacité de double-couche s'opposant à cette variation trop rapide du potentiel (2^{ème} pic capacitif correspondant à la décharge principale commentée Figure IV-16).

(D) et (E) : La chute du potentiel est limitée par l'adsorption des H⁺ sur le Pt avec une augmentation du taux de recouvrement θ_{PtH} proportionnelle au courant de crossover. Deux pentes sont visibles sur la décroissance de la tension avec le temps durant les deux étapes que l'on peut éventuellement associer aux différentes faces du polycristallin de Pt comme proposé dans la partie précédente.

En se basant sur le modèle dont le développement a été initié dans la partie V.4, une interprétation des allures d'autodécharge visualisées expérimentalement durant le chapitre IV est ainsi proposée en décomposant l'autodécharge en plusieurs étapes.

Le lien entre les différents paramètres visibles de l'autodécharge sur lesquels une corrélation avec le niveau des fuites internes avait été mise en évidence expérimentalement (le temps de décharge ΔT et les deux minimums de la dérivée temporelle de la tension) et l'explication théorique des différentes dynamiques d'autodécharge est ainsi recomposé.

Une des perspectives supplémentaires dans le cadre du développement de l'indicateur $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ pour le diagnostic des fuites internes est de proposer sur la base du modèle circuit équivalent présenté Figure V-20 une modélisation complète de la mise en gaz afin de servir de support au développement d'un protocole opératoire plus robuste.

V.5.2. Modélisation des pertes réversibles par une oxydation lente du catalyseur

A l'occasion de la partie II.7. du chapitre II, une enquête sur la nature des pertes réversibles visibles sur la tension des stacks de la campagne C3 durant des périodes continues de fonctionnement avait été entamée.

Le bilan de cette investigation, à la suite d'un raisonnement sans a priori sur l'amplitude des variations de la tension sur des plages de fonctionnement à 0,5 A/cm² et à 1 A/cm², avait alors plaidé pour une évolution réversible de la surface active du catalyseur entraînée par le changement du point de fonctionnement en courant et en tension de la PàC lors de ces deux phases effectuées à des courants différents et éventuellement causée par une formation lente d'oxydes.

Bien que cette éventuelle formation d'oxydes ne soit sûrement pas la même que celle envisagée durant ce chapitre (les constantes de temps étant plus longues dans le cas des évolutions des tensions sur les plages de fonctionnement continu que sur les phases de caractérisation considérées ici), il peut être intéressant d'étendre le raisonnement déployé durant les parties V.3.1 et V.3.2 à une forme d'oxydes de Pt non définie que l'on notera PtOx, et ainsi de proposer une formulation d'un terme de pertes réversibles générique :

$$\eta_{rev} = \eta_{PtOx} = \frac{R*T}{\alpha*n*F} * \ln(1 - \theta_{PtOx}) \quad (V-43)$$

Avec θ_{PtOx} le taux de recouvrement surfacique du catalyseur occupé par l'oxyde se formant lentement durant le fonctionnement de la PàC.

Si l'on fait l'hypothèse que cette formation d'oxydes s'opère avec un nombre d'électrons échangés similaire ($n=2$) et selon une loi du même type que celle explicitée avec les expressions (V-1) et (V-2), on peut déjà s'intéresser au comportement du modèle développé Figure V-15 sur des plages de fonctionnement longues du même type que celles analysées au II.7. en gardant les mêmes valeurs de paramètres et en changeant seulement la valeur de la constante de vitesse de la réaction : $k_{PtOx} = \frac{k_{PtO}}{100}$.

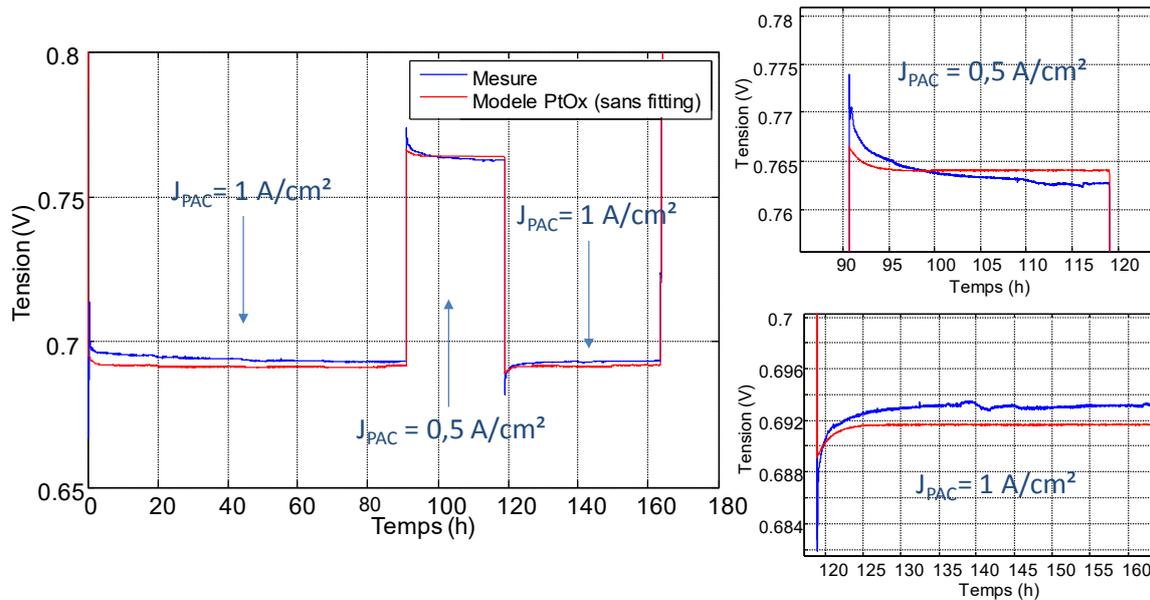


Figure V-28 - Réponse en tension du modèle d'oxydation du Pt modifié ($k_{PtOx} \leftarrow k_{PtO} * 0,01$) à des périodes de fonctionnement continu de plusieurs dizaines d'heures (page n°5, campagne C3)

La Figure V-28 présente la réponse du modèle (valeur initiale de 0 pour θ_{PtOx}) aux mesures de courant expérimentales de la campagne C3 sur la page n°5 (cf. Figure II-39) avec un zoom sur les dernières périodes à 0,5 et 1 A/cm².

Bien que l'amplitude de la variation en tension pour le modèle ne soit pas similaire Figure V-3 aux valeurs expérimentales, les sens de variation de la tension sur les trois périodes de fonctionnement à courant fixe et l'impact de l'historique (passage par un point à 0,5 A/cm²) sont bien retranscrits par le modèle (tension décroissante sur les premières périodes à 1 A/cm² et 0,5 A/cm² puis croissante lors du retour à 1 A/cm²).

Si l'on regarde l'évolution de θ_{PtOx} au cours du temps Figure V-29, on voit apparaître de manière plus nette l'évolution réversible de la couverture d'oxydes et, à travers elle, le terme de pertes associé η_{PtOx} .

Le lien entre baisse de tension et formation de la couche d'oxydes est bien visible ici sur les différentes périodes de la séquence :

- Sur la première période de fonctionnement continu à 1 A/cm², la couche d'oxydes se forme et se stabilise avec un taux de recouvrement passant de 0 jusqu'à environ 0,22 : la tension diminue donc du fait de l'augmentation de η_{PtOx} avant de se stabiliser.

- Lors du passage de 1 à 0,5 A/cm², le potentiel de l'électrode O₂ augmente entraînant un accroissement de la présence d'oxydes (θ_{PtOx} passe de 0,22 à 0,28).

Les pertes réversibles s'amplifient donc en conséquence avec une variation totale en tension sur l'ensemble de la période à 0,5 A/cm² donnée équation (V-44).

$$\Delta\eta_{rev}(1 \rightarrow 0,5 \text{ A/cm}^2) = \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln \left(\frac{1 - \theta_{PtOx}^{J=0,5 \text{ A/cm}^2}}{1 - \theta_{PtOx}^{J=1 \text{ A/cm}^2}} \right) \quad (V-44)$$

- Quand la densité de courant revient à 1 A/cm², le potentiel O₂ diminue entraînant la réduction partielle de la couche d'oxydes (θ_{PtOx} repasse de 0,28 à 0,22). La variation totale en tension sur la période devient :

$$\Delta\eta_{rev}(0,5 \rightarrow 1 \text{ A/cm}^2) = \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln \left(\frac{1 - \theta_{PtOx}^{J=1 \text{ A/cm}^2}}{1 - \theta_{PtOx}^{J=0,5 \text{ A/cm}^2}} \right) = -\Delta\eta_{rev}(1 \rightarrow 0,5 \text{ A/cm}^2) \quad (V-45)$$

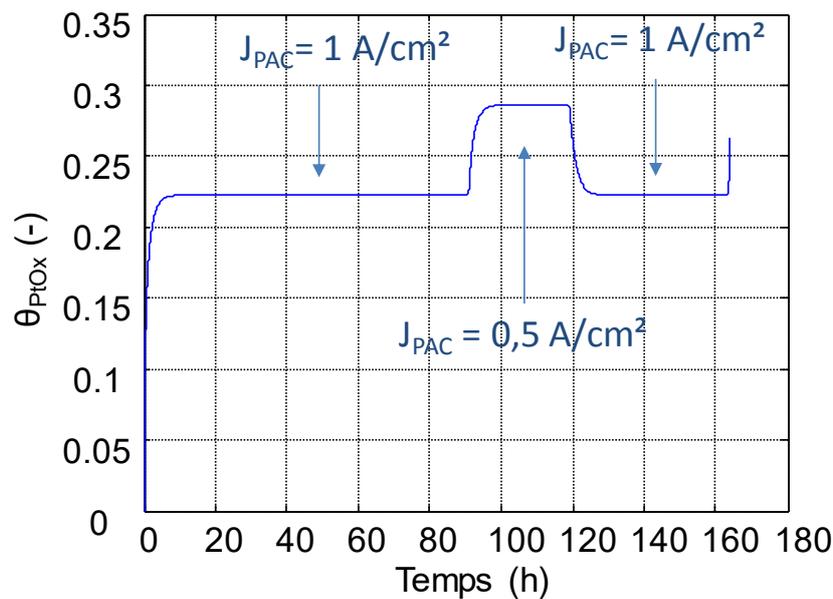


Figure V-29 - Allure de θ_{PtOx} au cours du temps

Si cet exemple est exposé seulement à titre illustratif, sachant que la formation d'oxydes durant le fonctionnement est seulement suspectée à ce stade, il a le mérite de proposer une explication cohérente pour les variations constatées au II.7. de manière expérimentale.

Il paraît moins évident en revanche d'expliquer avec un modèle de cette forme une évolution des pertes réversibles croissante avec le temps, telle que celle constatée lors de la campagne C1 ou C2 par exemple. La combinaison de plusieurs facteurs tels qu'un engorgement progressif causé par une perte d'hydrophobicité dans les couches diffusives (couche active et GDL) et l'oxydation du catalyseur pourrait constituer une explication plus plausible dans ce cas.

V.6. Conclusion du chapitre V

Partant de la volonté de donner une interprétation physique à certains exemples de comportements de la PàC mis en évidence durant les chapitres précédents de ces travaux de thèse (cf. Figure V-1), ce chapitre s'est concentré sur un travail théorique prospectif axé sur la modélisation théorique de la PàC, et plus spécifiquement sur la prise en compte un phénomène en particulier : l'oxydation du Pt.

Ces investigations se sont inscrites dans la continuité de certains travaux du laboratoire Laplace axés sur la modélisation de PàC PEM ([FON-05], [RAL-11], [LAB-16] entre autres). Les résultats de ces travaux ont servi de support pour nos investigations et un premier modèle de PàC pris comme base de départ a été exposé initialement.

La mise en évidence de certains « angles morts » et limites de ce modèle liés notamment à son incapacité à décrire des biais existants entre mesures d'EIS et de $V(J)$ avec de possibles comportements inductifs de la réponse impédante de la PàC à très basse fréquence, de même que certaines allures de $V(J)$ aux basses densités de courant et différents travaux de la littérature ([SUB-12], [SET-15] entre autres) nous ont conduit à chercher à intégrer dans ce modèle le phénomène d'oxydation du Pt.

En se basant sur les équations développées par Darling et Meyers ([DAR-03]) décrivant la cinétique d'oxydation du catalyseur, et en effectuant plusieurs hypothèses simplificatrices ayant trait au mécanisme d'oxydation et à son impact sur l'ORR, un premier couplage avec le modèle de la PàC classiquement utilisé au sein du laboratoire Laplace a été proposé d'abord à l'échelle quasi-statique avant de regarder l'impact sur la réponse dynamique théorique de la PàC autour d'un point de fonctionnement (approche petit signal), puis sur des sollicitations dynamiques de fortes amplitudes en courant (approche fort signal).

Cette première introduction a fait apparaître des résultats notables sur les trois plans considérés (quasi-statique, petit signal et fort signal) :

- Signature quasi-statique : l'apparition d'un terme de pertes η_{PtO} lié au taux de recouvrement surfacique d'oxydes en fonctionnement décroissant avec la densité de courant. Le sens de variation de ce terme ainsi que sa valeur maximale à l'OCV sont des éléments de modélisation permettant d'expliquer, sinon complètement du moins partiellement, le doublement de la pente de Tafel ainsi que la valeur moins élevée de l'OCV par rapport à la tension théorique à vide.
- Signature impédante : en négligeant les autres dynamiques, la dérivation autour d'un point de fonctionnement a fait apparaître un arc inductif aux basses fréquences de la même manière que dans [SET-15] et [ROY-07] où le mécanisme d'oxydation du Pt n'était pourtant pas modélisé avec les mêmes équations. L'ordre de grandeur de l'amplitude de cet arc inductif n'est pas cohérent avec les résultats expérimentaux (un facteur 10 de différence), en revanche son évolution avec la densité de courant de polarisation présente une similitude assez troublante (cf. Figure V-3 et Figure V-14).
- Signature à fort signal : en regardant la réponse en tension du modèle à des balayages sinusoïdaux de fortes amplitudes en courant à 2 mHz obtenue par simulation, une hystérésis provoquée par l'oscillation du taux de recouvrement d'oxydes est visible entre les phases ascendantes et descendantes du sinus. Cette hystérésis a également été constatée expérimentalement sur des mesures de la campagne présentée au chapitre III dans la même

zone du plan V-J et semble aller dans le sens des résultats de la simulation, même si une dynamique d'évolution du R_{ohm} et d'hydratation de la membrane n'est pas à exclure pour en expliquer la cause.

Dans l'idée de coupler des phases de caractérisation sous gaz actifs à des phases de caractérisation en H_2/N_2 en utilisant un même support de modèle, un premier développement prospectif d'un modèle de fonctionnement de la PàC en H_2/N_2 a ensuite été proposé.

Certaines hypothèses sur les mécanismes d'adsorption/désorption des protons sur le Pt ont ensuite été posées afin de simuler le comportement de la PàC sur des balayages linéaires aller-retour en tension (voltammétrie cyclique) et en courant (galvanométrie cyclique). Les résultats de simulation ont montré un comportement proche des allures expérimentales et ont servi de support à l'analyse des courants internes associés aux différents phénomènes occurants dans cette configuration.

Deux applications d'utilisation des modèles développés ont ensuite été avancées pour servir de support aux analyses déployées dans les chapitres II et IV : d'une part en permettant d'expliquer les allures d'autodécharges présentées dans le chapitre IV et d'autre part en envisageant d'utiliser une loi d'oxydation similaire pour modéliser certaines pertes réversibles visualisées dans le chapitre II.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les travaux de cette thèse ont eu pour contexte global le déploiement d'un micro-réseau insulaire basé sur des sources d'énergie renouvelables (éolien et photovoltaïque) et s'appuyant sur deux briques de stockage énergétiques : des conteneurs Li-ion d'une part et une batterie hydrogène d'autre part (double hybridation des sources renouvelables intermittentes). Un des critères susceptibles d'affecter le dimensionnement des différents éléments de ce micro-réseau réside notamment dans le vieillissement des deux stockeurs.

Dans ce contexte, le développement d'outils susceptibles de modéliser la dynamique de dégradation des performances de la batterie hydrogène au cours du temps est apparu comme étant crucial en vue de coupler, dans un deuxième temps, ces outils à l'étude de dimensionnement globale du micro-réseau. A l'intérieur de cette batterie hydrogène et parmi les éléments la constituant (cœurs de conversion électrochimique électrolyseur et pile à combustible PEM BT, auxiliaires et réservoirs d'H₂, O₂ et eau), ces travaux se sont intéressés à la partie la plus critique en termes de durée de vie : la pile à combustible (PàC).

En parallèle de ces aspects liés à l'estimation a priori des dynamiques de dégradation dans le cadre du dimensionnement global du micro-réseau, s'est posée également la question du suivi et de la supervision de l'état de santé de la PàC durant son fonctionnement et de la sélection et/ou du développement d'indicateurs de l'état de santé dédiés à ce suivi.

Les activités menées durant cette thèse ont donc été séparées en deux axes de travail dédiés aux deux thématiques évoquées précédemment : **l'étude et la modélisation des dynamiques de dégradation des performances de la PàC au cours du temps** d'une part (chapitres I, II et III) et le **développement d'outils dédiés au suivi de son état de santé pendant son fonctionnement** d'autre part (chapitres IV et V). Les approches menées dans cette thèse ont été en majorité expérimentales (à l'exception de celle proposée dans le dernier chapitre) et ont reposé sur une base de données d'essais en endurance constituée par Areva Stockage d'Énergie sur des prototypes de stacks PEM BT H₂/O₂. D'autres essais de vieillissement réalisés au laboratoire Laplace sur des monocellules (produites également par ASE) sont également venus enrichir cette base de données.

Pour servir de support à la première thématique, **le premier chapitre** de ce manuscrit s'est consacré à un état de l'art des mécanismes de dégradation les plus mentionnés pour les PàCs PEM BT ainsi qu'à un inventaire non exhaustif des différentes approches dédiées à la modélisation des dégradations des PàCs présentes dans la littérature. L'objectif de cette partie était de lister et d'évaluer les éventuelles approches de modélisation, voire les modèles, potentiellement exploitables pour ces travaux (dans le cadre du premier axe d'étude). Si les modèles mécanistes ou théoriques mentionnés à cette occasion sont apparus comme étant les plus matures en termes de compréhension des phénomènes de dégradation, ils nécessitent cependant l'emploi d'un nombre assez élevé de paramètres théoriques dont les valeurs ne sont pas forcément connues a priori.

