



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Agence Nationale de la Recherche
ANR

ASTRID



UNIVERSITE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE : SIMPPE

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : Mécanique et Énergétique

Par

Saïd AIT HAMMOU TALEB

*Ingénieur de l'École Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de
Nancy*

Couplage d'une pile à combustible avec des supercapacités pour étudier les gains en termes de rendement et de durée de vie

Soutenue publiquement le 31/01/2019 devant un jury composé de :

- Rapporteurs : Lionel Flandin, Professeur, Université Savoie-Mont Blanc, LEPMI
Bruno Auvity, Professeur, Université de Nantes, LTeN
- Examinatrices : Marie-Cécile Péra, Professeur, Université Bourgogne Franche-Comté, FC-Lab
Julia Mainka, Maître de Conférences, Université de Lorraine, LEMTA
- Encadrants : Olivier Lottin, Professeur, Université de Lorraine, LEMTA
Jérôme Dillet, Ingénieur de Recherche, CNRS, LEMTA
- Invités : Mathieu Bervas, Docteur Ingénieur, DGA, correspondant DGA/ANR
Olivier Crosnier, Maître de Conférences, Université de Nantes, IMN





Remerciements

Ce mémoire vient conclure trois formidables années qui auront, j'en suis sûr, un impact considérable sur la suite de ma vie. Par respect, et surtout par devoir, je me dois de remercier l'ensemble des personnes qui ont participé à la réussite de ce projet tant sur le plan professionnel que personnel.

Je tiens dans un premier temps à remercier les personnes qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mes travaux : Lionel FLANDIN, Bruno AUVITY, Marie-Cécile PERA, Mathieu BERVAS et Olivier CROSNIER. Merci pour vos différentes remarques et conseils que vous m'avez apportés durant nos échanges.

Merci à mes encadrants. Je ne vous remercierai jamais assez pour la confiance et le soutien que vous m'avez accordé durant ces trois années. Donc un grand merci à Olivier LOTTIN, Jérôme DILLET et Julia MAINKA sans qui cette thèse n'aurait jamais pu réussir. Merci pour votre patience, votre savoir, votre rigueur, pour toutes vos belles et grandes qualités humaines qui font de vous des personnes remarquables. Merci aussi à Gaël MARANZANA qui était à l'origine de ce projet. Je tenais à le remercier pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux, ses conseils mais aussi pour sa bonne humeur.

Je tiens également à remercier les autres membres de l'équipe pile pour les efforts qu'ils engagent quotidiennement afin de permettre aux doctorants/stagiaires de travailler dans les meilleures conditions. Merci donc à : Sophie DIDIERJEAN, Jean-Christophe PERRIN, Assma EL KADDOURI, Feina XU, Heathciff DEMAIE et Kevin MOZET. Ne changez rien !

Merci à Alain CHENU et Franck MANSUY de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions de sécurité mais aussi pour tous ces moments partagés ensemble, ce qui m'a beaucoup apporté humainement parlant.

Merci à l'équipe électronique composée de Simon BECKER, Jamel OUHAJOU, Mathieu WEBER et Hadrien CHAYNES. Merci pour tous les bons moments passés autour d'un thé/café et pour avoir toléré mon niveau au babyfoot.

Merci aux secrétaires qui font un travail formidable sans lesquelles la recherche n'avancerait pas. Merci pour l'accueil et l'accompagnement durant ces trois belles années. Merci particulièrement à « tata » Fatiha BOUMENDJEL de s'être occupé de moi comme un fils...même si j'étais un sale gosse. Merci aussi à Edith LANG et Irène LEONARD, j'espère que vous vous la « coulez douce » en ce moment, vous l'avez bien mérité ! Enfin merci à Céline MORVILLE, Valérie REICHHART, Dalida SIMONIGH et Rachida EL OUARDANI, vous êtes des femmes extraordinaires et le soutien que vous apportez aux doctorants est inestimable.

Un grand merci à Ludovic BUHLER, toujours dispo, toujours souriant et toujours des m&m's.

Mes remerciements vont également à Chrstian MOYNE, Denis MAILLET, Yves JANNOT, Fatmir ASLLANAJ, Alexandre LABERGUE, Stéphane ANDRE, Julien BOISSE, Vincent

SCHICK, Chérif NOUAR, Pascal BOULET, Michel FEIDT et les autres personnes que j'ai pu oublier, pour les moments de partage et d'échanges que j'ai eu avec eux durant ma thèse. Je suis persuadé que vos conseils, vos idées et autres pensées m'aideront

Une spéciale à mes collègues avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments et sans qui ces trois années auraient été longues. Les anciens : Mathilde BLAISE, Mohamed TAHAR MABROUK, merci pour vos précieux conseils et l'accueil que vous m'avez accordé. Je suis persuadé que vous ferez d'excellents parents. Les jeunes : Mylène ROBERT, Julian David PARRA RESTREPO et Milad BAHRAMI, je suis persuadé que vous ferez une excellente thèse car vous êtes très bons (surtout toi Mylène parce que tu es très très très sérieuse).

Merci à tous mes autres ami(e)s/collègues doctorant(e)s qui m'ont également accompagné durant ces belles années. Merci pour ces très bons moments au RU, resto, pause-café et j'en passe. Les nominés sont : Thomas LOUSSOUARN, Ahmad ADUM, Mathilde CAZOT, Thomas VARE, Thomas GAUMONT, Miloud Achour HADJ sans oublier Guisppe SANDHI. Vous êtes tous extraordinaires, restez les mêmes.

Remerciement également aux autres doctorants avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à parler de tout et de rien ET qui participent au rayonnement du LEMTA : Mehdi STITI, Naïma GAUDEL, Morgane SENS, Axel KLEIN, Maxime VERDIER.

Un big up aux vétérans Waseem AL HADAD et Sofiane ABBOU pour tous ces sacrés moments de folie passés ensemble : les déjeuners du vendredi, les nuits de Ramadan et j'en passe. Que Dieu vous bénisse, je Le remercie chaque jour de vous m'avoir mis sur mon chemin et j'espère vous retrouver incha allah.

Un clin d'œil également à Rémy SELLIN pour ses conseils, les moments de fou rire et pour m'avoir appris à faire proprement de la bibliographie.

Je tiens particulièrement à remercier Abdelhamid KHEIRI et Anne TANIÈRE pour m'avoir transmis leur passion pour la recherche et de m'avoir incité à poursuivre mes études avec cette thèse.

Merci à tous mes enseignants. Votre abnégation, l'amour et la rigueur du travail que vous mettez en oeuvre m'inspirent à me surpasser dans mon futur métier d'enseignant. Une pensée particulière à Valérie WAEHTER qui a cru en moi et m'a poussé à poursuivre mes études.

Merci à la fine équipe de Bosment : Jaouad (avec qui j'ai saigné les PES, les GTA et les Fifa ; avec qui j'ai passé ma vie.), Younce (je m'excuse d'avoir toujours laissé la jambe trainée au foot mais tu le méritais) et Mohamed (la patte gauche, même si t'es un DZ on t'aime). Vous êtes des shmeyte mais je vous kiff.

Merci à ma deuxième famille, aka Al Ishane Brotherhood. Vous avoir à mes côtés depuis ma vie nancéienne est l'une des plus belles choses qui me soit arrivée. Merci pour tous ces beaux

moments de l'Iftar aux soirées du vendredi. Les accusés sont : Moustapha A (Best colocataire ever), Anass, Marouane, Naïm B, Naïm O, Hassan, Issa, Mohamed, Mohsine, Mouaad, Moustapha T, Tarek, Tariq, Yasser, Amadou.

On ne choisit pas sa famille mais je pense avoir tiré le gros lot avec mes 7 chiffres. Je n'ai pas de mots pour décrire l'amour que je vous porte mais sans vous je ne y serais jamais arrivé. Merci à ceux que je considère comme des grands frères : Adrien, Nordine et Faycal. Vous m'avez aimé, traité, accompagné comme un petit frère. Merci à mes belles sœurs qui m'ont toujours chéri comme leur petit frère. De gros bisous à mes neveux et nièces qui n'ont plus d'excuses car si « j'ai réussi », ils/elles peuvent faire plus grand.