En outre, une connaissance assez accrue de la composition et structure des AMEs (épaisseur des couches, charge en Pt, structure du catalyseur...) et de l'architecture du stack semblent souvent nécessaires, ce qui peut s'avérer être un point limitant dans notre cas. Les approches semi-empiriques se basant sur l'expression quasi-statique de la tension de la PàC et y intégrant des termes dépendant du

temps, ainsi que les approches empiriques de modélisation ont pour leur part semblé être les plus appropriées pour ces travaux.

Une part de ce premier chapitre a également été consacrée aux pertes réversibles pouvant apparaître sur des périodes de fonctionnement longues (quelques heures à quelques dizaines d'heures) et aux phénomènes ayant pu leur être associés lors de différentes études expérimentales. La présence de ces pertes réversibles est de première importance puisqu'elle génère une double problématique si l'on veut étudier les dynamiques de dégradation des performances de la PàC à l'échelle de sa durée de vie : d'une part, comment dissocier les dynamiques réversibles des dynamiques irréversibles ? Et d'autre part, quelles sont les phases régénératrices susceptibles d'annuler ces pertes ?

Un récapitulatif de certaines séquences opératoires proposées dans la littérature pour annuler ces pertes réversibles a été effectué en s'inspirant du travail réalisé dans [GAZ-16] et [GAZ-17].

Afin de se pencher de manière plus concrète sur l'analyse et la modélisation des dynamiques de dégradation des performances de PàCs dans des conditions proches des conditions de fonctionnement stationnaire, les résultats de la base de données d'essais en endurance constituée par ASE ont ensuite été analysés et commentés dans **le deuxième chapitre**. Au total, quatre campagnes, ayant été réalisées sur des stacks PEM BT H₂/O₂ avec des profils de courant constant et à différentes conditions opératoires nominales, ont été étudiées (C1, C2, C3 et C4). Plusieurs résultats notables en termes de durabilité ont été dégagés (entre autres) à l'échelle des quatre campagnes dans ces analyses :

- Un découplage apparent entre les dynamiques de dégradation des performances en tension au courant nominal d'une part, et l'accroissement des fuites internes avec le temps d'autre part, a été mis en avant à l'échelle des stacks et de leurs cellules. Le développement des fuites internes est un critère d'arrêt pour des raisons de sécurité bien avant d'être problématique pour le rendement de la PàC sur son point de fonctionnement nominal. Autrement dit, certains stacks ou bien certaines de leurs cellules peuvent présenter encore des performances tout à fait bonnes au moment où les fuites internes se sont déjà dramatiquement développées.
- Les résultats en termes de vitesse de dégradation de l'étanchéité interne et de perte de performances en tension au courant nominal durant la campagne montrent des allures cohérentes avec les conditions nominales de pression et température à l'échelle des quatre campagnes. Des conditions de pression et température plus élevées sont par exemple concomitantes avec des dégradations de l'étanchéité interne plus prématurées.
- Un double effet de la fréquence des arrêts/démarrages semble se dégager sur ces campagnes : d'une part, un effet bénéfique sur la vitesse de dégradation de la tension nominale avec le temps, qui peut s'expliquer par la réduction des dynamiques réversibles (l'arrêt/démarrage provoque un effet régénératif sur les pertes réversibles : plus la fréquence des interruptions est élevée, plus ces pertes sont réduites à l'échelle de la campagne), et d'autre part, un effet dégradant sur l'étanchéité interne pouvant être lié à la répétition de cycles de température et d'humidité entraînant une fatigue prématurée des membranes et avançant l'apparition des premières fuites internes.

Bien que le premier critère d'arrêt des campagnes d'endurances ait été le dépassement d'un seuil maximal toléré de fuites internes, la suite des travaux de ce chapitre s'est consacrée de manière prioritaire aux dynamiques de dégradation de la tension au courant nominal, la question de l'étanchéité interne ayant été abordée par le biais du diagnostic dans le chapitre IV.

L'analyse des dynamiques de dégradation de la tension s'est en particulier penchée sur l'impact des interruptions du fonctionnement continu de la PàC sur ses performances en tension. Constatant l'effet régénératif de ces interruptions (effectuées à l'occasion des phases d'arrêt/démarrage) sur les performances, une variable Δt exprimant le temps de fonctionnement relativement cumulé par la PàC après un démarrage a été introduite. De manière à observer l'évolution des mesures de tension présentant un historique de fonctionnement identique après chaque démarrage, des couples $t_{\Delta t}/V_{\Delta t}$ (ensemble des mesures de tension et des temps de la campagne à Δt figé) ont été reconstitués pour plusieurs valeurs de Δt . A chacun de ces couples (Δt fixe), une ordonnée à l'origine (notée V_0) et une pente (notée T_d) extraits par régression linéaire ont ensuite été associés dans un second temps. Une méthodologie a finalement été constituée dans le but d'extraire de manière générique les paramètres T_d et V_0 pour un ensemble de valeurs de Δt en prenant en compte les longueurs variables des plages de fonctionnement à l'intérieur de chaque campagne.

Des caractéristiques $V_0(\Delta t)$ et $T_d(\Delta t)$ proposant de mettre en regard l'impact des interruptions et la dynamique de décroissance de la tension nominale au cours du temps ont ainsi pu être associées à chacun des stacks pour chaque campagne. Les caractéristiques extraites ont toutes montré des allures de type logarithmique pour la modélisation desquelles deux lois empiriques simples (3 paramètres) ont été proposées.

A partir de ces lois, un modèle de dégradation de la tension nominale a ensuite été construit. Ce modèle a permis de décomposer de manière explicite, entre autres, deux termes exprimant d'une part, la dynamique des pertes apparentes après chaque démarrage (η_0) et d'autre part, la dynamique des pertes apparaissant spécifiquement lors du fonctionnement de la PàC (η_f).

Les deux termes η_0 et η_f ne peuvent pas être assimilés de manière systématique respectivement aux pertes irréversibles et réversibles. Il est en effet possible que la tension présente temporairement des allures croissantes avec le temps sur des phases de fonctionnement continu (cas de plusieurs plages de la campagne C3). L'existence de ces phases implique qu'une partie des pertes réversibles peut être présente lors de certains démarrages et peut évoluer en diminuant durant le fonctionnement (le terme η_0 comprend alors de manière indifférenciée une part réversible et une part irréversible).

Une fois le modèle développé, deux procédures d'identification de ses paramètres ont ensuite été présentées (en passant par les caractéristiques $V_0(\Delta t)$ et $T_d(\Delta t)$ ou bien en passant directement par les mesures de tension) avant de comparer les résultats du modèle aux relevés expérimentaux. Le comportement global est assez bon avec des erreurs moyennes n'excédant pas 4 mV et des coefficients de détermination supérieurs à 0,9 pour l'ensemble des quatre campagnes. Un potentiel usage de ce modèle dans un cadre lié au pronostic a été suggéré et testé sur la campagne C1 avec des résultats encourageants.

Bien que n'intégrant pas la sensibilité de la dégradation au courant de la charge, le modèle permet au final d'exprimer en moyenne la sensibilité de la décroissance des performances nominales en tension aux interruptions sur un horizon de fonctionnement donné, et potentiellement de planifier a priori des temps d'arrêt/démarrage de manière à limiter globalement les pertes à l'échelle de la vie de la PàC.

Cette utilisation potentielle du modèle est cependant à mettre en regard des effets éventuellement néfastes des phases d'arrêt/démarrage sur la durabilité de la PàC (en particulier vis-à-vis de l'étanchéité interne).

A la suite de cette démarche d'ordre empirique, les déviations des mesures quasi-statiques du stack de la campagne C1 et de ses cellules ont été observées afin de se pencher sur les causes physiques des dégradations de leurs performances. Une analyse des déviations des courbes de polarisation dans le plan V/J a été proposée en reconstituant le lien entre les pertes présentes du fait du fonctionnement de la pile (pertes d'activation, de diffusion des espèces et ohmiques) et les pertes cumulées du fait du vieillissement irréversible du stack durant la campagne. L'augmentation des pertes de nature diffusive (et d'activation dans une moindre mesure) a été avancée comme étant la principale cause de la baisse de performances du stack durant cette campagne.

De manière intéressante et plus générale, les déviations des performances en tension des stacks dans le plan V/J sur l'ensemble des courbes de polarisation disponibles ont toutes présenté des allures affines avec la densité de courant. Ce point pourrait éventuellement permettre de faire certaines hypothèses simplificatrices avec le modèle de dégradation développé plus tôt afin d'y ajouter une sensibilité au courant de la charge (ce qui sera discuté plus loin dans les perspectives).

En guise d'ouverture, une piste d'investigation sur la nature physique des pertes réversibles a été proposée en se basant sur l'analyse du sens de variation de la tension avec le temps lors de certaines phases de fonctionnement sur les stacks de la campagne C3. En observant certains changements des sens de variation de la tension du stack S1 sur deux densités de courant constantes (1 A/cm² et 0,5 A/cm²), une piste faisant le lien entre une évolution réversible de la surface active, potentiellement due à la présence d'oxydes de platine formés durant le fonctionnement, et les performances du stack a été dégagée et proposée.

En complément de l'étude des dégradations des performances de stacks sur des profils de courant constant menée pendant le chapitre II, **le chapitre III** a proposé d'aborder la thématique de la sensibilité du vieillissement des PàC aux sollicitations dynamiques de la charge à travers une étude expérimentale réalisée à l'échelle de la monocellule. Ce travail s'est inscrit dans la continuité des travaux menés au laboratoire Laplace dans [MOR-13] sur l'hybridation directe entre une PàC et des Supercondensateurs (SC).

Dans le cadre de cette étude, **un profil de vieillissement présentant des sollicitations dynamiques en courant a été appliqué lors d'une même campagne d'endurance sur quatre monocellules** (PEM BT fonctionnant en H₂/O₂) placées en série électriquement et fluidiquement en parallèle. Deux de ces monocellules ont été hybridées directement par des SCs lors de cette campagne. Du fait du filtrage des harmoniques de courant opéré par les SCs, les piles hybridées ont vu durant la campagne un profil quasi-constant tandis que les piles non-hybridées ont cyclé sur le profil complet présentant l'intégralité des sollicitations dynamiques en courant.

L'évolution des performances des quatre piles au cours du temps a été scrutée à plusieurs niveaux de supervision durant la campagne :

- Un premier niveau, quotidien, où des indicateurs tels que des caractéristiques courant/tension obtenues par un balayage sinus de forte amplitude en courant à très basse fréquence (2 mHz) ou bien une simple mesure des tensions au courant nominal (1 A/cm²) ont été relevés.
- Un deuxième niveau, plus espacé dans le temps, dédié à l'analyse fine des déviations des performances statiques et dynamiques des piles à l'occasion de phases de caractérisation (relevés d'impédance et tracés de polarisation, voire mesures de voltammétrie cyclique sur les quatre dernières caractérisations).

Au final, un peu plus de 800 heures ont été cumulées dans les conditions nominales de fonctionnement sur un mode opératoire quotidien (pas de cyclage automatisé pour le 24 h / 24 h). Un incident lié à un engorgement côté H₂ après quelques heures de cyclage (entre t₅ et t₁₄) a provoqué une inversion de tension sur les deux piles non-hybridées durant quelques secondes, entraînant une dégradation notable des performances (10 mV perdus de manière irréversible par rapport à la tension initiale à 1 A/cm²).

En tenant compte de cet incident dans les analyses comparées des déviations des performances des piles hybridées et non-hybridées au cours du temps par rapport à leurs performances initiales respectives, un premier bilan en faveur de l'hybridation directe (et du cyclage sur un profil de courant constant par rapport à un profil dynamique) a été dressé à partir du suivi des indicateurs de 1^{er} et de 2^{ème} niveau sur ces 820 premières heures (entre 22 et 24 mV de pertes pour les piles non-hybridées contre 8 mV pour les piles hybridées à 1 A/cm² sur l'ensemble de la campagne).

Un accroissement constant avec la densité de courant est notamment visible sur l'évolution des rayons des EIS et sur la quantité $R_{BF} - R_{ohm}$ (résistances « à l'intérieur » du cercle) pour les deux piles non-hybridées, ce qui laisse présumer d'une dégradation d'un phénomène lié au transport des espèces (transport des protons dans le ionomère ou bien diffusion des réactifs dans les couches actives et diffusives). De manière cohérente, cet accroissement est également visible sur les déviations des performances en tension dans le plan V/J obtenues grâce aux balayages sinus en courant de forte amplitude (lors du suivi de premier niveau) et aux tracés de polarisation (suivi de deuxième niveau) : les déviations en tension montrent des allures affines très nettes en fonction de la densité de courant (signatures d'ordre résistif) avec des pentes présentant des valeurs proches des variations totales de R_{BF} sur les EIS entre t₀ et t₈₂₀.

Outre le résultat expérimental de l'étude de durabilité sur un cyclage en courant dynamique en faveur des piles hybridées directement par des supercondensateurs, ce chapitre aura été l'occasion de produire également une analyse basée sur les déviations des phases de caractérisation des performances au cours du temps.

Après avoir dans les chapitres II et III traité la thématique des dynamiques de dégradation des performances de stacks ou de monocellules sur des profils constants ou variables en courant (premier axe des travaux de cette thèse), **le chapitre IV** s'est penché sur la thématique du suivi de l'état de santé de la pile au cours du temps et sur le développement des indicateurs potentiellement envisageables pour ce suivi.

Ce travail s'est en particulier intéressé à un type de dégradation en particulier : la perte d'étanchéité des membranes et conséquemment l'accroissement des fuites internes entre les compartiments H₂ et O₂ avec le temps (première cause d'arrêt sur les campagnes traitées dans le chapitre II). Afin de développer des indicateurs de ces fuites internes, les couplages existants les tensions mesurées à vide (OCV) et le crossover d'H₂ ont en particulier été exploités.

Dans l'optique de limiter les séquences opératoires à appliquer à la PàC pour extraire l'indicateur de l'état de santé, une idée de cette étude a été de chercher à observer si des phases habituelles de fonctionnement (démarrage, cyclage et arrêt par exemple) pouvaient contenir d'ores et déjà des informations sur l'état de santé de la PàC.

En se basant sur une campagne d'endurance de la base de données (la campagne C1), une méthodologie a été explicitée en vue de chercher a posteriori des corrélations entre l'évolution de certaines mesures à vide du stack et de ses cellules pendant les mises en gaz et inertages de la

campagne d'une part, et des mesures de référence évaluant l'accroissement des fuites internes au cours du temps (mesures de Q_f) d'autre part. Plusieurs candidats ont été sélectionnés a priori parmi ces mesures à vide avant d'être filtrés sur des critères de corrélation avec les mesures de référence de Q_f .

Deux potentiels indicateurs montrant des couplages intéressants avec l'évolution des fuites internes dans le temps ont finalement été scrutés après application de cette méthodologie : un relevé simple des tensions à vide avant d'effectuer le balayage d' N_2 inertant le stack ($OCV_{\text{pré-inertage}}$) et un point d'inflexion particulier des tensions à vide mesuré à l'occasion de certaines phases de mises en gaz ($\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$). Un autre indicateur potentiel (OCV_{10s}) présentant un lien intéressant (quoique moindre qu'avec $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$) avec l'évolution des fuites internes a également été mentionné sans être étudié de la même manière que $OCV_{\text{pré-inertage}}$ et $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ (les résultats associés à ce paramètre ont été présentés dans l'Annexe E). Ce paramètre présente l'avantage de pouvoir être extrait sans avoir à effectuer de calcul de dérivation (contrairement à $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$).

La présence de l'indicateur potentiel $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ a en particulier été reliée à un phénomène d'autodécharge des cellules du stack qui se produisent lors de certaines séquences opératoires de mises en gaz décalées des compartiments H_2 et O_2 . Ces mises en gaz décalées ont été appliquées de manière involontaire durant la campagne (effet des dynamiques différentes des organes réglant les débits et pressions H_2 et O_2 sur le banc d'essai) et les séquences d'autodécharge des cellules ont été identifiées a posteriori durant ces travaux.

Le premier des deux indicateurs potentiels invoqué précédemment ($OCV_{\text{pré-inertage}}$), bien que présentant un couplage apparent avec le niveau des fuites internes, a cependant montré une certaine variabilité et une sensibilité assez forte à des facteurs externes indépendants du crossover H_2 , et donc potentiellement un manque de robustesse et de fiabilité problématique dans le cadre d'une utilisation en tant qu'indicateur des fuites internes.

Le deuxième indicateur potentiel ($\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$) a, pour sa part, montré des performances plus intéressantes en termes de variabilité durant la période où les fuites internes étaient négligeables, en même temps qu'un couplage fort avec l'évolution de la mesure de référence de Q_f sur l'ensemble de la campagne. La variabilité de l'indicateur potentiel a en revanche été plus forte dès lors que les fuites internes ont augmenté de manière plus importante, ce qui a été mis en relation avec l'évolution de certains paramètres opératoires, notamment l'impact des volumes et front de débit maximaux entrant d' H_2 lors des mises en gaz décalées d' H_2 vers l' O_2 .

Afin d'améliorer la stabilité et la fiabilité de l'extraction de $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$ en vue de son utilisation en tant qu'indicateur des fuites internes, un protocole a ensuite été synthétisé et testé lors d'une campagne d'essais complémentaires réalisée au laboratoire Laplace sur le même stack.

Les allures d'autodécharges ont été reproduites et le couplage du phénomène avec les fuites internes a été confirmé à l'échelle des cellules du stack en mettant en regard les courants de crossover des cellules identifiées par voltammétrie cyclique avec les valeurs de l'indicateur. Un bilan d'amélioration partielle de la reproductibilité des valeurs de l'indicateur potentiel a été dressé à l'issue de cette campagne en soulignant notamment des perspectives d'amélioration du protocole de mise en gaz décalée de l' H_2 puis de l' O_2 pour gagner encore en fiabilité.