Un grannnnnnnnnn...nd merci à ma femme qui sublime ma vie depuis que j'ai croisé son regard (et que j'ai forcé à m'épouser accessoirement). Cependant cette histoire ne fait que commencer, il va falloir me supporter jusqu'à la mort et plus incha allah.

Et comme on termine toujours par le meilleur, je remercie les deux personnes qui ont fait de moi quelqu'un d'épanoui et d'heureux. A ma mère, paix sur elle, qui a sacrifié sa vie pour élever ses enfants. A mon père pour avoir fait de nous des hommes bienfaisants. Une vie entière ne me suffira pas pour bâtir quelque chose de semblable à ce que vous avez construit.

Je remercie Dieu qui m'a accordé Ses bienfaits en m'entourant de personnes qui m'ont toujours voulu du bien. Puisse-t-Il les bénir pour l'amour, l'attention et les efforts qu'ils ont consentis à mon égard, musulman(e) ou non, croyant(e) ou non.



Table des matières

Introduction	13
Chapitre I: Les piles à combustible	15
1. Principes des piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)	15
1.1. Tension de cellule	17
1.2. Performances.....	20
1.3. Mécanismes.....	22
1.4. Cinétique	24
2. Architecture et mécanismes de dégradation des PEMFC.....	27
2.1. Membrane	28
2.2. Électrodes.....	32
2.3. GDL	39
2.4. Plaques distributrices	40
3. Assemblage de plusieurs cellules : Stack	42
3.1. De la mono-cellule vers le stack	42
3.2. Uniformité des tensions de cellules	44
3.3. Influence des conditions de fonctionnement.....	45
3.4. Durée de vie et vieillissement des stacks	48
4. Les applications technologiques	51
4.1. Domaine d'application.....	52
4.2. Limites au déploiement des systèmes PEMFC dans la société.....	56
4.3. Hybridation des PEMFC.....	59
5. Hybridation des PAC avec des supercapacités.....	61
5.1. Technologie des supercapacités	61
5.2. Caractérisation des SC	66
5.3. Hybridation PAC-SC	70
6. Conclusion du chapitre	74
Chapitre II: Impact de l'hybridation directe sur les performances d'une PEMFC	77
1. Outils de diagnostic	78
1.1. Voltampérométrie cyclique.....	78

1.2. Courant de perméation	80
1.3. Spectroscopie d'impédance	81
2. Bancs expérimentaux.....	84
2.1. Mono-cellule de 20 cm ²	84
2.2. Assemblage Membrane-Électrodes et GDL	86
2.3. Conditionnement des AME.....	87
2.4. Profils de courant étudiés	88
2.5. Caractérisation des supercapacités.....	90
3. Influence des conditions d'alimentation : cas du profil DGA	96
4. Tests expérimentaux effectués sur le profil créneaux	98
4.1. Fonctionnement en open anode.....	98
4.2. Fonctionnement en dead-end	100
4.3. Comparaison entre un fonctionnement en open anode et un fonctionnement en dead-end.....	102
5. Problématiques de l'hybridation directe.....	104
5.1. Influence des caractéristiques des surcapacités sur leurs performances	104
5.2. Hybridations avec les différentes supercapacités planes de l'IMN	105
6. Comparaison des hybridations entre une supercapacité plane et des supercapacités du commerce.....	109
6.1. Hybridation en condition standard	109
6.2. Influence de la stœchiométrie en air	111
7. Conclusion du chapitre	117
Chapitre III: Hybridation directe d'un stack composé de 3 cellules.....	119
1. Conception du stack.....	119
1.1. Architecture électrique.....	119
1.2. Architecture fluidique	120
1.3. Représentativité des résultats	120
2. Réponse en tension des cellules d'un stack durant un échelon de courant.....	121
2.1. Premier montage	122
2.2. Second montage	125
2.3. Confrontation des deux montages.....	129
3. Conclusion du chapitre	134
Chapitre IV: Étude du vieillissement de piles à combustible par cyclage en courant... 137	

1. Durée de vie et vieillissement accéléré des PAC à membrane échangeuse de proton ...	138
1.1. Condition de fonctionnement et dégradations associées	138
1.2. Les protocoles AST.....	142
2. Nos protocoles de vieillissement accéléré	153
2.1. Profils de courant	153
2.2. Modes d'alimentation	154
2.3. Synthèse des vieillissements réalisés	156
3. Étude de vieillissement d'une mono-cellule PEMFC.....	157
3.1. Quantification du vieillissement et durée des expériences	157
3.2. Influence d'un manque d'oxygène à la cathode.....	157
3.3. Influence d'un déficit en hydrogène	161
3.4. Cas idéal.....	164
3.5. Évolution des courants et potentiels locaux pendant un échelon de courant.....	167
4. Influence de l'hybridation sur la durabilité de la PEMFC.....	169
4.1. Performance de la PEMFC avec le 1er profil de courant	169
4.2. Performance de la PEMFC hybridée avec le 2ème profil de courant.....	171
4.3. Influence des conditions d'alimentations en hybridation	173
5. Conclusion du chapitre	175
Conclusion générale	177
Références	181

Introduction

Le réchauffement climatique impose de nous interroger sur la pertinence de nos modes de production et de consommation d'énergie : la croissance des émissions de gaz à effet de serre induit des risques importants pour la santé de la planète. L'utilisation des ressources fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz est problématique et à réduire, principalement pour 3 raisons :

- La combustion de ces ressources est polluante.
- Elles produisent d'importantes quantités de CO₂.
- Leur quantité est par définition limitée.

Comme alternatives, on peut citer les centrales hydrauliques, les éoliennes ou le photovoltaïque pour produire de l'électricité. La géothermie, la biomasse et le solaire thermique apportent des solutions pour le chauffage. Enfin, la pile à combustible peut devenir une excellente solution pour les véhicules, voire pour l'alimentation électrique stationnaire.

Les piles à combustible (**PAC**) sont des convertisseurs électrochimiques. Elles convertissent l'énergie chimique en une énergie électrique directement disponible grâce à une réaction d'oxydoréduction. Dans notre cas, nous nous intéressons aux piles à membrane protonique plus communément appelées **PEMFC** (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Ce type de pile domine le marché puisqu'elles conviennent à de nombreuses applications portables et stationnaires. Balayant des gammes de puissance de quelques mW à quelques kW, elles possèdent de bonnes performances et offrent des conditions de fonctionnement moins contraignantes que les autres familles de PAC. Elles sont pressenties pour remplacer les moteurs thermiques dans le domaine des transports. Bien que l'hydrogène ne soit pas une énergie primaire, il pourrait s'imposer en tant qu'alternative aux combustibles d'origines fossiles, à conditions qu'il soit produit sans impact environnemental. Son utilisation en tant que vecteur d'énergie est donc susceptible d'ouvrir de larges perspectives. La pile à combustible à membrane polymère se situerait donc à la base de ces techniques d'avenir.

Bien que la faisabilité des PAC ne soit plus à prouver, leur développement est freiné par leur coût et leur durée de vie. Malgré un principe de fonctionnement relativement simple, les PEMFC restent des systèmes complexes, constitués de plusieurs matériaux assurant chacun une fonction spécifique. Ces matériaux, souvent coûteux, peuvent être sévèrement endommagés sous certaines conditions de fonctionnement. Améliorer le coût et la durée de vie demeure ainsi les principaux axes de développement de ces systèmes, tout en gardant bien entendu un coût raisonnable.

Si l'on s'intéresse aux PAC pour des utilisations stationnaires, des durées de vie supérieures à 10 000 h peuvent être atteintes [1]. Par contre, celles-ci se réduisent significativement pour des applications de type transport soumises à de fréquents arrêts et démarrages ainsi que d'importantes variations de puissance : dans ce cas, 5000 heures de fonctionnement semblent constituer une limite difficile à dépasser. En régime instationnaire, les fluctuations de puissance engendrent des variations de courants et de potentiels locaux au sein des piles à combustibles, ce qui dégrade ces composants accélérant ainsi leur vieillissement [2] [3, 4]. Par exemple, les régimes instationnaires génèrent des variations de potentiel favorisant l'agglomération des particules de platine [5].