Le dernier chapitre de ce manuscrit (**chapitre V**) a finalement présenté une étude théorique prospective dédiée à l'enrichissement du modèle semi-empirique de fonctionnement de la PàC développé au laboratoire Laplace ([FON-05], [RAL-11], [MOR-13], [LAB-16]), en s'intéressant au phénomène d'oxydation du Pt et à son impact sur les performances de la PàC. Cette étude s'est inscrite, comme la partie précédente, à l'intérieur de l'axe de travail sur le développement d'outils pour le suivi de l'état de santé de la PàC au cours du temps. A la différence de ce qui a été développé au chapitre IV, ces travaux n'ont cependant pas cherché à proposer directement des indicateurs pour le suivi de l'état de santé de la PàC, mais à développer le modèle servant de support à l'exploitation de phases de caractérisations classiquement utilisées, telles que les spectroscopies d'impédance, les courbes de polarisation ou bien les voltammétries cycliques.

Plusieurs raisons ont motivé l'intérêt particulier porté à la modélisation du mécanisme d'oxydation du Pt et de son impact sur les performances statiques et dynamiques de la PàC :

- La présence de certains « angles morts » du modèle de fonctionnement, liés notamment à son incapacité à expliquer des biais expérimentaux existants entre mesures d'EIS et mesures quasi-statiques (biais entre l'intersection aux basses fréquences du tracé de Nyquist avec l'axe des réels et la dérivée de la courbe de polarisation en particulier), ou bien encore des comportements hystérétiques sur des sollicitations aux très basses fréquences.
- Certains travaux de la littérature ([ROY-08], [SUB-12], [SET-15] entre autres) qui ont montré que le mécanisme d'oxydation du Pt pouvait expliquer théoriquement plusieurs signatures expérimentales de la PàC, et notamment des arcs inductifs aux très basses fréquences sur les EIS ainsi que des tensions à vide inférieures à la tension théorique réversible.

En se basant sur les équations décrivant la cinétique d'oxydation du Pt utilisées par Darling et Meyers ([DAR-03]), un premier couplage avec le modèle de conversion de la PàC classiquement utilisé au sein du laboratoire Laplace a été proposé. Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été prises, notamment en ce qui concerne l'influence (négligée) de la concentration d'O₂ sur le taux de recouvrement d'oxydes de la surface active de Pt et l'impact de ce taux de recouvrement sur le coefficient de transfert de charge et sur l'ordre de la réaction d'ORR.

Le couplage entre les deux modèles s'est d'abord fait à l'échelle quasi-statique avant d'observer l'impact de l'introduction du phénomène sur la réponse dynamique théorique de la PàC autour d'un point de fonctionnement (approche petit signal), puis sur des sollicitations dynamiques de forte amplitude en courant (approche fort signal) lors de simulations.

Cette première association a amené des résultats notables sur les trois échelles considérées (repris de la synthèse effectuée en conclusion du chapitre V) :

- Le premier couplage à l'échelle quasi-statique a fait apparaître **un terme de pertes η_{PtO} lié au taux de recouvrement surfacique d'oxyde (θ) et présentant une allure décroissante avec la densité de courant** dans l'expression quasi-statique de la tension. Le sens de variation de ce terme ainsi que sa valeur maximale à l'OCV sont susceptibles d'expliquer sinon complètement du moins partiellement certains comportements constatés expérimentalement tels que le doublement de la pente de Tafel ainsi que la valeur moins élevée de l'OCV par rapport à la tension théorique à vide.
- **La dérivation autour d'un point de fonctionnement en courant a permis de reproduire théoriquement un arc inductif aux basses fréquences** sur les tracés d'impédance (en négligeant les autres dynamiques de double-couche et diffusive). L'ordre de grandeur de cet arc inductif n'est

cependant pas cohérent avec les biais mesurés (différence entre résistance basse fréquence et dérivée de la courbe de polarisation) sur les phases de caractérisation des monocellules de la campagne décrite chapitre III (un facteur 10 de différence), en revanche son évolution avec la densité de courant de polarisation présente une similitude assez intéressante avec l'évolution des biais mesurés expérimentalement en fonction du courant.

- **En simulant la réponse en tension du modèle fort signal à des balayages sinusoïdaux de forte amplitude en courant à 2 mHz, une hystérésis de la tension provoquée par l'oscillation du taux de recouvrement d'oxyde entre les phases ascendantes et descendantes du sinus a été reproduite théoriquement.** Une hystérésis similaire avait été constatée expérimentalement par ailleurs sur des mesures de la campagne présentée au chapitre III et semble aller dans le sens des résultats de la simulation.

En addition de cette introduction du phénomène d'oxydation du Pt dans la modélisation des performances de la PàC sous gaz actifs, une base de modélisation du comportement de la PàC en configuration voltammétrique (H_2/N_2 humidifiés) a été proposée en reprenant les mêmes équations d'oxydation du Pt que celles utilisées pour le modèle sous gaz actifs. Plusieurs phénomènes ont été considérés : la désorption/adsorption des protons sur le Pt, l'oxydation de l' H_2 passant par crossover, les courants capacitifs de double-couche et la résistance de court-circuit électronique. Des simulations de voltammétrie cyclique (cycle linéaire en tension imposé à la PàC) et de galvanométrie cyclique (cycle linéaire en courant imposé à la PàC) ont ensuite été présentées en analysant notamment les courants associés aux différents phénomènes.

Sur la base des résultats de ces simulations, une analyse des autodécharges constatées expérimentalement durant le chapitre IV a ensuite été proposée en associant un phénomène à chaque constante de temps visible sur la dérive de la tension au cours de l'autodécharge et en analysant le lien entre ces mécanismes et le courant de crossover.

Enfin, la possibilité d'utiliser un modèle de formations d'oxydes de Pt du même type que celui développé ici pour la modélisation des pertes réversibles a été évoquée et testée dans le cadre des études menées dans le chapitre I (dernière partie) en montrant des résultats cohérents avec les mesures expérimentales.

A l'issue de ces travaux, **plusieurs perspectives** peuvent être envisageables pour chacun des axes développés dans ce manuscrit :

- **Modélisation empirique du vieillissement et durabilité sur des profils de courant constant (thématique étude et modélisation du vieillissement / chapitre II)**

(1) Dans le cadre des essais de la base de donnée considérée au chapitre II, les stress de vieillissement ont toujours consisté en des sollicitations à courant constant. Les dynamiques de dégradation dépendent cependant fortement de la valeur de la densité de courant à laquelle la PàC est sollicitée : les dégradations des performances ne seront pas identiques selon que l'on fait cycliser le stack à faible densité de courant ou à forte densité de courant.

La Figure Cls-1 a) montre, pour illustrer ce point, une évolution possible du taux de dégradation globalisé de la tension de la PàC (sans distinguer les dynamiques irréversibles des dynamiques réversibles) en fonction de la densité de courant de cyclage de la PàC (cette courbe s'inspire de résultats de la littérature – [ROB-13], [ZHA-17] – et de retours d'expériences internes au laboratoire Laplace).

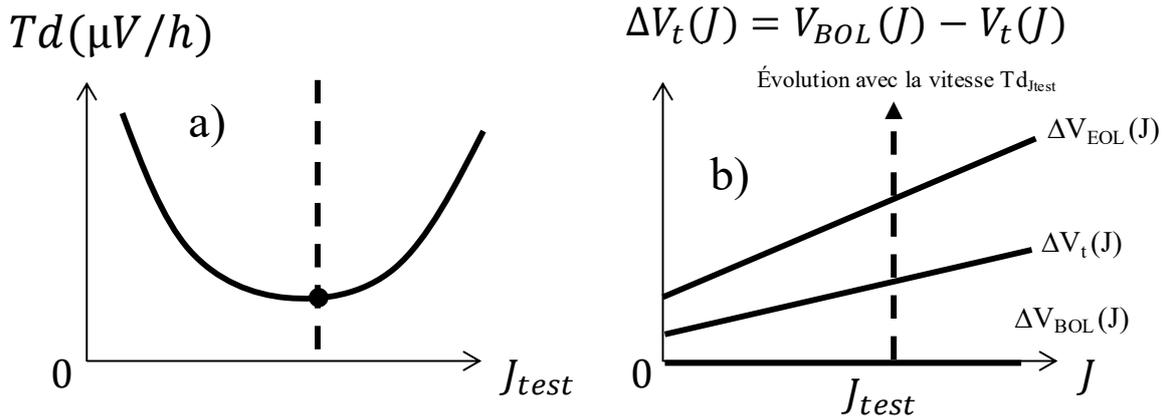


Figure Cls-1 – a) Allure pressentie d'évolution du taux de dégradation en tension de la PàC en fonction de la densité de courant de cyclage du test d'endurance J_{test} ; b) Allures de déviations possibles des performances de la PàC dans le plan V/J entre le début et la fin de vie, pour un test d'endurance mené à la densité de courant J_{test}

Si la densité de courant J_{test} à laquelle est utilisée la PàC est importante du point de vue de la vitesse de dégradation en tension pour ce point de fonctionnement (Figure Cls-1 a)), **l'ensemble des performances à l'intérieur du domaine de fonctionnement en densité de courant de la PàC est également touché** par la dégradation, comme illustré sur le graphe b) à travers la différence entre les caractéristiques quasi-statiques obtenues entre le début et la fin du test. Autrement dit, à chaque densité de courant de cyclage J_{test} donnée, correspond une signature des déviations des performances dans le plan V/J tout au long de l'essai de vieillissement.

Comme mentionné précédemment, les déviations des performances en tension par rapport à la caractérisation quasi-statique de référence en début de vie ($\Delta V_t(J) = V_{BOL}(J) - V_t(J)$) des tracés analysés dans le Chapitre II (campagnes à J_{test} fixe), présentent toutes des allures affines assez nettes avec la densité de courant (cf. Figure II-29, Figure II-33 et Figure II-35). En outre, les mesures quasi-statiques ont été effectuées (si l'on prend la base de données dans sa globalité) tantôt à la fin, tantôt au début de périodes de fonctionnement continue des stacks. L'ensemble des déviations $\Delta V_t(J)$ considérées mélangent donc de ce fait des composantes réversibles et irréversibles dans des proportions fortement variables, tout en conservant des signatures affines avec la densité de courant.

De ce constat, une première hypothèse peut être faite, en se basant sur les résultats de cette base de données : **les déviations des performances dans le plan V/J, réversibles ou irréversibles, présentent des allures affines avec la densité de courant à chaque instant de la vie de la PàC.** Autrement dit, la déviation $\Delta V_t(J)$ introduite auparavant peut à chaque instant t se décomposer en une composante constante (c) et en une composante linéaire ($r \cdot J$) avec la densité de courant :

$$\Delta V_t(J) = V_{BOL}(J) - V_t(J) = c(t) + r(t) * J \quad (Cls-1)$$

Durant le chapitre II, un modèle exprimant la sensibilité de la dynamique de dégradation en tension de la PàC sur un point de fonctionnement J_{nom} a été proposé en donnant notamment une expression des pertes apparaissant en cours de fonctionnement :

$$V_{mod}(t, \Delta t) = V0^{init} - \eta_0(t) - \eta_f(t, \Delta t) \quad (Cls-2)$$

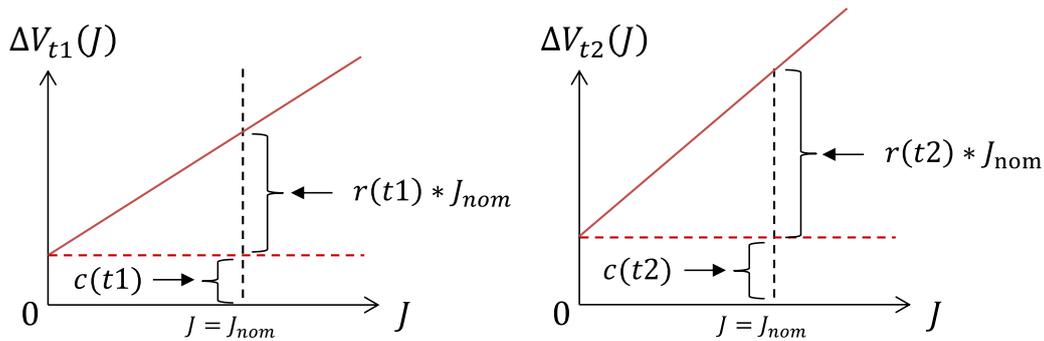
En combinant les équations (Cls-1) et (Cls-2) et en fixant la densité de courant J et le temps t , on obtient l'égalité formulée dans l'expression (Cls-3) (avec $V0^{init} = V_{BOL}(J_{nom})$).

$$\Delta V_t(J_{nom}) = \eta_0(t) + \eta_f(t, \Delta t) = c(t) + r(t) * J_{nom} \quad (ClS-3)$$

Afin de simplifier encore plus le problème, et sachant que les valeurs de $c(t)$ et de $r(t)$ ne nous sont pas forcément disponibles durant toute la durée du test, une deuxième hypothèse pourrait alors être formulée : **la proportion de chacun des termes $c(t)$ et $r(t)*J$ par rapport à la déviation totale ($c(t) + r(t)*J$) à la densité de courant J_{nom} est fixe, pour tous les instants t de la vie de la PaC (ClS-4).** Pour exprimer ce lien, le paramètre K exprimant la proportion de $c(t)$ sur la déviation totale en tension à J_{nom} peut alors être introduit (quand $K = 0$, la déviation est parfaitement linéaire avec le courant et quand $K = 1$, la déviation est constante avec le courant).

$$K = \frac{c(t)}{\Delta V_t(1 A/cm^2)} = \frac{c(t)}{c(t) + r(t) * J_{nom}} = \text{constante} \quad (ClS-4)$$

Une illustration est par ailleurs proposée Figure Cls-2 à titre d'exemple et afin de visualiser simplement les conséquences de cette hypothèse à deux temps différents (t_1 et t_2).



$$K = \frac{c(t1)}{c(t1) + r(t1) * J_{nom}} = \frac{c(t2)}{c(t2) + r(t2) * J_{nom}}$$

Figure Cls-2 - Illustration de l'hypothèse prise sur la proportion fixe de chacune des contributions c et $r*J$ dans la déviation en tension ΔV à l'intérieur du plan V/J : la déviation à deux temps différents (t_1 et t_2) évolue, mais le rapport K reste constant

En formulant ainsi cette hypothèse, l'équation (ClS-3) pourrait ainsi être reformulée en fonction de K :

$$\Delta V_t(J_{nom}) = \eta_0(t) + \eta_f(t, \Delta t) = K * \Delta V_t(J_{nom}) + (1 - K) * (\Delta V_t(J_{nom})) \quad (ClS-5)$$

Si par ailleurs on considère que le paramètre K est identique pour la partition de la déviation $\Delta V_t(J)$ entre les pertes présentes après chaque arrêt/démarrage et les pertes cumulées durant le temps de fonctionnement continu, on peut alors proposer une réécriture des expressions des pertes $\eta_0(t)$ et $\eta_f(t, \Delta t)$ en fonction de K en y intégrant du même coup une dépendance au courant J (équations (ClS-6) et (ClS-7) avec les paramètres repris de la partie II.5.1. du chapitre II).

$$\eta_0(J, t) = - \left[K * Td_0 * t + (1 - K) * \left(\frac{Td_0}{J_{nom}} \right) * t * J \right] \quad (ClS-6)$$

$$\eta_f(J, t, \Delta t) = - \left[\begin{array}{l} \mathbf{K} * \left(k_{V0} * \ln \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{V0}} \right) + k_{Td} * \ln \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{Td}} \right) * t \right) \\ + (1 - \mathbf{K}) * \left(\left(\frac{k_{V0}}{J_{nom}} \right) * \ln \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{V0}} \right) + \left(\frac{k_{Td}}{J_{nom}} \right) * \ln \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_{Td}} \right) * t \right) * J \end{array} \right] \quad (\text{Cls-7})$$

L'expression de la tension intégrant une sensibilité à J peut ainsi être reformulée par rapport à (Cls-2) :

$$V_{mod}(J, t, \Delta t) = V0^{init}(J) - \eta_0(J, t) - \eta_f(J, t, \Delta t) \quad (\text{Cls-8})$$

A noter que dans ce cas simplifié, $V0^{init}(J)$ correspondrait au premier tracé de polarisation de la PàC ($V_{BOL}(J)$) en début de vie (le détail des différents paramètres est par ailleurs donné au II.5.1.).

Ces expressions permettraient (sous réserve que les hypothèses soient justifiées), à travers l'introduction d'un seul paramètre (K), de donner une idée du comportement de la PàC sur son domaine de fonctionnement à un instant t du test donné, en considérant un test qui globalement se déroulerait à la densité de courant J_{test} .

Un modèle permettant de décrire également l'impact d'un changement du profil de charge significatif (non ponctuel à l'échelle de la durée du test) sur les dynamiques de dégradation requerrait de donner de manière explicite une sensibilité des paramètres du modèle (Td_0 , k_{V0} , k_{Td} ... et K) à la densité de courant J_{test} , à l'image de ce que le graphe a) de la Figure Cls-1 propose.

(2) Plusieurs perspectives expérimentales sur de futures campagnes d'endurance à courant constant peuvent être envisagées en complément des travaux de ce chapitre. Afin de valider ou d'invalider les domaines de validité des hypothèses de linéarité sur lesquelles reposent la constitution des caractéristiques $V0(\Delta t)$ et $Td(\Delta t)$ et la construction du modèle de vieillissement, plusieurs campagnes expérimentales pourraient être réalisées dans les mêmes conditions de cyclage et en changeant uniquement la fréquence des arrêts/démarrages. Un plan d'expériences de ce type serait également l'occasion de mettre en évidence ou pas l'impact des cumuls de ces phases sur l'accroissement du crossover d' H_2 vers l' O_2 et la perte d'étanchéité interne. L'adjonction de phases de caractérisation régulièrement effectuées avant et après chaque arrêt/démarrage de manière systématique pourrait également permettre de comprendre de manière plus fine la nature physique des pertes réversibles ainsi que leurs dynamiques. Des relevés d'EIS échantillonnés toutes les 10 minutes ou toutes les heures pour suivre a minima les dynamiques d'évolution de R_{ohm} et de R_{BF} pourraient également s'avérer très précieux dans le cadre de la compréhension de la nature des déviations de la tension et de la séparation des dynamiques réversibles et irréversibles.