De manière générale, l'objectif de cette thèse est de mettre en avant les atouts potentiels de l'hybridation directe d'une PEMFC et d'une supercapacité (**SC**). On parle ici d'hybridation directe car il s'agit d'une structure parallèle, avec comme source d'énergie principale une pile à combustible assistée d'un moyen de stockage, la supercapacité.

L'une des finalités de cette thèse consiste à déterminer les avantages que peut offrir l'hybridation en termes de simplification du système par rapport aux solutions existantes actuellement dans les domaines du transport :

- Identifier les composants ou sous-systèmes qui limitent la dynamique de la pile à combustible et comprendre les mécanismes mis en jeu.
- Étudier les solutions que peut offrir l'association des SC à la PAC.

Le second objectif de cette thèse est d'étudier dans quelle mesure l'hybridation directe permet d'obtenir une meilleure compacité du système. L'ajout de supercapacités, en tant que source secondaire, permet d'obtenir une densité de puissance plus élevée et ainsi d'adapter le système PEMFC à des applications instationnaires.

Un autre intérêt tout aussi important est d'étudier la possibilité de concevoir des systèmes fiables en limitant le vieillissement des piles. L'hybridation est susceptible d'apporter une amélioration de la durée de vie de la pile à combustible puisque les supercapacités limitent les transitoires de puissance auxquels elle sera soumise et devrait faciliter la gestion des démarrages/arrêts.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans la continuité du projet ANR SUPERCAPAC qui réunit le LEMTA et l'Institut des Matériaux de Nantes (**IMN**) (via la Fédération Jacques Villiermaux). Ce projet porte sur l'étude de l'hybridation directe d'une pile à combustible à membrane polymère avec des surcapacités du commerce et des SC planes, conçues et réalisées à l'IMN. L'ensemble des travaux réalisés durant ces trois années ont été financés par la DGA et l'ANR à travers le programme ASTRID. Ces travaux ont ainsi permis de tester les supercapacités planes élaborées par l'IMN. L'objectif est de concevoir des SC planes performantes pour réaliser une hybridation directe avec des PEMFC. Le choix des matériaux (électrolyte aqueux et électrodes en carbone) permet d'avoir un accord entre les conditions de fonctionnement d'une cellule PAC (température de fonctionnement à 60°C et une tension moyenne de 0,75 V) et les conditions limites de fonctionnement de ces supercapacités (température inférieure à 100°C et tension inférieure à 1 V). L'intérêt est de pouvoir produire des supercapacités planes performantes à bas coût.

Les différents travaux de thèse seront présentés à travers 4 chapitres. Le premier chapitre traite essentiellement du principe de fonctionnement et de la technologie des piles à combustibles. Les limites de ces systèmes nous permettront d'introduire la notion d'hybridation et l'intérêt d'associer PEMFC et SC. Le chapitre 2 est une synthèse de différentes expériences réalisées avec un système hybride mono-cellule (pile composée d'une seule cellule à l'inverse d'un stack qui en est composé de plusieurs). L'hétérogénéité des conditions de fonctionnement des stacks a également été abordée dans le chapitre 3. Nous présentons l'intérêt d'hybrider directement chaque cellule d'un stack. Enfin, le chapitre 4 est consacré au vieillissement des piles à combustible. Nous y étudierons l'influence du mode d'alimentation en gaz sur les performances d'une pile (ou mono-cellule) avec et sans association d'une SC.

Chapitre I: Les piles à combustible

L'objectif de ce chapitre est de présenter la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de proton et l'intérêt de les hybrider directement avec des supercondensateurs. Les PEMFC sont des générateurs électrochimiques pouvant convenir pour différentes applications : automobiles, portables et stationnaires. Elles présentent de nombreux avantages : large gamme de puissance, pas d'émission de dioxyde de carbone (CO_2), si le carburant est issu d'une filière décarbonnée, et un rendement élevé. Dans ce chapitre nous faisons la description de l'assemblage d'une PEMFC et de son principe de fonctionnement. La discussion des avantages et des inconvénients de ces systèmes permet d'introduire la notion d'hybridation. Nous nous intéressons ensuite aux supercondensateurs et mettons en avant l'utilité de les associer à une PEMFC. Cela nous permet d'identifier les problématiques associées ainsi que les objectifs de cette thèse.

1. Principes des piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

Avant tout, il faut souligner l'existence de six grandes familles de pile à combustible (Figure I-1 et Figure I-2) :

- Les piles à combustible à membrane échangeuses de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC),
- Les piles à combustible à méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC),
- Les piles à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell - AFC),
- Les piles à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC),
- Les piles à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC) et
- Les piles à combustible à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

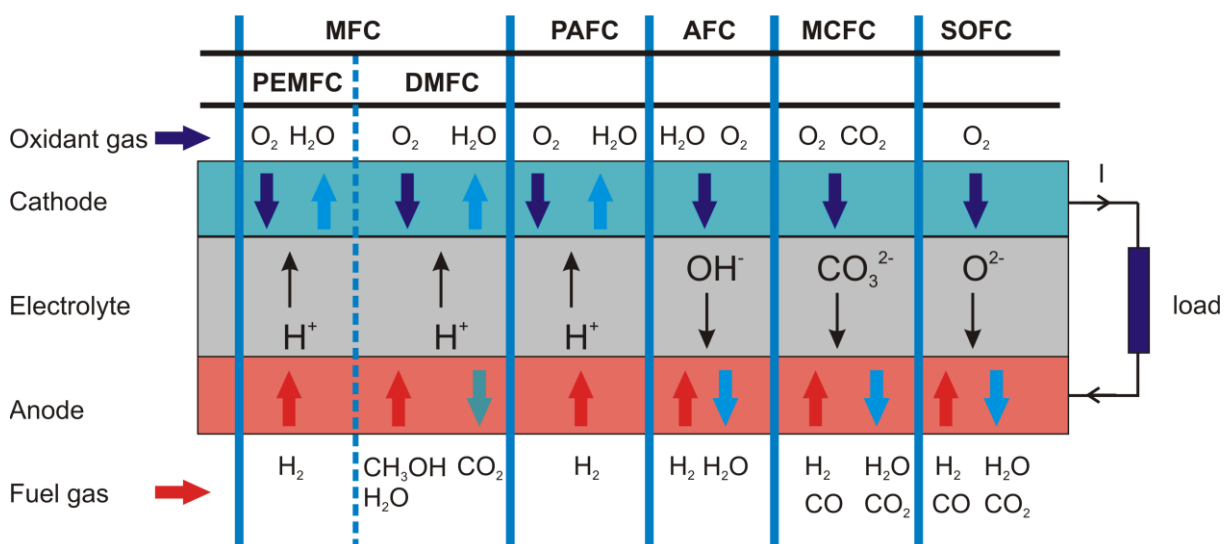


Figure I-1 : Les 6 grandes familles de pile à combustible et leurs différentes caractéristiques.

Ces différentes familles reposent sur des (demi-)réactions électrochimiques différentes pour des rangs de puissance électrique allant du milliwatt jusqu'aux mégawatts (MW). Selon le besoin, la température de fonctionnement et les matériaux qui les composent, peuvent varier. Ceci

permet de classer ces six familles à travers deux catégories : Les PAC fonctionnant à haute température et les PAC fonctionnant à faible ou moyenne température.

Famille	Electrolyte	Catalyseur	Charge	T (°C)	η	P (W)
PEMFC	Polymère solide	Métaux nobles	H ⁺	50-100	35-45	5 – 250 kW
DMFC	Polymère solide	Métaux nobles	H ⁺	20-90	50	mW – 1 kW
AFC	KOH	Métaux nobles/non nobles	OH ⁻	60-120	35-55	< 5 kW
PAFC	Acide phosphorique	Métaux nobles	H ⁺	220	40	20 - 200 kW
MCFC	Sel de lithium ou de Potassium	Métaux non nobles	CO ₃ ²⁻	650	>50	200 kW-MW
SOFC	Oxide solide	Métaux non nobles	O ²⁻	1000	>50	2 kW - MW

Figure I-2 : Synthèse des 6 grandes familles de pile à combustible.

Avec des températures comprises entre 650 et 1000 °C, les MCFC et les SOFC se retrouvent dans la catégorie des PAC à haute température. Avec des rendements et des puissances élevés, elles sont principalement utilisées en tant que stations de productions d'électricités délocalisées pour des résidences ou des bâtiments plus importants. Leurs températures élevées permettent de valoriser la chaleur à travers un système de cogénération. On peut ainsi les utiliser pour des systèmes CHP (Combined Heat and Power) ou pour reformer un carburant (pour produire de l'hydrogène à partir de gaz naturel, par exemple).

Dans des gammes de températures plus basses, les PEMFC et AFC sont utilisées pour des applications portables. Cependant, les AFC nécessitent l'utilisation d'oxygène pur. En effet, elles sont sensibles au dioxyde de carbone présent dans l'air ce qui réduit leur durée de vie. Les PEMFC présentent alors une gamme d'application plus diverse.

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons sont notamment pressenties pour remplacer les moteurs thermiques dans le domaine des transports puisqu'elles offrent une autonomie supérieure à celle des batteries. Le développement des PEMFC est actuellement freiné par leur coût et leur durée de vie. Malgré un principe de fonctionnement relativement simple, les PEMFC sont des systèmes complexes constitués de plusieurs matériaux assurant chacun une fonction spécifique : un électrolyte, des électrodes, des couches poreuses et des plaques distributrices. Ces matériaux, parfois coûteux, peuvent être sévèrement endommagés sous certaines conditions de fonctionnement.

Pour produire de l'électricité, les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (Figure I-3) consomment de l'hydrogène et de l'oxygène (présent dans l'air ambiant, composée à 21 % d'O₂). Le cœur de la pile est constitué d'une membrane jouant le rôle d'électrolyte, et de deux électrodes déposées de chaque côté de la membrane. Cet ensemble est communément appelé Assemblage Membrane Electrodes (AME).

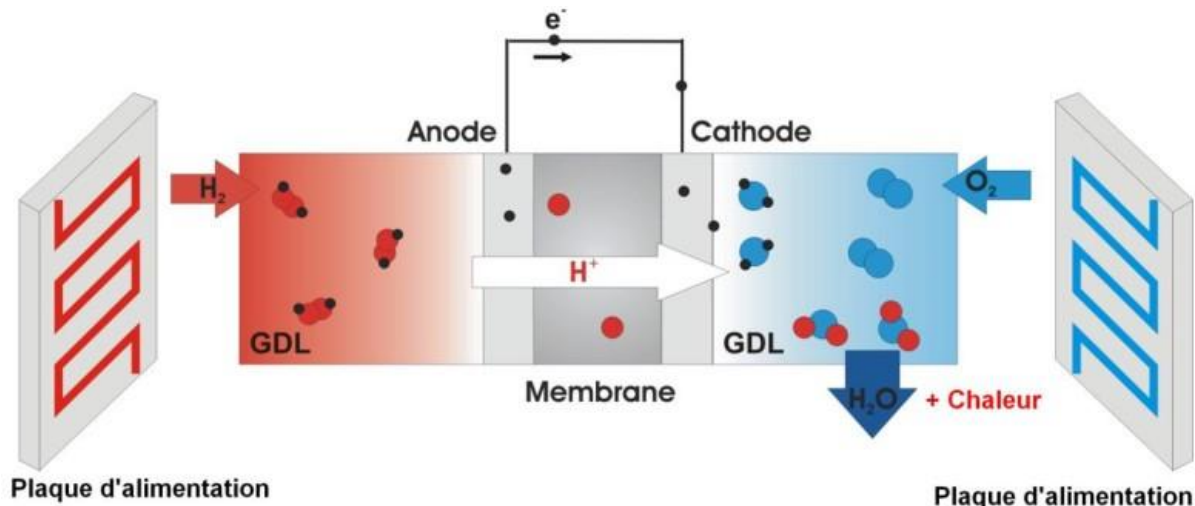
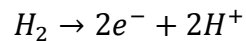


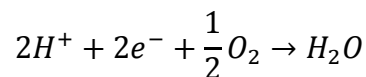
Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une PEMFC.

L'hydrogène et l'oxygène sont introduits à l'anode et à la cathode, respectivement. A l'anode, l'hydrogène s'oxyde séparant les électrons des protons. Les électrons sont dirigés vers un circuit extérieur produisant un courant électrique alors que les protons traversent la membrane :



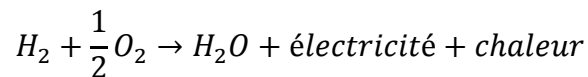
Équation 1

A la cathode, l'oxygène est réduit avec les électrons et les protons provenant du circuit extérieur et de la membrane :



Équation 2

La réaction globale entre l'hydrogène et l'oxygène est à l'origine de la formation d'eau et s'accompagne d'une production d'électricité et de chaleur (la réaction est exothermique). Le bilan global est donc :



Équation 3

Sur la Figure I-3, on remarquera la présence de diffuseurs poreux (ou Gas Diffusion Layer, **GDL**) de chaque côté de l'assemblage membrane électrodes. Leur rôle est d'uniformiser la concentration en réactifs sur la surface des électrodes et d'évacuer l'eau produite par la réaction. Les plaques distributrices, aussi appelées plaques bipolaires, permettent l'acheminement des réactifs et l'évacuation des produits.

Le rendement électrique d'une PEMFC est de l'ordre de 50%. Le rendement global, électricité et chaleur produite, peut atteindre plus de 75% si on y adjoint un système de cogénération récupérant la chaleur émise. Pour la suite, on appellera stack un empilement d'un nombre variable de modules élémentaires.

1.1. Tension de cellule

Pour déterminer la tension théorique maximale que peut fournir une PEMFC, nous pouvons faire appel aux principes fondamentaux de la thermodynamique. Cela nous permettra d'étudier la transformation de l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique.

L'énergie se conserve, lors de toute transformation. La forme générale du premier principe traduit le fait que les variations d'énergie interne d'un système dU correspondent à la somme

des échanges de chaleur δQ et de travail δW avec son environnement (Équation 4). L'emploi de la forme différentielle particulière, δ , utilisée pour le travail et la chaleur signifie que les variations dépendent du chemin suivi lors de la transformation et donc que ces grandeurs ne sont pas des fonctions d'état comme l'énergie interne, l'entropie ou encore l'enthalpie (la température, la pression et le volume sont des variables d'état qui ne sont définies qu'à l'équilibre).

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Équation 4

En régime permanent, les PAC sont considérées comme des systèmes ouverts qui échangent de la matière et l'énergie avec l'extérieur. Le premier principe peut donc être exprimé en utilisant la fonction enthalpie (H) :

$$dH = \delta Q + \delta W'$$

Équation 5

En ce qui concerne les PEMFC, ce qui nous intéresse est de connaître la quantité maximale d'énergie électrique que l'on peut récupérer à partir de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène (Équation 3). Dans le cas d'une réaction chimique à température et pression constantes, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(T, P_i)$ permet d'avoir accès à la quantité d'énergie maximale pouvant être récupérée sous forme de chaleur et d'électricité. Elle se calcule à partir des enthalpies de formation $\Delta_f H_i(T, P_i)$ des espèces mises en jeu. Dans notre cas, l'Équation 6 nous donne l'enthalpie de réaction avec P_i qui désigne la pression partielle de chaque espèce i :

$$\Delta_r H(T, P_i) = \Delta_f H_{H_2O} - \Delta_f H_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta_f H_{O_2}$$

Équation 6

Pour les espèces H_2 et O_2 , qui sont des corps simples, les enthalpies de formation sont nulles dans les **conditions standards** ($T_0 = 298 \text{ K}$ et $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$). L'enthalpie de réaction est donc égale à l'enthalpie de formation de l'eau et sa valeur dépend de la phase dans laquelle celle-ci se trouve (liquide ou vapeur). Les valeurs d'enthalpies pour l'eau liquide et l'eau sous forme de vapeur sont égales à [6]:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{liq}^0 &= -285,83 \text{ kJ/mol}_{H_2} \\ \Delta_f H_{vap}^0 &= -241,82 \text{ kJ/mol}_{H_2} \end{aligned}$$

L'énergie libérée ne peut pas toujours être totalement transformée en travail utile. En effet, même dans le cas d'une transformation réversible, une partie de l'énergie libérée lors de la réaction va être transformée en travail et l'autre part en chaleur.