- **Hybridation directe et impact des harmoniques de courant sur la durabilité (thématique étude et modélisation du vieillissement / chapitre III)**

(3) A court terme, une perspective directe de l'étude du vieillissement des monocellules hybridées ou non par des SCs sur le profil de courant dynamique consiste en la poursuite de la campagne, avec à partir de t_{820} un fonctionnement 24 h / 24 h permettant un cumul d'heures plus important. La suite de la campagne permettrait de donner une validation des tendances entrevues et analysées sur ces premières centaines d'heures.

(4) Le développement du modèle semi-empirique de fonctionnement de la PàC opéré dans le chapitre V pourrait permettre in fine d'exploiter plus finement les résultats de caractérisation déjà disponibles et de modéliser de manière rétroactive les dynamiques de vieillissement.

(5) A plus long terme, il serait également enrichissant d'effectuer des études expérimentales de ce type à l'échelle d'un stack, afin de voir si l'effet de l'hybridation directe des cellules par des SCs permet une protection plus ou moins forte qu'à l'échelle de la monocellule (les variations fluidiques consécutives aux fluctuations de la charge peuvent être plus dégradantes dans un stack, ce qui rendrait plus important encore l'effet de l'hybridation sur la durabilité dans ce cas que dans le cas de monocellules simples).

- **Développement d'indicateurs à partir des mesures à vide pour le suivi de l'état de santé au cours du temps (thématique suivi de l'état de santé / chapitre IV)**

(6) Une autre étude expérimentale pourrait être menée sur un ou plusieurs stacks fuyards afin d'affiner les paramètres de la séquence opératoire de mise en gaz décalée d'H₂ avant O₂. Pour cerner plus clairement le rôle de certains paramètres opératoires sur le crossover d'H₂ et les dynamiques d'autodécharges, un plan d'expériences serait alors réalisé en faisant varier notamment le débit max d'H₂ sur la mise en gaz et la composition du mix de gaz dans les compartiments H₂ et O₂ avant l'introduction des gaz actifs. En outre, il pourrait être instructif de s'intéresser à l'influence de la position des pinholes sur les AMEs, de même qu'à l'impact de la géométrie des canaux, sur ces dynamiques d'autodécharges.

(7) Un essai expérimental d'autodécharge avec une troisième électrode de référence pour analyser les évolutions des potentiels des compartiments H₂ et O₂ permettrait de valider/invalider les analyses présentées dans le chapitre V sur les différents phénomènes occurrents durant l'autodécharge.

- **Modélisation de l'oxydation du Pt et intégration dans le modèle de fonctionnement (thématique suivi de l'état de santé / chapitre V)**

(8) De manière croisée avec la perspective (4), les données expérimentales de la campagne de vieillissement décrite au chapitre III pourraient servir de base pour tester différentes approches de paramétrisation du modèle intégrant l'oxydation du Pt. Ainsi, il serait intéressant à court terme de paramétrer les équations d'oxydation du Pt d'après les tracés voltammétriques disponibles et d'observer si l'introduction de ces paramètres ainsi évalués a du sens dans le modèle de la PàC sous gaz actifs.

(9) Des améliorations en termes de développement théorique du modèle sont également envisageables, et notamment le fait de proposer un couplage plus sophistiqué entre le taux de recouvrement surfacique en oxydes de Pt et la densité de courant d'échange de l'ORR (de manière similaire à [SUB-12]). L'adjonction d'autres mécanismes d'oxydation du Pt dans le modèle (avec d'autres états d'oxydation du Pt) au modèle pourrait également permettre de se rapprocher de la réalité du phénomène global.

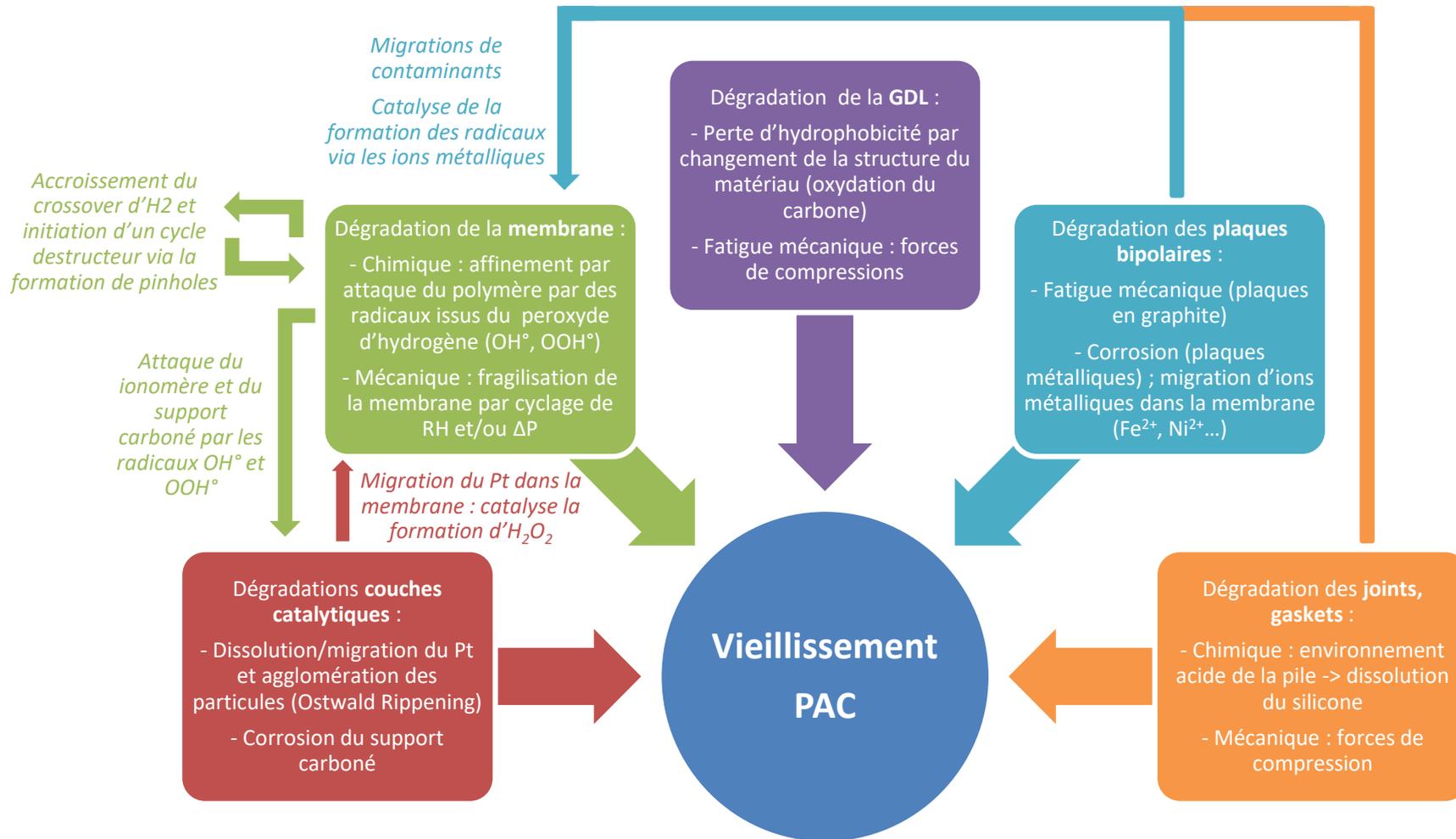
(10) Enfin, des méthodes expérimentales originales pourraient être envisagées afin de valider les équations prises pour base dans les analyses théoriques menées. De la même manière que dans [SUB-12], il serait par exemple intéressant d'estimer directement les taux de recouvrement d'oxydes en configuration voltammétrique afin de valider l'allure théorique de la caractéristique U/θ présentée Figure V-4.

ANNEXES

Sommaire des Annexes

ANNEXE A : Schéma de certains couplages existants entre les différents mécanismes de dégradation touchant une PàC PEM BT.....	261
ANNEXE B : Algorithme générique d'extraction des caractéristiques $Td(\Delta t)$ et $V0(\Delta t)$ pour toutes les campagnes d'endurance	262
ANNEXE C : Allures de dégradations de la tension recomposables grace au modèle empirique : présentation de plusieurs tracés de principe	264
ANNEXE D : Organigramme pour la conduite de la campagne de vieillissement sur des monocellules hybridées ou non directement par des supercondensateurs sur un profil de courant dynamique	266
ANNEXE E : Résultats expérimentaux complémentaires associés à la recherche d'indicateurs du crossover d' H_2 sur les signatures de la tension à vide (chapitre IV)	268
E-1 Evolution d' OCV_{10s} au cours de la campagne C1	268
E-2 Détail de l'expression du terme correctif ajouté aux relevés d' $OCV_{pré-inertage}$	270
E-3 Tracés des chronogrammes des autodécharges provoquées durant la campagne complémentaire (IV.4)	271
ANNEXE F : Démonstration mathématique du modèle d'impédance de la PàC en considérant l'oxydation du Pt (dérivation petit signal).....	274
F-1 Expression de l'impédance faradique de la PàC en négligeant l'influence de l'anode.....	274
F-2 Déclinaison de l'impédance faradique en circuits électriques équivalents (en négligeant les dynamiques diffusives) : présentation de deux propositions et de l'identification des paramètres de ces circuits	280

ANNEXE A : Schéma de certains couplages existants entre les différents mécanismes de dégradation touchant une PàC PEM BT



ANNEXES

Avec :

t le temps absolu cumulé au courant nominal

V la tension correspondante au courant nominal

Δt_{min} la valeur correspondant au premier point mesurable par plage

Δt_{max} la valeur correspondant à la durée maximale sur l'ensemble des plages de fonctionnement

$h_{\Delta t}$ le pas discrétisant le vecteur Δt (à choisir en fonction du nombre de points souhaités)

$$\Delta \mathbf{t}^0 = \begin{bmatrix} \Delta t_{min} \\ \Delta t_{min} + h_{\Delta t} \\ \dots \\ \Delta t_{max} - h_{\Delta t} \\ \Delta t_{max} \end{bmatrix} \text{ le vecteur initial de } \Delta t$$

N le nombre de points de Δt^0

k l'indice du vecteur Δt^0 avec $k \in \llbracket 1; N \rrbracket$

n le nombre de plages de fonctionnement

i la référence de la plage avec $i \in \llbracket 1; n \rrbracket$

$d(i)$ la durée de la plage *i*

t_0^i le temps du démarrage de la plage *i* (arrêt de la plage *i* - 1)

p l'indice des vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$

j l'indice du vecteur Δt

$t_{\Delta t^0(k)}$ le vecteur des temps $\Delta t^0(k)$ heures après chaque démarrage

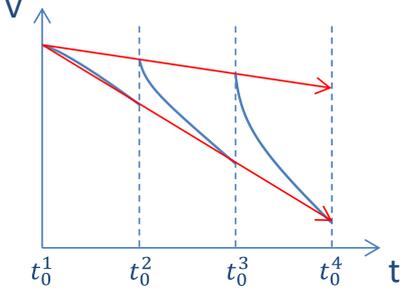
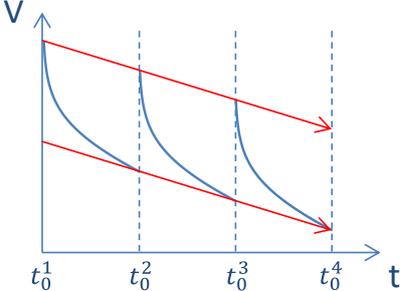
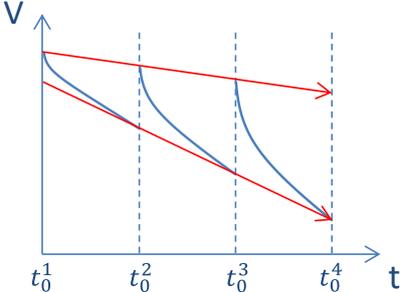
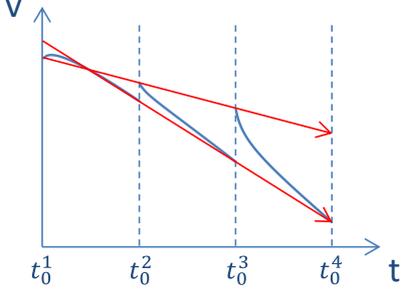
$V_{\Delta t^0(k)}$ le vecteur des tensions aux conditions nominales de pression, température, débits ...

mesurées $\Delta t^0(k)$ heures après chaque démarrage

Td le vecteur des pentes extraites à partir de la régression linéaire entre les vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ satisfaisant les critères sur le nombre de points minimal et de durée maximale entre deux points

VO le vecteur des ordonnées à l'origine extraites à partir de la régression linéaire entre les vecteurs $t_{\Delta t}$ et $V_{\Delta t}$ satisfaisant les critères sur le nombre de points minimal et de durée max entre deux points

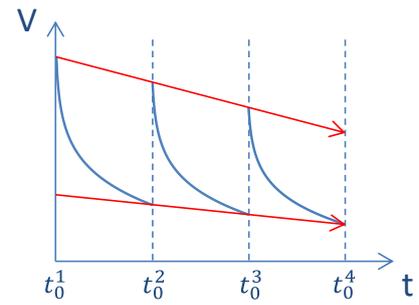
ANNEXE C : Allures de dégradations de la tension recomposables grace au modèle empirique : présentation de plusieurs tracés de principe

<p>Cas n°1 : $k_{V0} = 0$ (soit $V0$ fixe) et $k_{Td} < 0$</p> <p>L'équation globale de la tension devient :</p> $V(t, t_0^i) = V0^{init} + Td_0 * t + k_{Td} * \ln\left(1 + \frac{t - t_0^i}{\tau_{Td}}\right) * t$ <p>La tension décroît sur chacune des plages de fonctionnement avec une pente logarithmique diminuant linéairement avec le temps (produit $k_{Td} * t_0^i$).</p>	
<p>Cas n°2 : $k_{V0} < 0$ et $k_{Td} = 0$ (soit Td fixe)</p> <p>L'équation globale de la tension devient :</p> $V(t, t_0^i) = V0^{init} + k_{V0} * \ln\left(1 + \frac{t - t_0^i}{\tau_{Td}}\right) * (t - t_0^i) + Td_0 * t$ <p>La tension décroît avec une pente logarithmique constante (k_{V0}) sur chaque plage de fonctionnement (« stagnation » de l'enveloppe).</p>	
<p>Cas n°3 : $k_{V0} < 0$ et $k_{Td} < 0$ (campagne C2)</p> <p>De la même manière que dans le cas n°1, la tension va décroître sur chaque plage avec une pente logarithmique qui va augmenter linéairement dans le temps.</p> <p>Un terme logarithmique décroissant supplémentaire va se rajouter à l'identique sur chaque plage.</p>	
<p>Cas n°4 : $k_{V0} > 0$ et $k_{Td} < 0$ (campagne C1)</p> <p>Contrairement au cas précédent, le terme répété à l'identique sur chaque plage sera cette fois-ci croissant ce qui sur les premières plages de fonctionnement pourra amener la tension globale à croître dans un premier temps avant de décroître par la suite.</p> <p>Cette tendance est visible sur la campagne C1 avec une tension croissante au début des deux premières plages.</p>	

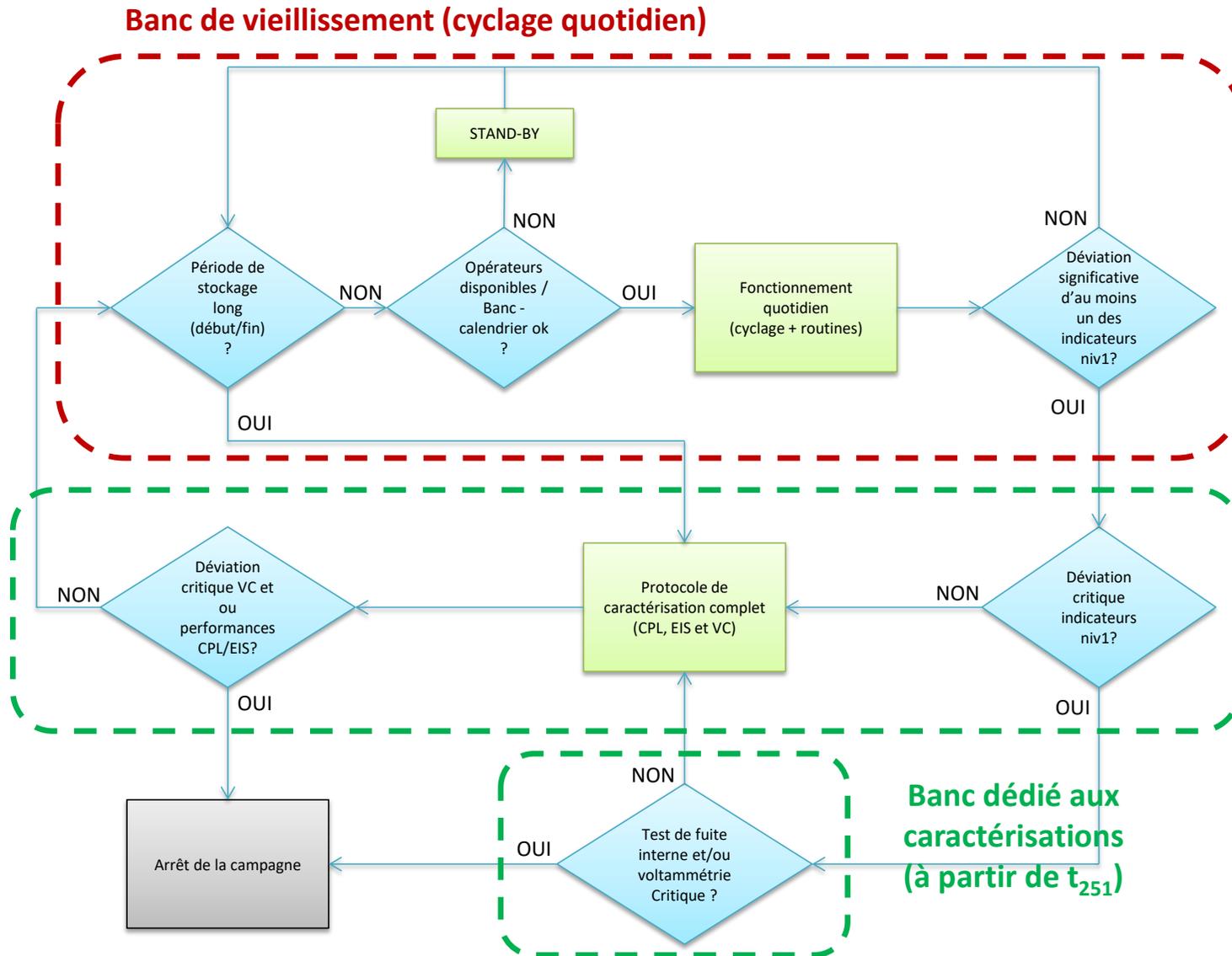
Cas n°5 : $k_{V0} > 0$ et $k_{Td} > 0$ (campagnes C3 et C4)

L'enveloppe de tension diminue au cours du temps avec en particulier les tensions après démarrage qui chutent de manière plus rapide que les tensions en fin de plage.

Les campagnes C3 et C4 présentent des tendances allant dans ce sens avec une convergence des mesures de tension et un impact des arrêts/démarrages de moins en moins visible.



ANNEXE D : Organigramme pour la conduite de la campagne de vieillissement sur des monocellules hybridées ou non directement par des supercondensateurs sur un profil de courant dynamique



ANNEXES

Tableaux pour la prise de décision sur les déviations des indicateurs de niveau 1 (suivi court terme du SOH) et des indicateurs de niveau 2 (suivi long terme du SOH) :

Indicateurs niveau 1 (suivi quotidien)	Balayage forte amplitude 2mHz	Tension @ $J_{nominal}$ (1 A/cm ²)	OCV stop (V)
Déviati <u>o</u> n significative	A partir de 20 mV sur le point à 2 A/cm ²	A partir de 10 mV	OCV < 0,95 V
Déviati <u>o</u> n critique	Tension < 0,4 V à 2 A/cm ²	Tension < 0,5 V	OCV < 0,8 V

Tableau D.1 - Déviations des indicateurs de niveau 1

Indicateurs niveau 2 (suivi caractérisations)	V(J)	SIE (17)	J_n (mA/cm ²)
Déviati <u>o</u> n significative	A partir de 20 mV sur le point à 2 A/cm ²	Augmentation de R_{ohm} ou R_{BF} de plus de 25% - Apparition de nouvelles constantes de temps	Augmentation de plus de 2-3 mA/cm ²
Déviati <u>o</u> n critique	Tension < 0,4 V à 2 A/cm ²	R_{ohm} ou R_{BF} augmentent de plus de 50 %	$J_n \geq 10$ mA/cm ²

Tableau D.2 - Déviations des indicateurs de niveau 2

ANNEXE E : Résultats expérimentaux complémentaires associés à la recherche d'indicateurs du crossover d' H_2 sur les signatures de la tension à vide (chapitre IV)

Cette annexe divisée en trois parties détaillera plusieurs résultats liés aux campagnes expérimentales traitées lors du chapitre IV :

E-1 : Le suivi de l'indicateur OCV_{10s} au cours du temps sur les démarrages respectant le critère * (mise en gaz du compartiment H_2 au moins 10 s avant la mise en gaz du compartiment O_2)

E-2 : Le détail du terme correctif employé dans le cadre de l'exploitation de l'indicateur $OCV_{pré-inertage}$

E-3 : les chronogrammes d'autodécharge effectués lors de la campagne complémentaire d'essais effectuée sur le stack de la campagne C1

E-1 Evolution d' OCV_{10s} au cours de la campagne C1

L'indicateur OCV_{10s} correspond aux relevés de tension effectués 10 secondes après que la tension ait atteint son maximum consécutivement à la mise en gaz du compartiment H_2 sur tous les démarrages respectant le critère *. Une illustration de ce relevé est proposée Figure IV-8.

L'évolution d' OCV_{10s} est présentée en guise d'illustration sur le graphe Figure E-1.

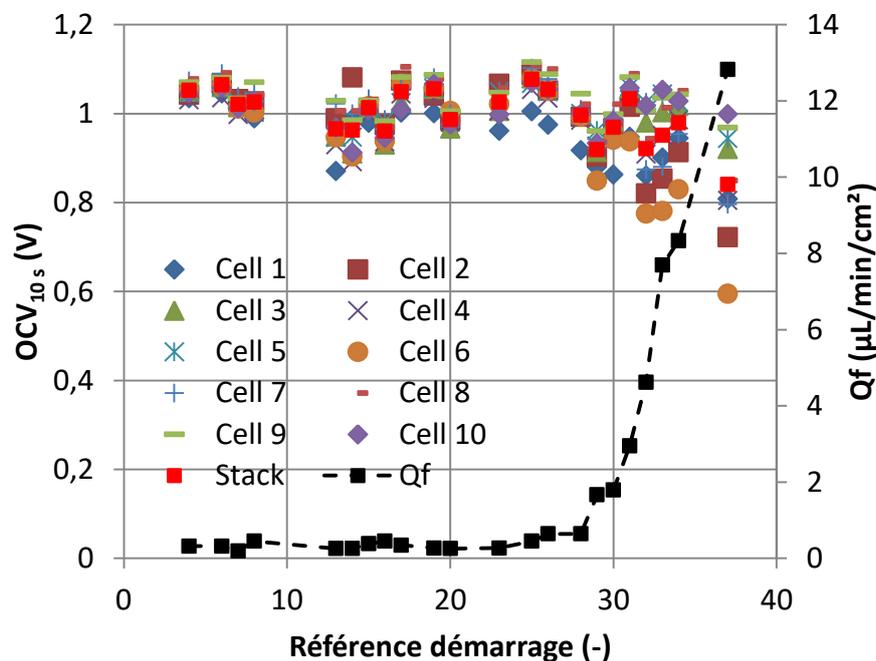


Figure E-1 - Evolution d' OCV_{10s} le long de la campagne C1 pour les 10 cellules du stack et du stack (valeur cellule équivalente) ainsi que de Q_f

Les variations de l'indicateur potentiel montrent une corrélation notable avec la mesure de référence de Q_f en particulier pour les cellules 2 et 6 (les plus fuyardes en fin de vie) qui voient lors des derniers démarrages leurs tensions chuter de manière beaucoup plus rapide que les autres cellules.

ANNEXES

Les mesures relevées ainsi sur la tension à vide après une durée fixe suivant le maximum de tension (fixée dans notre cas de manière arbitraire à 10 s) sur la mise en gaz montrent qu'il est possible d'observer la signature de l'évolution du crossover directement à partir de l'effondrement de la tension lors de l'autodécharge.

L'indicateur potentiel confirme en ce sens la richesse de ces phases d'autodécharge en termes d'informations sur la fuite interne de la même manière que pour le premier minimum de la dérivée temporelle associée à la première inflexion de la tension ($\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$).

On peut toutefois noter une variabilité supérieure des valeurs relevées alors que la fuite interne globale du stack est encore négligeable ($< 1 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$) que pour $\left(\frac{dOCV}{dt}\right)_{1er\ min}$, particulièrement lors des démarrages n°14 et 15 : certaines tensions mesurées tombent en dessous de 0,9 V sans que l'on puisse imputer cette variation à une augmentation du crossover entre les 8^{ème} et 14-15^{ème} démarrages.

Cette variabilité est en particulier visible sur le Tableau E-1 ci-dessous quand on compare le rapport des domaines de variation d'OCV_{10s} avant l'apparition des premières fuites et sur l'ensemble de la campagne (ou les fuites internes ont dépassé le seuil critique toléré de $10 \mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$).

Si on considère ces valeurs comme une image fidèle de l'erreur possible que l'on fait en interprétant une variation de l'indicateur pour les cellules présentant une fuite importante en fin de vie (cellules 6, 2, 7 et 4) on voit qu'on aurait pu potentiellement avoir des fausses alertes et mésinterpréter une évolution de l'indicateur au début de la campagne.

	Cellules n° 1, 3, 5, 8, 9, 10	Cellules n° 6, 2, 7, 4	Ecart-type (10 cellules)	Stack
J _n ou Q _f @EOL	< 3 mA/cm ²	> 3 mA/cm ²	-	10,5 $\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ (relevé après l'arrêt n°37)
Amplitude de la variation quand Q _f est négligeable (< 1 $\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$) / Amplitude de la variation totale durant la campagne	De 50 à 100 % (Cell n° 8 et Cell n° 10)	De 30 à 65 % (Cell n° 2 et Cell n° 4)	42 %	50 %

Tableau E-1 - Rapport de l'amplitude des variations d'OCV_{10s} quand la fuite interne globale est négligeable (Q_f < 1 $\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$) sur l'amplitude des variations globale durant la campagne

Ces valeurs assez importantes doivent néanmoins être nuancées par le fait que la séquence opératoire imposée au stack n'était absolument pas contrôlée et que l'on subissait les variations des paramètres opératoires (température, pressions et débits surtout) entre deux mesures.

E-2 Détail de l'expression du terme correctif ajouté aux relevés d' $OCV_{pré-inertage}$

Afin de compenser les écarts de la tension à vide constatés expérimentalement et provoqués par les variations de température et pression sur les arrêts de la campagne C1, un terme de correction a été rajouté en se basant sur le calcul de la tension théorique réversible aux conditions opératoires lors des différentes mesures.

L'idée est de retrancher des mesures expérimentales la part de la variation de la tension à vide provoquée par l'impact des changements de température sur les variations d'enthalpies et d'entropies standard des constituants et la part de la variation de la tension à vide provoquée par l'impact des changements de pression à travers le terme de Nernst.

Le calcul théorique de la tension réversible en fonction de la température et des pressions H_2 et O_2 en considérant les variations d'enthalpies et d'entropies standards est explicité de manière exhaustive dans [FON-05] et n'est pas redéveloppé ici.

Le terme correctif adjoint aux mesures prend au final la forme présentée équation (E-I) :

$$Correction = E_{théorique}(P_{nom}^{H_2}, P_{nom}^{O_2}, T_{nom}) - E_{théorique}(P_{mes}^{H_2}, P_{mes}^{O_2}, T_{mes}) \quad (E-I)$$

Avec $P_{nom}^{H_2}, P_{nom}^{O_2}, T_{nom}$ et $P_{mes}^{H_2}, P_{mes}^{O_2}, T_{mes}$ correspondant respectivement aux pressions et températures nominales (ici 1,2 bara et 50 °C) et aux pressions et températures mesurés.

Ce terme de correction est ensuite ajouté aux relevés expérimentaux de l'indicateur potentiel (équation (E-II)) :

$$OCV_{corrigé} = OCV_{expérimental} + Correction \quad (E-II)$$

La Figure E-2 permet d'illustrer l'effet de ce terme correctif dans le suivi de l'indicateur potentiel :

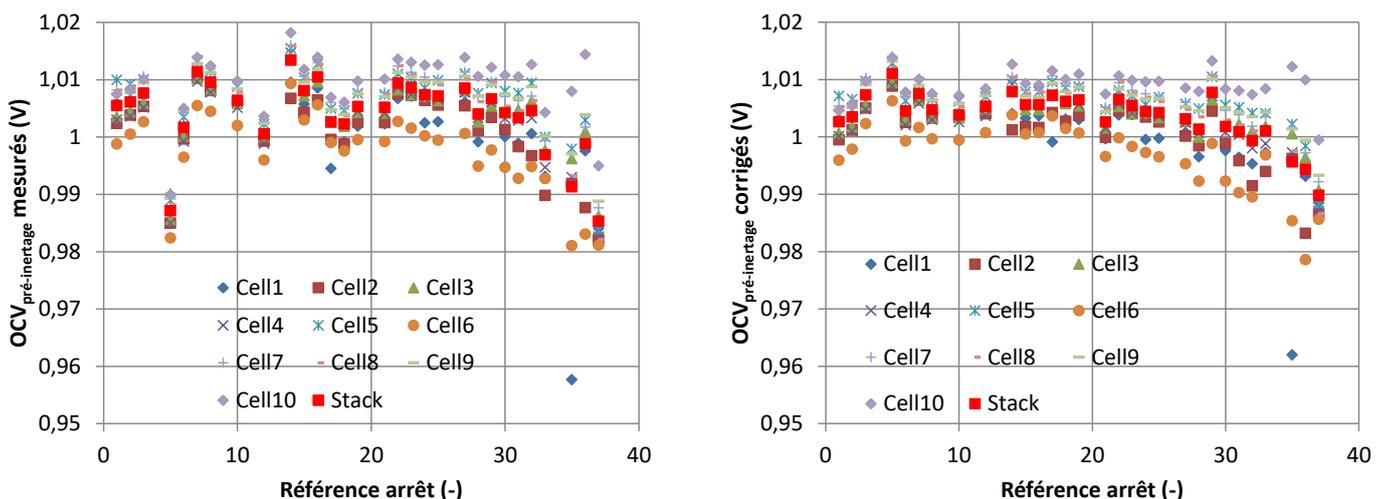


Figure E-2 - Tracés des évolutions d' $OCV_{pré-inertage}$ le long de la campagne pour les 10 cellules et la valeur cellule équivalente du stack ; Graphe de gauche : mesures expérimentales, graphe de droite : valeurs après adjonction du terme correctif

La correction proposée n'intègre cependant pas l'impact sur la tension à vide provoqué par l'effet de la température et des pressions sur le crossover d' H_2 .

E-3 Tracés des chronogrammes des autodécharges provoquées durant la campagne complémentaire (IV.4)

Le protocole présenté Tableau IV-5 a été appliqué à 5 reprises sur le stack de la campagne C1.

Les figures suivantes (Figure E-3, Figure E-4, Figure E-5, Figure E-6 et Figure E-7) montrent les allures des tensions des cellules du stack ainsi que leurs dérivées par rapport au temps sur chacun des essais effectués durant cette campagne complémentaire.

Pour des raisons pratiques, les autodécharges complètes n'ont pas pu être effectuées systématiquement car les vitesses de décroissance des tensions ont beaucoup varié d'une séquence sur l'autre. Nous avons estimé dans les cas où les essais étaient trop longs qu'il était plus souhaitable d'abréger la séquence pour des raisons de sécurité et pour éviter de trop dégrader le stack.

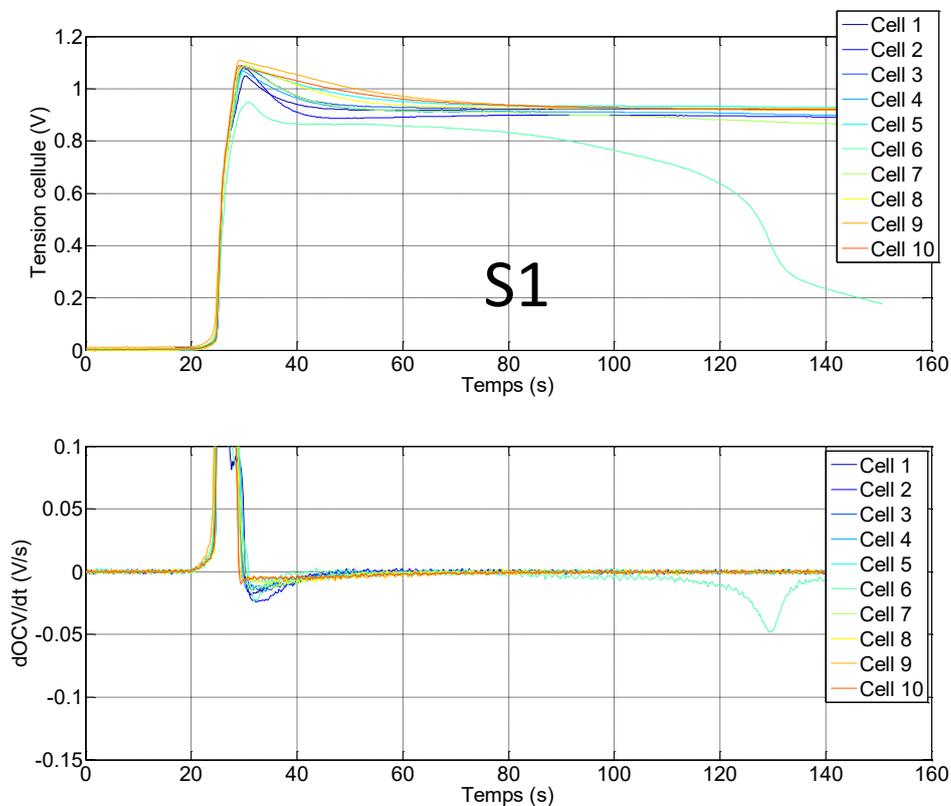


Figure E-3 - Tracés des tensions à vide des cellules individuelles du stack et de leurs dérivées temporelles lors du premier essai : Séquence 1 (S1)