La variation de l'enthalpie libre de Gibbs, notée ΔG , donne le travail net exploitable dans des conditions réversibles en fonction de deux fonctions d'état appelées entropie, notée S , et de l'enthalpie de réaction, H , selon l'équation suivante :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta H(T, P_i) - T \Delta S(T, P_i)$$

Équation 7

Ainsi, le travail électrique maximal W_{elec} que le système peut fournir à température et pression constantes, est donné par :

$$W_{elec} = \Delta G(T, P_i)$$

Équation 8

De plus, la capacité d'un système à fournir un travail électrique en déplaçant une charge Q , mesurée en Coulomb (C), face à une différence de potentiel E en volts (V) est donnée par :

$$W_{elec,rev} = EQ$$

Équation 9

Or, si l'on considère que ces charges sont des électrons, Q devient :

$$Q = -nF$$

Équation 10

Où n est le nombre de moles d'électrons transférés et F la constante de Faraday.

D'après l'Équation 8, l'Équation 9 et l'Équation 10, la tension théorique maximale que peut fournir la pile, aussi appelé tension réversible, est alors définie par :

$$E_{th} = -\frac{\Delta G(T, P_i)}{nF}$$

Équation 11

Dans les conditions standards, et pour une production d'eau liquide, on a [7]:

- $\Delta G^0 = -237.1 \text{ kJ/mol}$, qui représente l'enthalpie libre de Gibbs fournie par la réaction totale d'une mole d'hydrogène en conditions standards.
- $n = 2$, le nombre d'électrons transférés par 1 mole d' H_2 .
- $F = 96485 \text{ C/mol}$, la constante de Faraday.

Finalement, la tension théorique maximale que peut fournir la pile se détermine par :

$$E_{th}^0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} = 1,23 \text{ V}$$

Équation 12

La tension E_{th}^0 correspond à une tension de cellule réversible à l'équilibre thermodynamique, obtenue dans les conditions standards. En pratique, le fonctionnement réel des piles à combustible diffère des conditions standards. La tension dépend alors de la température ainsi que de la concentration en réactifs [7]. Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de la concentration en réactif sur la tension réversible d'une pile.

On appelle potentiel chimique, noté μ , la variation d'enthalpie libre à l'équilibre chimique associé à la variation du nombre d'espèce i. D'où l'équation suivante :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

Équation 13

Ici, μ_i^α représente le potentiel chimique d'une espèce i en phase α à une concentration donnée n. L'Équation 13 permet d'exprimer la variation de l'enthalpie libre lorsque la concentration de l'espèce i varie d'une très faible quantité. Il est également possible d'exprimer le potentiel chimique, dans les conditions standards, de la manière suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Équation 14

Ici μ_i^0 correspond au potentiel chimique de l'espèce i dans les conditions standards et a_i à sa concentration.

Ainsi, d'après l'Équation 11, l'Équation 13 et l'Équation 14, la tension théorique maximale d'une pile peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{th}(T, P_i) = E_{th}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Équation 15 – Equation de Nernst

L'équation de Nernst, du nom du physicien et chimiste Walther NERNST [8-10], constitue la base de l'étude thermodynamique des systèmes électrochimiques [11]. En effet, elle permet d'exprimer la tension réversible d'un système électrochimique en fonction de la concentration des réactifs.

Intéressons-nous maintenant à l'influence de la température, en Kelvin, sur la tension réversible d'une cellule PEMFC. Si on considère les gaz comme étant parfaits, l'expression de l'enthalpie libre de Gibbs est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta G^0 - \int_{298}^T \Delta S(T, P^0) dT + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right)$$

Équation 16

Pour des applications de type pile à combustible, avec une température comprise entre -10 et 100°C, la variation d'entropie est négligeable. On peut alors dire que $\Delta S(T, P^0) = \Delta S^0$. D'après l'Équation 15 et l'Équation 16, il est possible d'exprimer la tension de cellule réversible en fonction de la température et de la concentration en réactifs en fonction de la phase de l'eau produite [12] :

$$E_{th}(T, P_i) = 1,184 - 23.10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right)$$

Équation 17

$$E_{th}(T, P_i) = 1,229 - 85.10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H_2} a_{O_2}^{1/2})$$

Équation 18

L'Équation 17 donne l'expression de E_{th} pour une production d'eau sous forme de vapeur tandis que l'expression suivante, l'Équation 18, correspond au cas d'une production d'eau liquide.

Dans la littérature, les tensions réversibles sont notées E tandis que les tensions de cellule en fonctionnements sont notées U. Expérimentalement, la tension à vide de la pile, ou tension réversible en circuit ouvert (ou encore Open Circuit Voltage, OCV) est inférieure à E_{th}^0 , proche de 1 V, à cause de pertes irréversibles telles que les courants internes, la perméation des gaz à travers la membrane, ainsi que les réactions parasites comme l'oxydation du platine et les réactions créant notamment des oxydes de carbone ou du peroxyde d'hydrogène.

C'est pourquoi, il est intéressant de comparer le fonctionnement réel d'une pile à un fonctionnement théorique.

1.2. Performances

On appelle rendement électrique réversible, noté η_{rev} , d'une PEMFC, le rapport entre le travail, sous forme électrique, et la quantité d'énergie pouvant être convertie :

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Équation 19

Dans les conditions standards, avec de la vapeur d'eau non condensée $\eta_{rev}^{vap} = 0,98$. Si on considère que l'eau est liquide, on a $\eta_{rev}^{liq} = 0,87$.

1.2.1. Tension à vide

Dans la suite de cette partie, nous allons expliquer pourquoi le potentiel de la cellule, noté U, est inférieur à la tension de cellule réversible $E_{th}(T, P_i)$ [13].

En fonctionnement en circuit ouvert (0,95 V), les irréversibilités peuvent s'expliquer en 4 points :

- Lorsque de l'hydrogène traverse la membrane de l'anode vers la cathode, cela engendre un mélange des espèces à la cathode et donc une chute du potentiel chimique, par rapport au potentiel thermodynamique du couple H₂/O. Une fois à la cathode, l'hydrogène qui a traversé la membrane, va s'oxyder sur le platine présent à la surface de l'électrode. Les électrons libérés vont ainsi participer à la réduction de l'oxygène [14, 15].
- On peut aussi ajouter le fait que certains électrons arrivent à traverser la membrane générant ainsi des courants internes.
- Les réactions d'oxydation entre le platine et le carbone [15], à la cathode, influent également sur les pertes de tensions en faisant chuter le potentiel de l'électrode.
- A tout cela s'ajoute d'autres réactions, liées aux impuretés présentes dans les réactifs, que nous détaillerons dans la seconde partie de ce chapitre.

1.2.2. Tension en charge

Lorsque la PEMFC fonctionne, on observe une diminution du potentiel de la cellule lorsque le courant augmente.