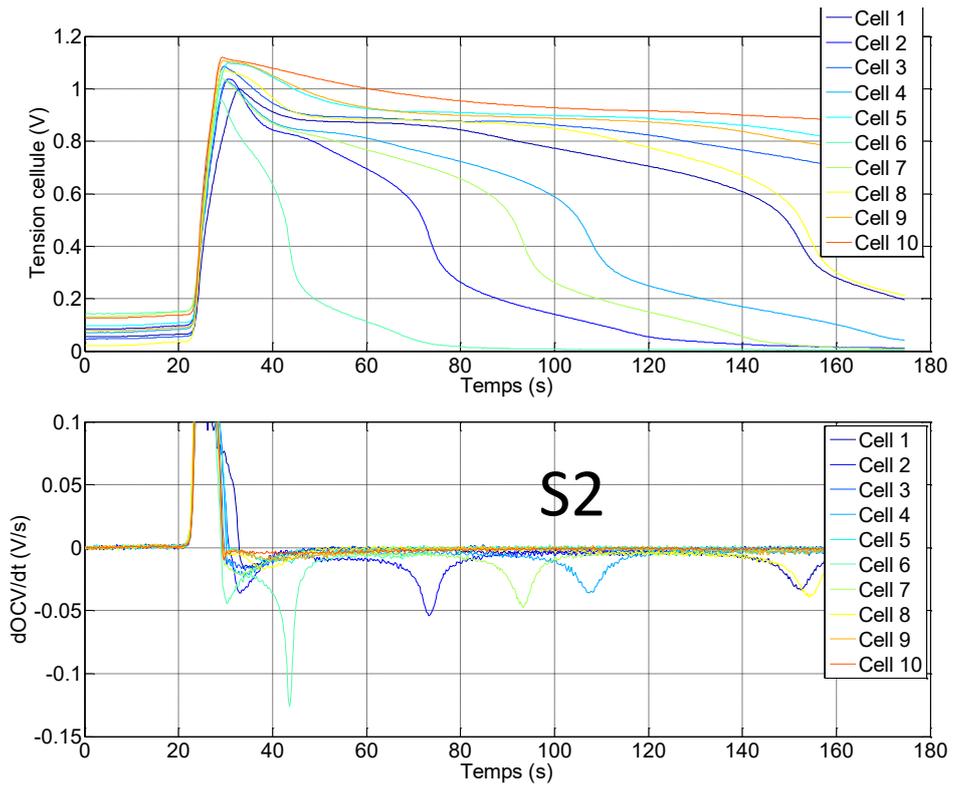


Figure E-4 – Tracés des tensions à vide des cellules individuelles du stack et de leurs dérivées temporelles : Séquence 2

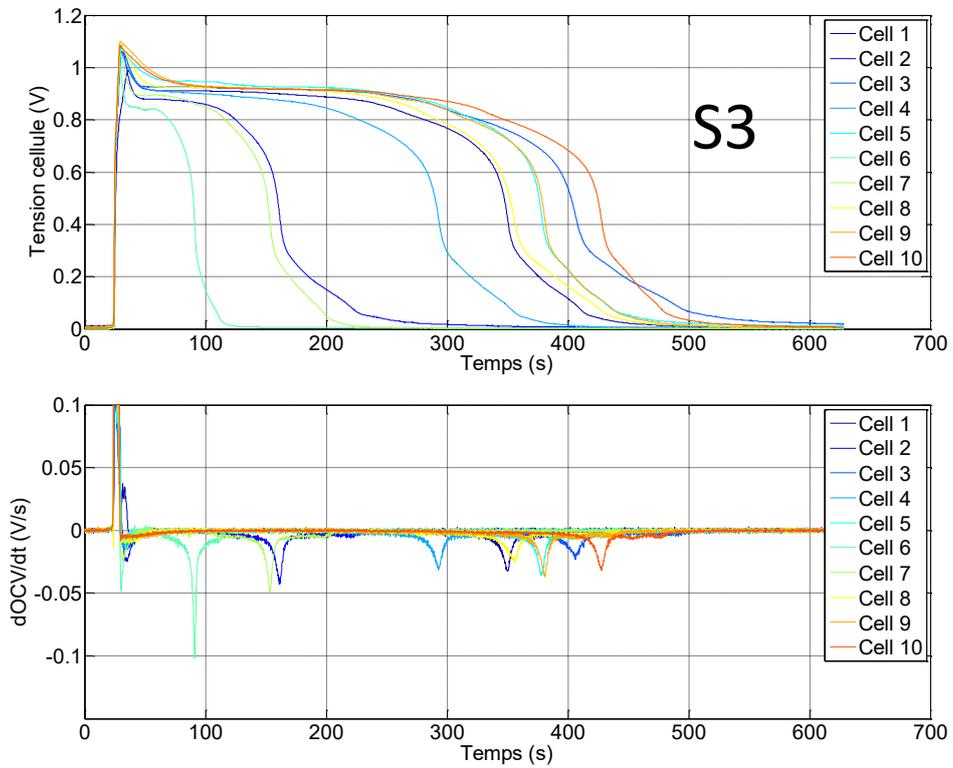


Figure E-5 – Tracés des tensions à vide des cellules individuelles du stack et de leurs dérivées temporelles: Séquence 3

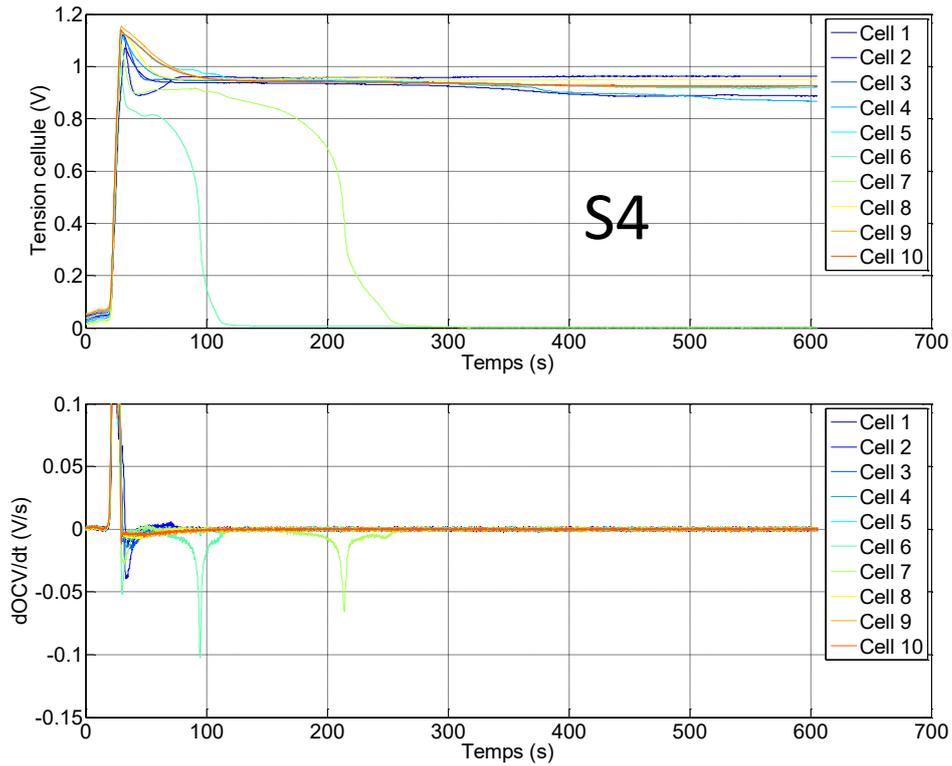


Figure E-6 – Tracés des tensions à vide des cellules individuelles du stack et de leurs dérivées temporelles : Séquence 4

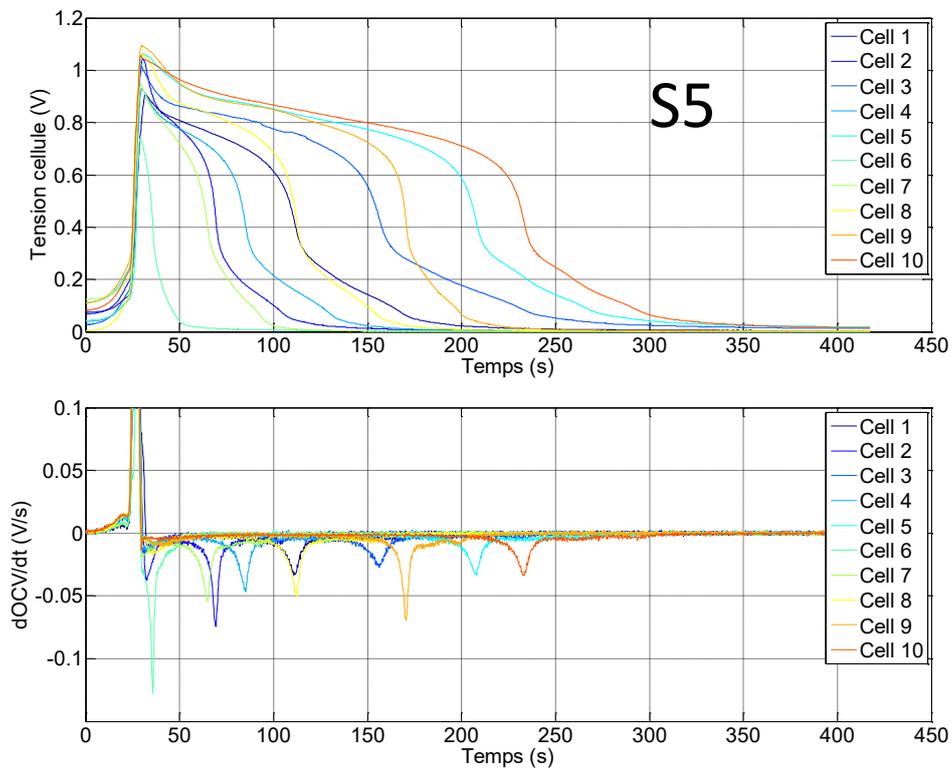


Figure E-7 – Tracés des tensions à vide des cellules individuelles du stack et de leurs dérivées temporelles : Séquence 5

ANNEXE F : Démonstration mathématique du modèle d'impédance de la PàC en considérant l'oxydation du Pt (dérivation petit signal)

Cette annexe se divisera en deux parties : une première faisant la démonstration mathématique de l'expression de l'impédance faradique de la PàC en considérant la formation de PtO et une deuxième présentant deux déclinaisons de cette expression en termes de schémas et d'éléments circuits électriques équivalents (R, L et C) avec une identification de ces paramètres.

F-1 Expression de l'impédance faradique de la PàC en négligeant l'influence de l'anode

Bien qu'introduits dans les chapitres II et V, certains paramètres sont rappelés ici sur les tableaux F-1, F-2 et F-3.

Symbole	Paramètre (Constantes)	Unité
R (8,314)	Constante universelle des gaz parfaits	J/K/mol
F (96485)	Constante de Faraday	C/mol
n (2)	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction (identique pour les deux réactions considérées : réduction de l'O ₂ et oxydation du Pt en PtO)	-
T	Température	K
Γ (210)	Charge spécifique du polycristallin de Pt	μC/cm ² Pt

Tableau F-1 – Liste des constantes apparaissant dans les développements mathématiques futurs

Symbole	Paramètre (Variables)	Unité
U	Potentiel de l'électrode O ₂	V
J _f	Densité de courant faradique	A/cm ²
j _{PtO} / J _{PtO}	Courant d'oxydation du Pt en PtO	A/cm ² Pt ; A/cm ²
θ	Taux de recouvrement surfacique du Pt en PtO	(-)
[X]	Concentration de l'espèce X	mol/L

Tableau F-2 – Liste des variables apparaissant dans les développements mathématiques futurs

Symbole	Paramètre (Modèle ORR et modèle d'oxydation du Pt)	Unité
E _{th}	Potentiel réversible théorique de la PàC	V
α	Coefficient de transfert généralisé de la réaction de réduction de l'O ₂	-
J _n	Densité de courant de crossover (image de la fuite interne du compartiment H ₂ vers le compartiment O ₂)	A/cm ²
J ₀	Densité de courant d'échange	A/cm ²

β	Coefficient de diffusion	-
J_{lim}	Densité de courant limite de diffusion	A/cm ²
R_{ohm}	Résistance ohmique : somme de la résistance de membrane, des résistances de contact et des électrodes	$\Omega.cm^2$
C_{dc}	Pseudo-capacité de double-couche électrochimique	F/cm ²
C_{diff}	Pseudo-capacité équivalente de diffusion	F/cm ²
k_{PtO}	Constante de vitesse pour l'oxydation du Pt en PtO	mol/cm ² Pt/s
U_{PtO}	Potentiel d'oxydation du Pt	V
ω	Paramètre d'interaction énergétique PtO-PtO	J/mol
α_a	Coefficient de transfert de la réaction d'oxydation du Pt dans le sens anodique	(-)
α_c	Coefficient de transfert de la réaction d'oxydation du Pt dans le sens cathodique	(-)

Tableau F-3 – Liste des paramètres apparaissant dans les développements mathématiques futurs

Remarque 1 : sauf mention contraire les A/cm² se réfèrent aux cm² planaires de l'AME.

Remarque 2 : malgré le fait que les auteurs dans [DAR-03] considèrent que $(\alpha_c + \alpha_a) * n = 1$, les développements mathématiques suivants n'intégreront pas cette simplification dans l'expression des différentes équations. Cette simplification est en revanche faite dans le corps du chapitre V : les démonstrations effectuées ici correspondent bien aux expressions présentées dans le chapitre V en faisant l'hypothèse que $(\alpha_c + \alpha_a) * n = 1$.

Calcul de l'impédance faradique théorique $Z_f^{avec \theta}$:

L'expression de la densité de courant faradique de la PàC J_f peut être formulée (équation (F-I)) en considérant le terme de recouvrement surfacique du Pt en PtO et en négligeant la seconde exponentielle de l'expression de Butler-Volmer (hypothèse de Tafel) :

$$J_f = J_0 * (1 - \theta) * \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma} * e^{\frac{\alpha n F}{RT} * (E_{th} - U)} \quad (F-I)$$

J_f est ici formulée comme une fonction de trois variables : $U, \theta, [O_2]$. L'expression d'une variation de J_f autour d'un point de fonctionnement peut donc s'écrire de cette manière par dérivation (équation (F-II)) :

$$\Delta J_f = \left(\frac{\partial J_f}{\partial \theta} \right)_{U, [O_2]} * \Delta \theta + \left(\frac{\partial J_f}{\partial U} \right)_{\theta, [O_2]} * \Delta U + \left(\frac{\partial J_f}{\partial [O_2]} \right)_{U, \theta} * \Delta [O_2] \quad (F-II)$$

Soit :

$$1 = \left(\frac{\partial J_f}{\partial \theta} \right)_{U, [O_2]} * \frac{\Delta \theta}{\Delta U} * \frac{\Delta U}{\Delta J_f} + \left(\frac{\partial J_f}{\partial U} \right)_{\theta, [O_2]} * \frac{\Delta U}{\Delta J_f} + \left(\frac{\partial J_f}{\partial [O_2]} \right)_{U, \theta} * \frac{\Delta [O_2]}{\Delta J_f} \quad (F-III)$$

En définissant d'une part l'impédance faradique de la PàC $Z_f^{avec \theta}$ (équation (F-IV)) :

$$Z_f^{avec \theta} = \frac{\Delta U}{\Delta J_f} \quad (F-IV)$$

Et d'autre part la résistance de polarisation R_{act} (équation (F-V)) et l'impédance de diffusion-convection associé au transport de l'O₂ Z_{O_2} (équation (F-VI)) de la même manière que [FON-05] dans ses travaux de modélisation :

$$R_{act} = 1 / \left(\frac{\partial J_f}{\partial U} \right)_{\theta, [O_2]} \quad (F-V)$$

$$Z_{O_2} = -R_{act} * \left(\frac{\partial J_f}{\partial [O_2]} \right)_{\theta, U} * \frac{\Delta [O_2]}{\Delta J_f} \quad (F-VI)$$

On peut alors reformuler l'expression (F-III) de cette manière (équations (F-VII), (F-VIII) et (F-IX)) :

$$1 = \left(\frac{\partial J_f}{\partial \theta} \right)_{U, [O_2]} * \frac{\Delta \theta}{\Delta U} * Z_f^{avec \theta} + \frac{1}{R_{act}} * Z_f^{avec \theta} - \frac{1}{R_{act}} * Z_{O_2} \quad (F-VII)$$

$$R_{act} + Z_{O_2} = \left(R_{act} * \left(\frac{\partial J_f}{\partial \theta} \right)_{U, [O_2]} * \frac{\Delta \theta}{\Delta U} + 1 \right) * Z_f^{avec \theta} \quad (F-VIII)$$

Soit, en posant $Z_f^0 = R_{act} + Z_{O_2}$ l'impédance faradique de la PàC sans considérer la couverture d'oxyde de Pt :

$$Z_f^{avec \theta} = Z_f^0 * \frac{1}{1 + R_{act} * \left(\frac{\partial J_f}{\partial \theta} \right)_{U, [O_2]} * \frac{\Delta \theta}{\Delta U}} \quad (F-IX)$$

Calcul de l'expression de $\frac{\Delta \theta}{\Delta U}$:

En combinant les équations (V-1) et (V-2) modélisant le courant d'oxydation du Pt et la dynamique associée aux variations de θ , une expression liant θ , U et la variable de Laplace p (représentant l'opérateur dérivation $d./dt$) peut être posée (équation (V-18)) :

$$\theta * e^{\frac{\omega \theta}{RT}} = e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a) * n * F}{RT} * (U - U_{PtO})} * \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} \quad (V-18)$$

Le calcul de la dérivée par rapport à θ du terme de gauche est donné dans l'équation (F-X) :

$$d \left[\theta * e^{\frac{\omega\theta}{RT}} \right] = \left(1 + \frac{\omega\theta}{RT} \right) * e^{\frac{\omega\theta}{RT}} * d\theta = \theta * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right) * e^{\frac{\omega\theta}{RT}} * d\theta \quad (\text{F-X})$$

D'autre part le terme de droite de l'équation (V-18) peut également être dérivé par rapport à U (équations (F-XI) et (F-XII)) :

$$d \left[e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} \right] = f(U, p) * dU \quad (\text{F-XI})$$

Avec :

$$f(U, p) = \frac{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * (U - U_{PtO})}}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} + e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * \left(- \frac{\frac{\alpha_c nF}{RT} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}{\left(1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p \right)^2} \right) \quad (\text{F-XII})$$

$$= \left(\frac{e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * (U - U_{PtO})}}{\left(1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p \right)^2} \right) * \frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * \left(1 + \frac{RT}{(\alpha_c + \alpha_a)nF} * \frac{\alpha_a nF}{RT} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p \right)$$

$$= \left(\frac{e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * (U - U_{PtO})}}{\left(1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p \right)^2} \right) * \frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * \left(1 + \frac{\alpha_a}{(\alpha_c + \alpha_a)} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p \right)$$

Comme les termes $d \left[\theta * e^{\frac{\omega\theta}{RT}} \right]$ et $d \left[e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} \right]$ sont égaux