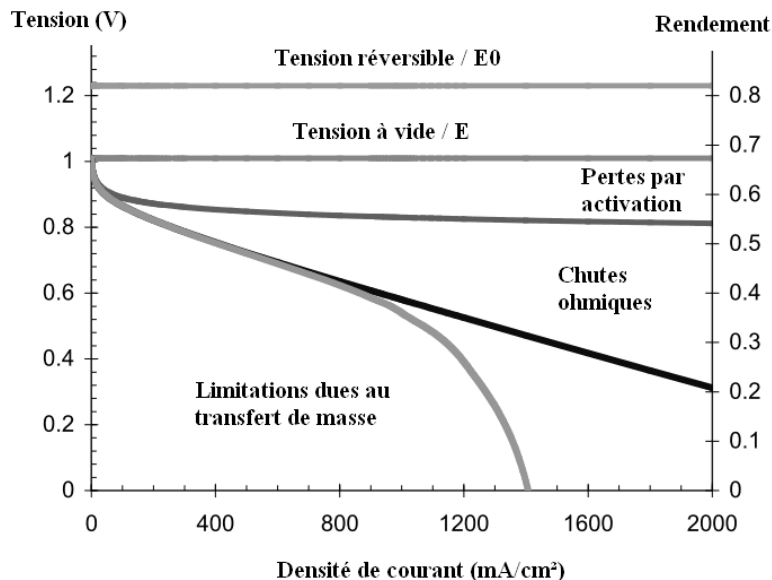


Figure I-4 : Courbe de polarisation d'une pile à combustible PEMFC fonctionnant à 80°C [16].

En général, le courant est normalisé par la surface de l'AME pour pouvoir comparer les cellules de différentes tailles entre elles. On parle alors de densité de courant. On appelle courbe de polarisation d'une PEMFC (Figure I-4), la variation de la tension en fonction de la densité de courant.

En fonctionnement, lorsqu'un courant est produit, les pertes de tension à faibles densités de courant sont principalement attribuées à l'activation des demi-réactions électrochimiques qui se produisent à la surface des couches actives. Ces pertes d'activation correspondent à l'énergie nécessaire pour initier les réactions. La cinétique de la réduction de l'oxygène étant plus lente que l'oxydation de l'hydrogène, elle conduit à des surtensions plus importantes à la cathode. La surtension totale est donnée par :

$$\eta_{act} = \eta_{act,A} + \eta_{act,C}$$

Équation 20

Or les surtensions à la cathode étant négatives, l'Équation 20 est très souvent exprimée tel que :

$$\eta_{act} = \eta_{act,A} - \eta_{act,C}$$

Équation 21

Lorsque le courant augmente, la résistance au transport des charges devient plus importante. Elle est majoritairement attribuée à la conduction protonique dans la membrane et aux résistances électriques des interfaces. Si l'humidité est constante, la surtension qui en résulte obéit ainsi à la loi d'Ohm. On parle alors de chute ohmique telle que :

$$\eta_{ohm} = R \cdot i$$

Équation 22

Enfin à fort courant, des pertes dites de concentration apparaissent. Le transport de matière vers les couches actives devient limitant notamment par la présence d'eau liquide ce qui peut diminuer fortement la diffusion des gaz. L'apport des réactifs n'est plus assez rapide par rapport à la cinétique des réactions. On parle alors de surtensions de concentration, notée η_{conc} .

La tension de cellule correspond alors à la contribution des surtensions décrites précédemment et est donnée par la formule suivante :

$$U = U_{ocv} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc}$$

Équation 23

Cependant, il est courant dans la littérature de voir la tension de cellule donnée par la formule suivante :

$$U = U_{ocv} - \eta_{act} - \eta_{ohm}$$

Équation 24

Sous cette forme, on ne fait aucune distinction entre les surtensions d'activation et les surtensions de concentration car ces dernières apparaissent également dans η_{act} .

Pour être plus méticuleux, il faut exprimer la tension de cellule comme étant la différence de potentiel entre la cathode et l'anode :

$$U = V^C - V^A$$

Équation 25

En prenant en compte les potentiels aux interfaces, l'Équation 24 s'écrit :

$$U = V_{m\acute{e}tal}^C - V_{\text{Electrolyte}}^C - (V_{m\acute{e}tal}^A - V_{\text{Electrolyte}}^A)$$

Équation 26

On a alors :

$$U = V_m^c - V_m^A$$

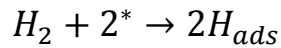
Équation 27

1.3. Mécanismes

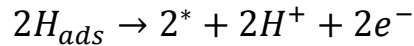
Les piles à combustible sont des convertisseurs électrochimiques s'appuyant sur la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène et de l'oxygène. Les mécanismes réactionnels, qui s'effectuent en plusieurs étapes, sont plus complexes que ne le laissent paraître l'Équation 1 et l'Équation 2.

A l'anode, la présence de platine permet l'oxydation de l'hydrogène **HOR (Hydrogen Oxidation Reaction)** [17]. Cette réaction peut être décrite par deux mécanismes : le mécanisme de Tafel-Volmer et la réaction de Heyrovsky-Volmer.

La réaction de Tafel-Volmer, se déroule en deux temps. Tout d'abord, la molécule de dihydrogène est adsorbée sur le platine présent à l'électrode. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules, appelé adsorbats, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant, depuis une phase gazeuse, liquide ou un solide. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'adatom. L'astérisque dans l'Équation 28 représente le site d'adsorption sur le platine. Dans un second temps, la réaction de Volmer, Équation 29, conduit à l'oxydation des adatoms, notée H_{ads} [17].

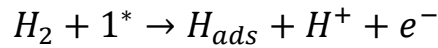


Équation 28 - Réaction de Tafel

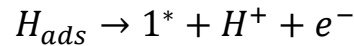


Équation 29 – Réaction de Volmer

Selon le mécanisme de Heyrovsky-Volmer, Équation 30 et Équation 31, l'oxydation de l'hydrogène se produit également en deux étapes. Une combinaison entre un processus chimique et électrochimique permet la séparation du dihydrogène en un atome d'hydrogène, qui s'adsorbe sur le platine, et en un proton H^+ [18]. Enfin, l'adotome est finalement oxydé.



Équation 30 - Réaction de Heyrovsky



Équation 31– Réaction de Volmer

Toutefois, la contribution respective de ses mécanismes est actuellement encore discutée dans la littérature [19]. La concentration en platine ou encore la nature de l'électrolyte influence les mécanismes d'oxydation de l'hydrogène [18, 20-22].

Contrairement à l'oxydation de l'hydrogène, la réaction de réduction de l'oxygène, l'**ORR (Oxygen Oxidation Reaction)**, n'est pas un processus direct [23, 24].

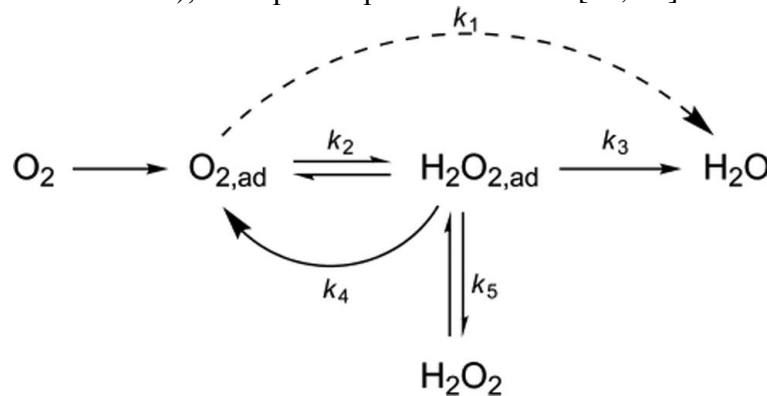


Figure I-5 : Schéma simplifié des mécanismes réactionnels de la réduction de l'oxygène sur le platine[25].

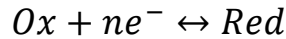
La molécule de dioxygène est d'abord adsorbée sur le platine. Si l'adotome n'est pas directement réduit en eau, processus k_1 Figure I-5, il va former des peroxydes d'hydrogène adsorbés, processus k_2 Figure I-5. Si ce dernier cas se présente, les peroxydes adsorbés peuvent :

- Former de l'eau, processus k_3 Figure I-5.
- Etre chimiquement décomposés à la surface de l'électrode, processus k_4 Figure I-5.
- Se désorber, processus k_5 Figure I-5.

La cinétique de la réaction de l'ORR est dite lente comparée à celle de l'HOR. De plus, la diffusion de l'oxygène dans les couches poreuses est plus lente que celle de l'hydrogène et d'autant plus lente lorsqu'on utilise de l'air qui possède une teneur en oxygène proche de 21%. C'est pourquoi la réaction de réduction de l'oxygène est identifiée comme la cinétique limitante dans les PEMFC, ce que nous allons mettre en évidence dans la section suivante.

1.4. Cinétique

De manière générale, pour un couple oxydant/réducteur, la réaction suivante a lieu au niveau de l'électrode :



Équation 32

Cette réaction est à l'origine d'une densité de courant d'oxydation, noté j_{ox} , et d'une densité de courant de réduction, noté j_{red} . Par définition, la densité du courant faradique net est définie comme étant la différence entre la quantité d'électrons produits par la réaction d'oxydation, j_{ox} , et la quantité d'électrons consommé par la réaction de réduction, j_{red} . La densité du courant faradique net s'exprime alors comme :

$$j_f^{net} = j_{ox} - j_{red}$$

Équation 33

Les densités de courant des réactions d'oxydation et de réduction peuvent être exprimées en fonction des vitesses de réaction tel que :

$$j_{ox} = nFv_{ox}$$

Équation 34

$$j_{red} = nFv_{red}$$

Équation 35

En chimie, la loi de vitesse peut se mettre sous une forme simple du type :

$$v = k \prod_i C_i^{n_i}$$

Équation 36

Les exposant n_i , appelés ordres partiels, sont des constantes indépendantes des concentrations, notées $C_i^{n_i}$, et du temps. Les constantes de vitesse k traduisent la cinétique de la réaction. Si on considère que les réactions électrochimiques sont d'ordre 1, les expressions précédentes (Équation 33 à Équation 36) nous permettent d'exprimer les densités de courant en fonction des vitesses de réaction et des concentrations des espèces :

$$j_{ox} = nFk_{ox}c_{ox}$$

Équation 37

$$j_{red} = nFk_{red}c_{red}$$

Équation 38

Pour initier les réactions, et donc produire un courant, il ne faut pas oublier de tenir compte des surtensions d'activation :

$$\eta_{act} = V_m - E_{ox/red}$$

Équation 39

La théorie des complexes activés nous permet de réécrire l'Équation 34 et l'Équation 35 en prenant en compte les surtensions d'activations [26-28] :

$$j_{ox} = j_o \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right)$$

Équation 40

$$j_{red} = j_o \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta_{act}}{RT}\right)$$

Équation 41

Le terme α correspond au coefficient de transfert de charges qui caractérise la réversibilité de la réaction. L'équation de **Butler-Volmer** peut être obtenue en combinant l'Équation 33, l'Équation 40 et l'Équation 41:

$$j_f^{net} = j_o \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta_{act}}{RT}\right) \right]$$

Équation 42

L'équation de Butler-Volmer permet de décrire la relation entre la surtension et la densité de courant produite. Cette relation, considérée comme fondamentale pour la cinétique électrochimique, traduit l'augmentation des pertes avec le courant.

Comme pour la tension de cellule réversible, il faut prendre en compte la concentration des espèces. En effet, la production d'un courant net affecte la concentration des réactifs. Dans des conditions standards et à l'équilibre, l'Équation 42 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$j_f^{net} = j_o \left[\frac{c_{red}}{c_{red}^0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right) - \frac{c_{ox}}{c_{ox}^0} \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta_{act}}{RT}\right) \right]$$

Équation 43

Les concentrations de référence de l'oxydant et du réducteur sont représentées respectivement par c_{ox}^0 et c_{red}^0 .

Pour une application PEMFC, l'équation de Butler-Volmer peut être simplifiée à hautes et basses densités de courant.

A faible densité de courant, les formes exponentielles peuvent être approchées par $e^x=1+x$ et $c_{red/ox} = c_{red/ox}^0$. L'expression de l'équation de Butler-Volmer peut alors s'écrire :

$$j_f^{net} = j_o \frac{nF}{RT} \eta_{act}$$

Équation 44

A haute densité de courant, l'une des exponentielles peut être négligée (la réduction des protons H^+ à l'anode et l'oxydation de l'eau à la cathode). En fonction du signe des pertes par activation, deux cas peuvent être considérés.

A l'anode, les pertes par activation sont positives, l'Équation 44 peut s'écrire :

$$j_f^a = j_o \left[\frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^0} \exp\left(\frac{\alpha_{H_2} nF}{RT} \eta_{act}^a\right) \right]$$

Équation 45

A la cathode, les pertes par activation sont négatives tout comme le courant faradique, l'Équation 44 peut être simplifiée par :

$$j_f^c = -j_o \left[\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^0} \exp\left(-\frac{\alpha_{O_2} nF}{RT} \eta_{act}^c\right) \right]$$

Équation 46

Les équations Équation 45 et Équation 46 peuvent être réécrites sous une forme appelée la **loi de Tafel** :

$$\eta_{act}^a = a_{H_2} + b_{H_2} \ln(j_f^a)$$

Équation 47

$$\eta_{act}^c = a_{O_2} + b_{O_2} \ln(j_f^c)$$

Équation 48

Les termes a et b sont fonctions du coefficient de transfert de charge et de la densité de courant à l'équilibre. Ils traduisent donc la cinétique de réaction. Le terme b, appelé pente de Tafel, peut être exprimé par :

Pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène

$$b_{H_2} = \frac{RT}{\alpha_{H_2} nF}$$

Équation 49

Pour la réaction de réduction de l'oxygène

$$b_{O_2} = \frac{RT}{\alpha_{O_2} nF}$$

Équation 50

Le terme a est déterminé par les relations suivantes :

$$a_{H_2} = b_{H_2} \ln \left(j_0 \frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^0} \right)$$

Équation 51

$$a_{O_2} = b_{O_2} \ln \left(j_0 \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^0} \right)$$

Équation 52

La *loi de Tafel* peut être réécrite de la manière suivante :

$$\eta_{act}^a = \frac{RT}{\alpha_{H_2} nF} \left[\ln \left(j_0 \frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^0} \right) + \ln(j_f^a) \right]$$

Équation 53

$$\eta_{act}^c = \frac{RT}{\alpha_{O_2} nF} \left[\ln \left(j_0 \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^0} \right) + \ln(j_f^c) \right]$$

Équation 54

Les paramètres a et b peuvent être déterminés semi-empiriquement à l'aide de courbe de polarisation ou de spectroscopie d'impédance. Si on reprend les valeurs proposées dans la littérature [29, 30], la réaction de réduction de l'oxygène apparaît comme étant la réaction cinétique la plus lente :

Pour l'HOR, $j_0^A \sim 1.10^{-3} \text{ A/m}^2_{Pt}$ et $\alpha_{H_2} = 0,5$

Pour l'ORR, $j_0^C \sim 1.10^{-9} \text{ A/m}^2_{Pt}$ et $\alpha_{O_2} = 0,75$

On en conclut alors que j_0^C est nettement inférieur à j_0^A ce qui montre bien que l'ORR s'avère être la réaction limitante pour les PEMFC.

2. Architecture et mécanismes de dégradation des PEMFC

Même si le principe de fonctionnement d'une PEMFC reste assez simple, sa mise en œuvre est plus complexe. En effet, les différents éléments qui composent la cellule d'une pile à combustible (Figure I-6) doivent avoir des caractéristiques mécaniques, thermiques et chimiques très spécifiques afin de :

- Alimenter uniformément la cellule en réactifs et évacuer l'eau produite,
- Isoler électriquement les compartiments anodique et cathodique,
- Assurer le transport des charges,
- Maintenir la température de fonctionnement.