(équation (V-18)), on en déduit :

$$\frac{d\theta}{dU} = \left(\frac{e^{\frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * (U - U_{PtO})}}{\left(1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p \right) * \theta * e^{\frac{\omega\theta}{RT}}} \right) * \frac{(\alpha_c + \alpha_a)nF}{RT} * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right) * \frac{1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_c + \alpha_a} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c nF}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}$$

$$= \frac{(\alpha_c + \alpha_a) * n * F}{RT * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)} * \frac{1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} \quad (F-XIII)$$

Soit :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta U} = \frac{(\alpha_c + \alpha_a) * n * F}{RT * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)} * \frac{1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} \quad (F-XIV)$$

D'autre part, d'après l'équation (F-I) on peut calculer la quantité $\left(\frac{\partial J_f}{\partial \theta}\right)_{U,[O_2]}$ en passant en convention générateur :

$$\left(\frac{\partial J_f}{\partial \theta}\right)_{U,[O_2]} = \frac{J_f}{1 - \theta} \quad (F-XV)$$

L'expression de R_{act} est par ailleurs connue (équation (F-XVI)) :

$$R_{act} = 1 / \left(\frac{\partial J_f}{\partial U}\right)_{\theta,[O_2]} = \frac{R * T}{\alpha * n * F * J_f} \quad (F-XVI)$$

Il vient après intégration des équations (F-XIV), (F-XV) et (F-XVI) dans l'équation (F-IX) :

$$\begin{aligned} Z_f^{avec \theta} &= Z_f^0 * \frac{1}{1 + \frac{R * T}{\alpha * n * F * J_f} * \frac{J_f}{1 - \theta} * \frac{(\alpha_c + \alpha_a) * n * F}{RT * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)} * \frac{1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}} \\ &= Z_f^0 * \frac{1}{1 + \frac{(\alpha_c + \alpha_a) * n}{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)} * \frac{1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}} \\ &= Z_f^0 * \frac{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right) * \left(1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p\right)}{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right) + (\alpha_c + \alpha_a) * n + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p * \left(\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right) + \alpha_a * n\right)} \end{aligned}$$

$$= Z_f^0 * \frac{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}{(\alpha_c + \alpha_a) * n + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)} * \frac{1 + \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p}{1 + \frac{\alpha_a * n + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}{(\alpha_c + \alpha_a) * n + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)} * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} * p} \quad (\text{F-XVII})$$

Soit :

$$\boxed{Z_f^{avec \theta} = Z_f^0 * G * \frac{1 + \tau_1 * p}{1 + \tau_2 * p}} \quad (\text{F-XVIII})$$

En posant G un gain :

$$\boxed{G = \frac{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}{(\alpha_c + \alpha_a) * n + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}} \quad (\text{F-XIX})$$

Et une expression des constantes de temps τ_1 et τ_2 fonction de θ ou bien de U (la loi liant les deux variables en régime permanent est obtenue avec l'équation (V-18) quand $p = 0$) :

$$\boxed{\tau_1(U) = \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} * (U - U_{PtO})} = \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * \left(\theta * e^{\frac{\omega * \theta}{RT}}\right)^{\alpha_c * n} = \tau_1(\theta)} \quad (\text{F-XX})$$

$$\boxed{\tau_2(\theta) = \frac{\alpha_a * n + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}{(\alpha_c + \alpha_a) * n + \alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)} * \tau_1(\theta)} \quad (\text{F-XXI})$$

F-2 Déclinaison de $Z_f^{avec \theta}$ en circuits électriques équivalents (en négligeant les dynamiques diffusives) : présentation de deux propositions et de l'identification des paramètres de ces circuits

Si l'on néglige les dynamiques de diffusion, l'expression de l'impédance Z_f^0 peut se simplifier comme la somme de deux résistances R_{act} et R_{diff} (une liée à l'activation et l'autre à la diffusion).

Pour faciliter les développements suivants on définira un paramètre R équivalent à l'expression de Z_f^0 en négligeant les dynamiques de diffusion :

$$Z_f^0 = R_{act} + R_{diff} = R \quad (\text{F-XXII})$$

Soit une impédance $Z_f^{avec \theta}$:

$$Z_f^{avec \theta} = R * G * \frac{1 + \tau_1 * p}{1 + \tau_2 * p} \quad (\text{F-XXIII})$$

Plusieurs circuits électriques équivalents peuvent correspondre à une fonction de transfert de cette forme. Deux possibilités sont présentées ici Figure F-1 :

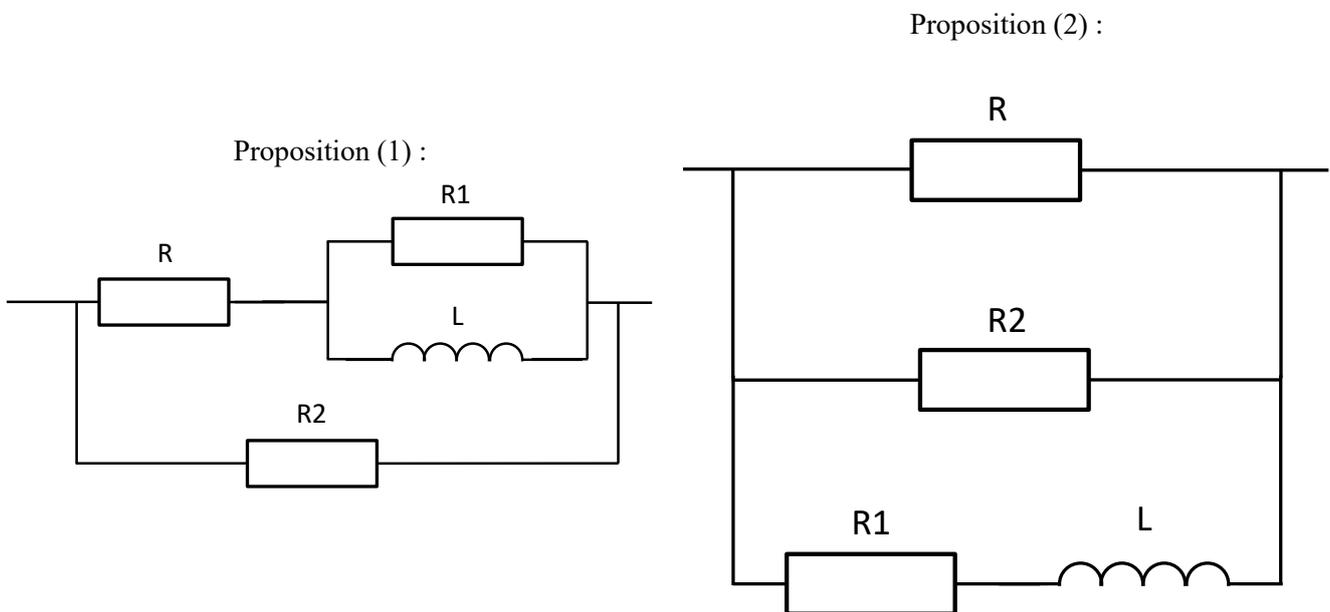


Figure F-1 – Schémas circuits électriques équivalents correspondant à l'impédance faradique de la PàC en négligeant les dynamiques diffusives

Soit des fonctions de transfert de cette forme pour les impédances équivalentes :

$$Z_{(1)} = R * \frac{R_2}{(R + R_2)} * \frac{1 + \left(L * \frac{(R + R_1)}{R * R_1} \right) * p}{1 + \left(L * \frac{R + R_1 + R_2}{R_1 * (R + R_2)} \right) * p} \quad (\text{F-XXIV})$$

Pour le circuit (1) et :

$$Z_{(2)} = R * \frac{R_1 * R_2}{(R * R_1 + R * R_2 + R_1 * R_2)} * \frac{1 + \left(\frac{L}{R_1} \right) * p}{1 + \left(L * \frac{(R + R_2)}{(R * R_1 + R * R_2 + R_1 * R_2)} \right) * p} \quad (\text{F-XXV})$$

Pour le circuit (2).

Les expressions correspondant à un gain G sont indiquées en bleu, celles correspondant à la constante de temps du numérateur (τ_1) en vert et celles correspondant à la constante de temps du dénominateur (τ_2) en rouge.

Par identification avec l'expression de $Z_f^{avec \theta}$, il est possible d'exprimer les paramètres R1, R2 et L en fonction de G, τ_1 et τ_2 .

Paramètres R1, R2 et L du circuit (1) :

Remarque : les paramètres R1, R2 et L sont nommés respectivement $R_{PtO}^{série}$, R_{PtO} et L_{PtO} dans le corps du manuscrit.

$$R1 = R_{PtO}^{série} = R * \frac{\alpha_c * n}{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right) - \alpha_c * n} \quad (\text{F-XXVI})$$

$$R2 = R_{PtO} = R * \frac{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right)}{(\alpha_c + \alpha_a) * n} \quad (\text{F-XXVII})$$

$$L = L_{PtO} = R * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * \left(\theta * e^{\frac{\omega * \theta}{R * T}} \right)^{\alpha_c * n} * \frac{\alpha_c * n}{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT} \right)} \quad (\text{F-XXVIII})$$

Paramètres R1, R2 et L du circuit (2) :

Il vient par identification avec les variables G , τ_1 et τ_2 :

$$R1 = R_{PtO}^c = R * \frac{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}{\alpha_c * n} \quad (\text{F-XXIX})$$

$$R2 = R_{PtO}^a = R * \frac{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}{\alpha_a * n} \quad (\text{F-XXX})$$

$$L = L_{PtO} = R * \frac{\Gamma}{F * k_{PtO}} * \left(\theta * e^{\frac{\omega * \theta}{R * T}}\right)^{\alpha_c * n} * \frac{\alpha * n * (1 - \theta) * \left(\frac{1}{\theta} + \frac{\omega}{RT}\right)}{\alpha_c * n} \quad (\text{F-XXXI})$$

A noter que les impédances R1 et R2 ont été renommées dans notre cas respectivement R_{PtO}^c et R_{PtO}^a en raison de leur expression respectivement dépendantes des coefficients α_c et α_a . L'expression de la mise en parallèle de ces deux résistances correspond bien par ailleurs à celle du paramètre R_{PtO} identifié dans le corps du manuscrit et ici (équations (V-16) et (F-XXVII)).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AHL-13] Ahluwalia, R. K., Arisetty, S., Wang, X., Wang, X., Subbaraman, R., Ball, S. C., DeCrane, S. & Myers, D. J. (2013). Thermodynamics and kinetics of platinum dissolution from carbon-supported electrocatalysts in aqueous media under potentiostatic and potentiodynamic conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4), F447-F455.
- [AHL-14] Ahluwalia, R. K., Arisetty, S., Peng, J. K., Subbaraman, R., Wang, X., Kariuki, N., Myers, D. J., Mukundan, R., Borup, R. & Plevaya, O. (2014). Dynamics of particle growth and electrochemical surface area loss due to platinum dissolution. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(3), F291-F304.
- [ANT-01] Antoine, O., Bultel, Y., & Durand, R. (2001). Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499(1), 85-94.
- [BEZ-15] Bezmalinovic, D., Simic, B., & Barbir, F. (2015). Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves. *Journal of Power Sources*, 294, 82-87.
- [BI-07] Bi, W., & Fuller, T. F. (2008). Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation. *Journal of Power Sources*, 178(1), 188-196.
- [BI-09] Bi, W., Sun, Q., Deng, Y., & Fuller, T. F. (2009). The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, 54(6), 1826-1833.
- [BOR-06] Borup, R. L., Davey, J. R., Garzon, F. H., Wood, D. L., & Inbody, M. A. (2006). PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, 163(1), 76-81.
- [BOR-07] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, M., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K., & Iwashita, N. (2007). Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews*, 107(10), 3904-3951.

Références Bibliographiques

- [BOR-16] Borup, R. L., Mukundan, R., Spornjak, D., Langlois, D. A., Macauley, N., & Kim, Y. S. (2016). *Recoverable Degradation Losses in PEM Fuel Cells* (No. LA-UR-16-27929). Los Alamos National Laboratory (LANL).
- [BRU-08] De Bruijn, F. A., Dam, V. A. T., & Janssen, G. J. M. (2008). Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel cells*, 8(1), 3-22.
- [BUC-09] Büchi, F. N., Inaba, M., & Schmidt, T. J. (Eds.). (2009). *Polymer electrolyte fuel cell durability* (pp. 199-221). New York: Springer New York.
- [BUC-14] Bucur, R. V. (2014). Structure of the voltammograms of the platinum-black electrodes: Derivative voltammetry and data fitting analysis. *Electrochimica Acta*, 129, 76-84.
- [BUL-02] Bultel, Y., Génies, L., Antoine, O., Ozil, P., & Durand, R. (2002). Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 527(1-2), 143-155.
- [BUR-12] Burlatsky, S. F., Gummalla, M., O'Neill, J., Atrazhev, V. V., Varyukhin, A. N., Dmitriev, D. V., & Erikhman, N. S. (2012). A mathematical model for predicting the life of polymer electrolyte fuel cell membranes subjected to hydration cycling. *Journal of Power Sources*, 215, 135-144.
- [CHA-15] M. Chandesris, C. Robin, et Y. Bultel, « A simple physic-based model to analyse the difference between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve », presented at the 6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Toulouse, France, 2015.
- [CHA-17] Chandesris, M., Vincent, R., Guetaz, L., Roch, J. S., Thoby, D., & Quinaud, M. (2017). Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12), 8139-8149.
- [CHE-07] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z-S., Wang, H. & Shen, J. (2007). A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165(2), 739-756.
- [CHE-13] Chevalier, Stéphane. *Modélisation multiphysique de l'impédance des piles à combustible PEM. Application au diagnostic de stack par spectroscopie*. 2013. Thèse de doctorat. Université de Nantes.

Références Bibliographiques

- [CHE-14] Chevalier, S., Auvity, B., Olivier, J. C., Josset, C., Trichet, D., & Machmoum, M. (2014). Detection of Cells State-of-Health in PEM Fuel Cell Stack Using EIS Measurements Coupled with Multiphysics Modeling. *Fuel Cells*, 14(3), 416-429.
- [CHE-15] Chen, H., Pei, P., & Song, M. (2015). Lifetime prediction and the economic lifetime of proton exchange membrane fuel cells. *Applied Energy*, 142, 154-163.
- [CLE-05] Cleghorn, S. J. C., Mayfield, D. K., Moore, D. A., Moore, J. C., Rusch, G., Sherman, T. W., Sisofo, N. T. & Beuscher, U. (2006). A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation. *Journal of Power Sources*, 158(1), 446-454.
- [COU-12] Coulon, Romain. *Modélisation de la dégradation chimique de membranes dans les piles à combustibles à membrane électrolyte polymère*. 2012. Thèse de doctorat. Université de Grenoble.
- [CRU-15] Cruz-Manzo, S., Chen, R., & Greenwood, P. (2015). An impedance model for analysis of EIS of polymer electrolyte fuel cells under hydrogen peroxide formation in the cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 745, 28-36.
- [DAR-03] Darling, R. M., & Meyers, J. P. (2003). Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(11), A1523-A1527.
- [DAR-05] Darling, R. M., & Meyers, J. P. (2005). Mathematical model of platinum movement in PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(1), A242-A247.
- [DAR-06] Meyers, J. P., & Darling, R. M. (2006). Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(8), A1432-A1442.
- [DEB-06] Debe, M. K., Schmoeckel, A. K., Vernstrom, G. D., & Atanasoski, R. (2006). High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161(2), 1002-1011.
- [DUB-14] Dubau, L., Castanheira, L., Maillard, F., Chatenet, M., Lottin, O., Maranzana, G., Dillet, J., Lamibrac, A., Perrin, J-C., Moukheiber, E., ElKaddouri, A., De Moor, G., Bas, C., Flandin, L. & Caqué, N. (2014). A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(6), 540-560.
- [FON-05] Fontès, Guillaume. *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*. 2005. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Références Bibliographiques

- [FON-07] Fontes, G., Turpin, C., Astier, S., & Meynard, T. A. (2007). Interactions between fuel cells and power converters: Influence of current harmonics on a fuel cell stack. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 22(2), 670-678.
- [FON-10] Fontès, G., Turpin, C., & Astier, S. (2010). A Large-Signal and Dynamic Circuit Model of a H₂/O₂ PEM Fuel Cell: Description, Parameter Identification, and Exploitation. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 57(6), 1874-1881.
- [FOW-02] Fowler, M. W., Mann, R. F., Amphlett, J. C., Peppley, B. A., & Roberge, P. R. (2002). Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of power sources*, 106(1-2), 274-283.
- [FRA-07] Franco, A. A., & Tembely, M. (2007). Transient multiscale modeling of aging mechanisms in a PEFC cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(7), B712-B723.
- [FRA-08] Franco, A. A., & Gerard, M. (2008). Multiscale model of carbon corrosion in a PEFC: coupling with electrocatalysis and impact on performance degradation. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(4), B367-B384.
- [FRA-09] Franco, A. A., Coulon, R., de Moraes, R. F., Cheah, S. K., Kachmar, A., & Gabriel, M. A. (2009). Multi-scale modeling-based prediction of PEM Fuel Cells MEA durability under automotive operating conditions. *ECS Transactions*, 25(1), 65-79.
- [GAR-14] García, P., Torreglosa, J. P., Fernández, L. M., & Jurado, F. (2014). Improving long-term operation of power sources in off-grid hybrid systems based on renewable energy, hydrogen and battery. *Journal of Power Sources*, 265, 149-159.
- [GAZ-16] Gazdzick, P., Mitzel, J., Sanchez, D. G., Schulze, M., & Friedrich, K. A. (2016). Evaluation of reversible and irreversible degradation rates of polymer electrolyte membrane fuel cells tested in automotive conditions. *Journal of Power Sources*, 327, 86-95.
- [GAZ-17] P. Gazdzick, J. Mitzel, A. Dreizler, M. Schulze, K.A. Friedrich. « Degradation of PEMFC at low Pt loadings ». 7th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Stuttgart, Germany, 2017.
- [GEN-16] Génév, Thomas. *Méthodes de diagnostic des piles à combustible*. 2016. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Références Bibliographiques

- [GEN-16(2)] Gènevé, T., Régnier, J., & Turpin, C. (2016). Fuel cell flooding diagnosis based on time-constant spectrum analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(1), 516-523.
- [GEN-17] Gènevé, T., Turpin, C., Régnier, J., Rallières, O., Verdu, O., Rakotondrainibe, A., & Lombard, K. (2017). Voltammetric Methods for Hydrogen Crossover Diagnosis in a PEMFC Stack. *Fuel Cells*, 17(2), 210-216.
- [GER-11] Gérard, Mathias. *Étude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible:-interactions cœur de pile/compresseur--interactions cœur de pile/convertisseur*. 2010. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.
- [GER-17] K. Gérardin, S. Raël, C. Bonnet, D. Arora, F. Lopicque. « Direct coupling of PEM fuel cell to supercapacitors for higher durability and better energy management ». 7th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Stuttgart, Germany, 2017.
- [GUI-15] Guinot, B., Champel, B., Montignac, F., Lemaire, E., Vannucci, D., Sailler, S., & Bultel, Y. (2015). Techno-economic study of a PV-hydrogen-battery hybrid system for off-grid power supply: Impact of performances' ageing on optimal system sizing and competitiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 623-632.
- [HEN-16] Hernandez-Torres, D., Turpin, C., Roboam, X., & Sareni, B. « Régulation en flux d'énergie d'une batterie Li-Ion en vue d'une optimisation technico économique d'un micro-réseau intelligent ». In *Symposium de Génie Électrique*, Grenoble, France.
- [HOL-12] Holby, E. F., & Morgan, D. (2012). Application of Pt nanoparticle dissolution and oxidation modeling to understanding degradation in PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5), B578-B591.
- [HU-09] Hu, J., Sui, P. C., Kumar, S., & Djilali, N. (2009). Modelling and simulations of carbon corrosion during operation of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochimica Acta*, 54(23), 5583-5592.
- [HU-18] Hu, Z., Xu, L., Li, J., Ouyang, M., Song, Z., & Huang, H. (2018). A reconstructed fuel cell life-prediction model for a fuel cell hybrid city bus. *Energy Conversion and Management*, 156, 723-732.
- [HUA-13] Huang, B. T., Chatillon, Y., Bonnet, C., Lopicque, F., Leclerc, S., Hinaje, M., & Raël, S. (2013). Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC. *international journal of hydrogen energy*, 38(1), 543-550.

Références Bibliographiques

- [INA-06] Inaba, M., Kinumoto, T., Kiriake, M., Umabayashi, R., Tasaka, A., & Ogumi, Z. (2006). Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5746-5753.
- [JAH-16] Jahnke, T., Futter, G., Latz, A., Malkow, T., Papakonstantinou, G., Tsotridis, G., Schott, P., Gérard, M., Quinaud, N., Quiroga, M., Franco, A. A., Malek, K., Calle-Valejo, F., Ferreira de Morais, R., Kerber, T., Sautet, P., Loffreda, D., Strahl, S., Serra, M., Polverino, P., Pianese, C., Mayur, M., Bessler, W. G. & Compis, C. (2016). Performance and degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: State of the art in modeling from atomistic to system scale. *Journal of Power Sources*, 304, 207-233.
- [JOM-12] Jomori, S., Nonoyama, N., & Yoshida, T. (2012). Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport. *Journal of Power Sources*, 215, 18-27.
- [JOM-13] Jomori, S., Komatsubara, K., Nonoyama, N., Kato, M., & Yoshida, T. (2013). An Experimental Study of the Effects of Operational History on Activity Changes in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(9), F1067-F1073.
- [JOU-15(1)] Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M. C., & Zerhouni, N. (2015). PEMFC aging modeling for prognostics and health assessment★. *IFAC-PapersOnLine*, 48(21), 790-795.
- [JOU-15(2)] Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M. C., & Zerhouni, N. (2015). Joint particle filters prognostics for PEMFC power prediction at constant current solicitation. *IEEE Transactions on Reliability*, 1-14.
- [KHO-10] Khorasani, M. A., Asghari, S., Mokmeli, A., Shahsamandi, M. H., & Imani, B. F. (2010). A diagnosis method for identification of the defected cell (s) in the PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9269-9275.
- [KRE-12] Kreitmeier, S., Michiardi, M., Wokaun, A., & Büchi, F. N. (2012). Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes. *Electrochimica Acta*, 80, 240-247.
- [KUL-12] Kulikovskiy, A. A. (2012). A model for local impedance of the cathode side of PEM fuel cell with segmented electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(7), F294-F300.
- [KUN-05] Kundu, S., Simon, L. C., Fowler, M., & Grot, S. (2005). Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions. *Polymer*, 46(25), 11707-11715.

Références Bibliographiques

- [KUN-08(1)] Kundu, S., Fowler, M. W., Simon, L. C., Abouatallah, R., & Beydokhti, N. (2008). Degradation analysis and modeling of reinforced catalyst coated membranes operated under OCV conditions. *Journal of Power Sources*, 183(2), 619-628.
- [KUN-08(2)] Kundu, S., Fowler, M., Simon, L. C., & Abouatallah, R. (2008). Reversible and irreversible degradation in fuel cells during open circuit voltage durability testing. *Journal of Power Sources*, 182(1), 254-258.
- [KUN-10] Kundu, S., Fowler, M. W., Simon, L. C., Abouatallah, R., & Beydokhti, N. (2010). Open circuit voltage durability study and model of catalyst coated membranes at different humidification levels. *Journal of Power Sources*, 195(21), 7323-7331.
- [LAB-16] Labach, Isabelle. Caractérisation et modélisation de piles à combustible et d'électrolyseurs pem a conditions opératoires variables en vue de leur association. 2016. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [LAB-17] Labach, I., Rallières, O., & Turpin, C. (2017). Steady-state Semi-empirical Model of a Single Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) at Varying Operating Conditions. *Fuel Cells*, 17(2), 166-177.
- [LEC-06] Le Canut, J. M., Abouatallah, R. M., & Harrington, D. A. (2006). Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5), A857-A864.
- [LEC-16] Lechartier, Iodie. *Contribution au prognostic de pile à combustible PEMFC basé sur modèle semi-analytique*. 2016. Thèse de doctorat. Besançon.
- [LEE-07] Lee, S. Y., Cho, E., Lee, J. H., Kim, H. J., Lim, T. H., Oh, I. H., & Won, J. (2007). Effects of purging on the degradation of PEMFCs operating with repetitive on/off cycles. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2), B194-B200.
- [LI-08] Li, H., Lee, K., & Zhang, J. (2008). Electrocatalytic H₂ oxidation reaction. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (pp. 135-164). Springer London.
- [LI-15] Li, Y., Moriyama, K., Gu, W., Arisetty, S., & Wang, C. Y. (2015). A one-dimensional Pt degradation model for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(8), F834-F842.

Références Bibliographiques

- [LI-17] Li, Y., & Wang, C. Y. (2017). Modeling of Transient Platinum Degradation in a Low Pt-Loading PEFC under Current Cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), F171-F179.
- [LIM-14] Lim, C., Ghassemzadeh, L., Van Hove, F., Lauritzen, M., Kolodziej, J., Wang, G. G., Holdcroft, S. & Kjeang, E. (2014). Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 257, 102-110.
- [LIN-12] Linse, N., Scherer, G. G., Wokaun, A., & Gubler, L. (2012). Quantitative analysis of carbon corrosion during fuel cell start-up and shut-down by anode purging. *Journal of power sources*, 219, 240-248.
- [LIU-06(1)] Liu, D., & Case, S. (2006). Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *Journal of Power Sources*, 162(1), 521-531.
- [LIU-06(2)] Liu, Dan. *Durability study of proton exchange membrane fuel cells via experimental investigations and mathematical modeling*. 2006. Thèse de doctorat. Virginia Tech.
- [LU-07] Lu, L., Ouyang, M., Huang, H., Pei, P., & Yang, F. (2007). A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles. *Journal of power sources*, 164(1), 306-314.
- [MAR-12] Maranzana, G., Mainka, J., Lottin, O., Dillet, J., Lamibrac, A., Thomas, A., & Didierjean, S. (2012). A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve. *Electrochimica Acta*, 83, 13-27.
- [MEN-12] Mench, M. M., Kumbur, E. C., & Veziroglu, T. N. (Eds.). (2011). *Polymer electrolyte fuel cell degradation*. Academic Press.
- [MIT-07] Mittal, V. O., Kunz, H. R., & Fenton, J. M. (2007). Membrane degradation mechanisms in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7), B652-B656.
- [MOR-13] Morin, Benoît. *Hybridation d'une pile à combustible par des supercondensateurs: vers une solution passive et directe*. 2013. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Références Bibliographiques

- [MOR-14] Morin, B., Van Laethem, D., Turpin, C., Rallières, O., Astier, S., Jaafar, A., Verdu, O., Plantevin, M., & Chaudron, V. (2014). Direct hybridization fuel cell–ultracapacitors. *Fuel Cells*, 14(3), 500-507.
- [NEW-81] Newman, J. C. (1981). A crack-closure model for predicting fatigue crack growth under aircraft spectrum loading. In *Methods and models for predicting fatigue crack growth under random loading*. ASTM International.
- [NIR-16] Niroumand, A. M., Homayouni, H., DeVaal, J., Golnaraghi, F., & Kjeang, E. (2016). In-situ diagnostic tools for hydrogen transfer leak characterization in PEM fuel cell stacks part II: Operational applications. *Journal of Power Sources*, 322, 147-154.
- [PAR-15] Park, J., Oh, H., Ha, T., Lee, Y. I., & Min, K. (2015). A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: durability and degradation. *Applied Energy*, 155, 866-880.
- [PAR-92] Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A. J., & Martin, C. R. (1992). Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion® interface—a microelectrode investigation. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(9), 2530-2537
- [PAU-12] Pauchet, J., Prat, M., Schott, P., & Kuttanikkad, S. P. (2012). Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer: Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling. *international journal of hydrogen energy*, 37(2), 1628-1641.
- [PEI-08] Pei, P., Chang, Q., & Tang, T. (2008). A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(14), 3829-3836.
- [PER-12] M. L. Perry, R. Balliet, and R. M. Darling, "Experimental Diagnostics and Durability Testing Protocols", in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench, E. C. Kumbur, and T. N. Veziroglu, Editors, p. 335, Elsevier, Boston (2012).
- [PHL-09] Phlippoteau, Vincent. *Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible*. 2009. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [PRA-08] Prasanna, M., Cho, E. A., Lim, T. H., & Oh, I. H. (2008). Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53(16), 5434-5441.

Références Bibliographiques

- [RAL-11] Rallières, Olivier. *Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM*. 2011. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [RED-14] Redmond, E. L., Setzler, B. P., Alamgir, F. M., & Fuller, T. F. (2014). Elucidating the oxide growth mechanism on platinum at the cathode in PEM fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(11), 5301-5311.
- [RIG-14] Rigo-Mariani, Rémy. *Méthodes de conception intégrée" dimensionnement-gestion" par optimisation d'un micro-réseau avec stockage*. 2014. Thèse de doctorat. École Doctorale Génie Électrique, Électronique et Télécommunications: du système au nanosystème (Toulouse); 154235504.
- [ROB-13] Robin, C., Gerard, M., Franco, A. A., & Schott, P. (2013). Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction. *international journal of hydrogen energy*, 38(11), 4675-4688.
- [ROB-16] Robin, C., Gerard, M., Quinaud, M., d'Arbigny, J., & Bultel, Y. (2016). Proton exchange membrane fuel cell model for aging predictions: Simulated equivalent active surface area loss and comparisons with durability tests. *Journal of Power Sources*, 326, 417-427.
- [ROY-07] Roy, S. K., Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2007). Interpretation of low-frequency inductive loops in PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12), B1378-B1388.
- [SCH-04] Schulze, M., Knöri, T., Schneider, A., & Gülzow, E. (2004). Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation. *Journal of Power Sources*, 127(1-2), 222-229.
- [SCH-06] Schulze, M., Wagner, N., Kaz, T., & Friedrich, K. A. (2007). Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(6), 2328-2336.
- [SCH-07(1)] Schneider, I. A., Freunberger, S. A., Kramer, D., Wokaun, A., & Scherer, G. G. (2007). Oscillations in gas channels Part I. The forgotten player in impedance spectroscopy in PEFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(4), B383-B388.
- [SCH-07(2)] Schneider, I. A., Kramer, D., Wokaun, A., & Scherer, G. G. (2007). Oscillations in gas channels Part II. Unraveling the characteristics of the low frequency loop in air-fed PEFC impedance spectra. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8), B770-B782.

Références Bibliographiques

- [SCH-08(1)] Schmittinger, W., & Vahidi, A. (2008). A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of power sources*, 180(1), 1-14.
- [SCH-08] Schneider, I. A., Bayer, M. H., Wokaun, A., & Scherer, G. G. (2008). Impedance response of the proton exchange membrane in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the electrochemical society*, 155(8), B783-B792.
- [SEL-09] Sellin, R., Grolleau, C., Arrii-Clacens, S., Pronier, S., Clacens, J. M., Coutanceau, C., & Léger, J. M. (2009). Effects of temperature and atmosphere on carbon-supported platinum fuel cell catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(52), 21735-21744.
- [SET-15] Setzler, B. P., & Fuller, T. F. (2015). A physics-based impedance model of proton exchange membrane fuel cells exhibiting low-frequency inductive loops. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6), F519-F530.
- [SHA-09] Shah, A. A., Ralph, T. R., & Walsh, F. C. (2009). Modeling and simulation of the degradation of perfluorinated ion-exchange membranes in PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(4), B465-B484.
- [SON-08] Song, Chaojie, and Jiujun Zhang. "Electrocatalytic oxygen reduction reaction." *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications 1* (2008): 92.
- [SUB-12] Subramanian, N. P., Greszler, T. A., Zhang, J., Gu, W., & Makharia, R. (2012). Pt-oxide coverage-dependent oxygen reduction reaction (ORR) kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5), B531-B540.
- [SUG-09] Sugawara, S., Maruyama, T., Nagahara, Y., Kocha, S. S., Shinohra, K., Tsujita, K., Mitsuhima, S. & Ota, K. I. (2009). Performance decay of proton-exchange membrane fuel cells under open circuit conditions induced by membrane decomposition. *Journal of Power Sources*, 187(2), 324-331.
- [TAN-04] Taniguchi, A., Akita, T., Yasuda, K., & Miyazaki, Y. (2004). Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 130(1-2), 42-49.
- [TAN-07] Tan, J., Chao, Y. J., Li, X., & Van Zee, J. W. (2007). Degradation of silicone rubber under compression in a simulated PEM fuel cell environment. *Journal of Power sources*, 172(2), 782-789.

Références Bibliographiques

- [THO-07] Thounthong, P., & Sethakul, P. (2007, April). Analysis of a fuel starvation phenomenon of a PEM fuel cell. In *Power Conversion Conference-Nagoya, 2007. PCC'07* (pp. 731-738). IEEE.
- [TIA-08] Tian, G., Wasterlain, S., Endichi, I., Candusso, D., Harel, F., François, X., Péra, M-C., Hissel D., Kauffmann, J. M. (2008). Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks. *Journal of Power Sources*, 182(2), 449-461.
- [URI-02] Uribe, F. A., & Zawodzinski Jr, T. A. (2002). A study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages. Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage conditioning. *Electrochimica Acta*, 47(22-23), 3799-3806.
- [WAG-04] Wagner, N., & Gülzow, E. (2004). Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 127(1-2), 341-347.
- [WAN-14] Wang, F., Yang, D., Li, B., Zhang, H., Hao, C., Chang, F., & Ma, J. (2014). Investigation of the recoverable degradation of PEM fuel cell operated under drive cycle and different humidities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(26), 14441-14447.
- [WAS-10] WASTERLAIN, Sébastien. *Approches expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de Piles à Combustible de Type PEM*. 2010. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.
- [WON-14] Wong, K. H., & Kjeang, E. (2014). Macroscopic in-situ modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9), F823-F832.
- [YAS-05] Yasuda, K., Taniguchi, A., Akita, T., Ioroi, T., & Siroma, Z. (2006). Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(6), 746-752.
- [YOU-13] Young, A. P., Colbow, V., Harvey, D., Rogers, E., & Wessel, S. (2013). A Semi-Empirical Two Step Carbon Corrosion Reaction Model in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4), F381-F388.
- [YU-04] Yu, P. T., Kocha, S., Paine, L., Gu, W., & Wagner, F. T. (2004). The effects of air purge on the degradation of PEM fuel cells during startup and shutdown procedures. In *AIChE 2004 Annual Meeting, New Orleans, LA, April* (pp. 25-29).

Références Bibliographiques

- [ZEI-11] Zeidan, Marwan. *Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration*. 2011. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [ZEI-11(2)] Zeidan, M., Turpin, C., Cantin, F., & Astier, S. (2011). Steady state macroscopic model of the influence of water on the performances of a micro air-breathing fuel cell. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 54(2).
- [ZHA-06] Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Zhang, J., & Wang, H. (2006). PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 C to 120 C. *Journal of power sources*, 163(1), 532-537.
- [ZHA-08] Zhang, J. (Ed.). (2008). *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
- [ZHA-12(1)] Zhang, J., Litteer, B. A., Coms, F. D., & Makharia, R. (2012). Recoverable performance loss due to membrane chemical degradation in PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(7), F287-F293.
- [ZHA-12(2)] Zhang, X. (2012). *Prognostic and health-management oriented fuel cell modeling and on-line supervisory system development* (Doctoral dissertation, Clemson University).
- [ZHA-13] Zhang, H., Haas, H., Hu, J., Kundu, S., Davis, M., & Chuy, C. (2013). The impact of potential cycling on PEMFC durability. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8), F840-F847.
- [ZHA-15] Zhang, X., Guo, L., & Liu, H. (2015). Recovery mechanisms in proton exchange membrane fuel cells after accelerated stress tests. *Journal of Power Sources*, 296, 327-334.
- [ZHA-17] Zhang, X., Yang, D., Luo, M., & Dong, Z. (2017). Load profile based empirical model for the lifetime prediction of an automotive PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11868-11878.
- [ZIH-16] Zihrul, P., Hartung, I., Kirsch, S., Huebner, G., Hasché, F., & Gasteiger, H. A. (2016). Voltage cycling induced losses in electrochemically active surface area and in H₂/air-performance of PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6), F492-F498.