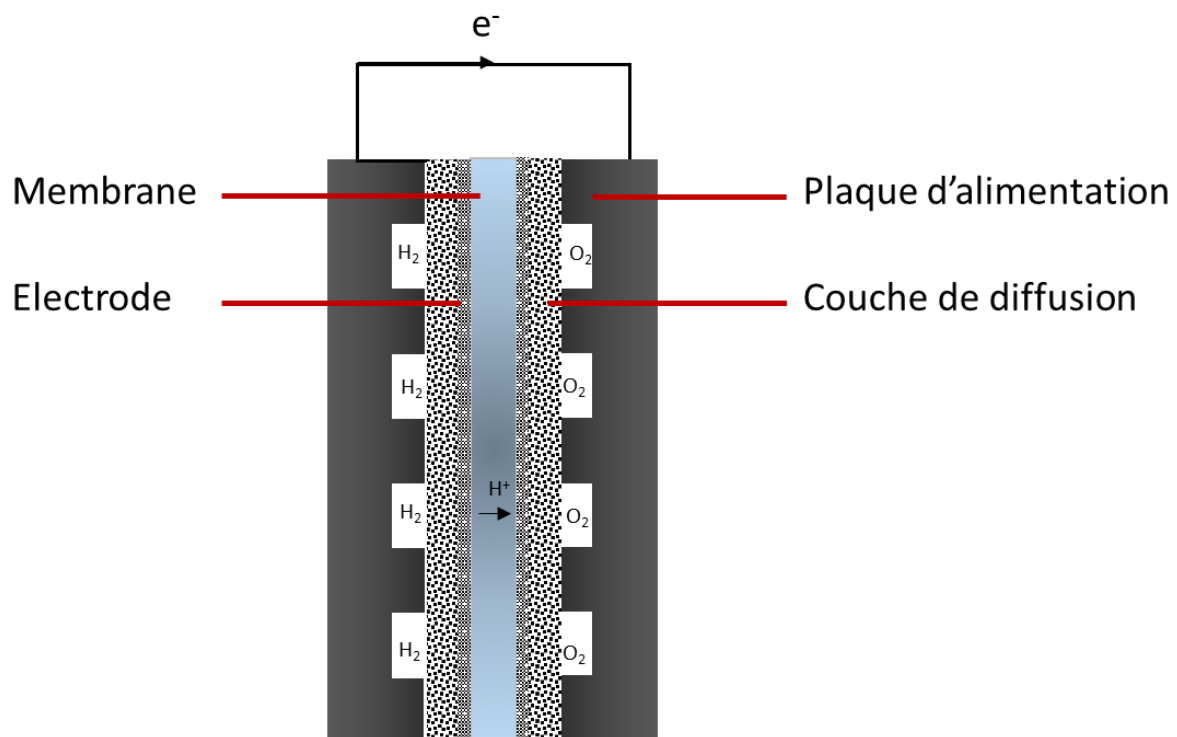


Figure I-6 : Plan de coupe d'une cellule PEMFC.

L'assemblage membrane électrodes (AME), siège des réactions électrochimiques, possède une épaisseur d'environ 50 μm .

De chaque côté de cette AME est placée une couche de diffusion poreuse (ou GDL) assurant la répartition uniforme des réactifs vers les électrodes et une bonne conduction électronique. Son épaisseur est comprise entre 200 et 400 μm environ pour des tailles de pores de l'ordre de 10 μm .

Le tout est placé entre deux plaques d'alimentation permettant la distribution des réactifs et l'évacuation de l'eau. Elles permettent aussi le maintien de l'assemblage par compression des différentes couches. Elles sont également utilisées pour collecter le courant vers le circuit extérieur et pour réguler la température de la pile.

Cet ensemble constitue une cellule élémentaire. Pour augmenter la puissance produite, il est possible de placer plusieurs cellules en série, on parle alors de stack. La tension d'un tel assemblage correspond alors à la somme des tensions de chaque cellule.

Dans cette partie, nous décrivons ces différents composants ainsi que leurs mécanismes de vieillissement.

2.1. Membrane

La membrane joue un rôle important dans les PEMFC, elle doit :

- Assurer une bonne conduction des protons H^+ ,
- Isoler électriquement les compartiments anodique et cathodique,
- Etre très faiblement perméable aux gaz.

Les membranes acides perfluorosulfoniques, dites PFSA, sont celles qui répondent au mieux à ces critères [12, 31]. Découvert en 1960 par Walther Grot de DuPont, le Nafion est le polymère le plus connu pour les applications de pile à combustible à membrane échangeuse de proton. Sa structure chimique laisse apparaître deux unités fonctionnelles (Figure I-7) :

- Une structure hydrophobe de type PTFE qui assure une stabilité mécanique,
- Des groupements sulfonates, placés à l'extrémité de chaînes latentes, qui garantissent la conductivité protonique.

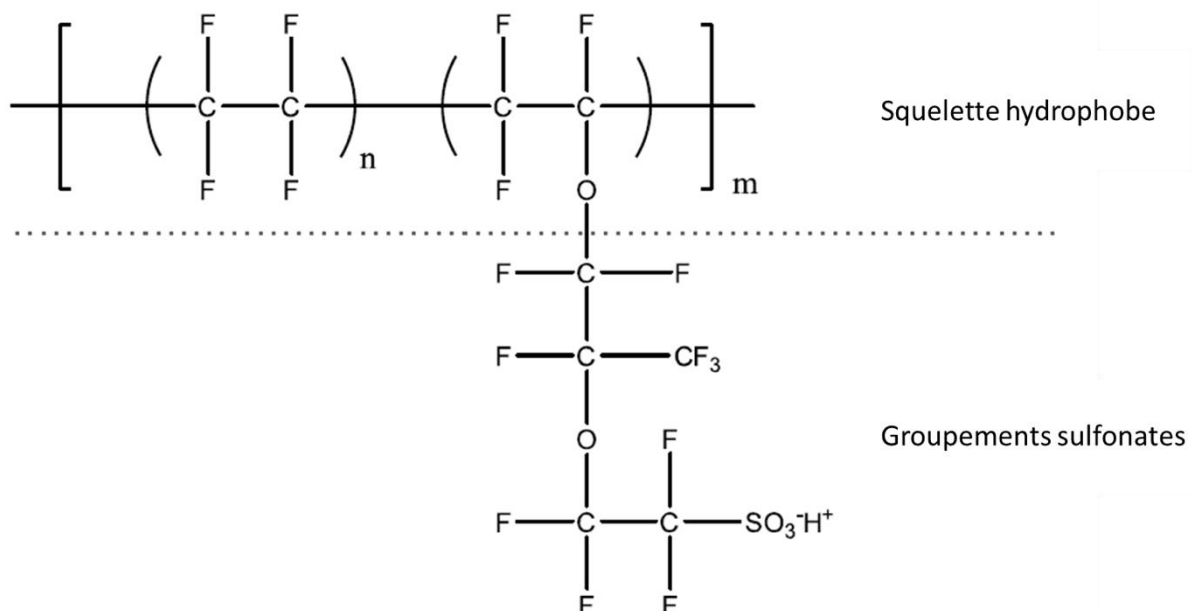


Figure I-7 : Structure chimique du Nafion.

L'humidité de la membrane influe sur les performances de la pile car elle lui assure une plus ou moins bonne conductivité protonique. D'après certaines études, la présence d'eau permettrait la formation de canaux entre les groupements sulfonates [32-34]. Ainsi, le transfert des protons se fait d'un groupe acide à un autre par diffusion à travers le réseau des canaux formés par l'eau.

La résistance ionique et les pertes ohmiques sont également fonctions de l'humidité de la membrane [35]. Ainsi, pour optimiser les performances des PEMFC, on trouve différentes façons de contrôler l'humidification de la membrane [36-39].

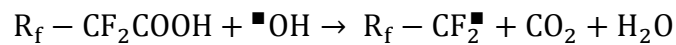
Le coût de fabrication des membranes PFSA reste leur principal inconvénient. Beaucoup de recherches se concentrent donc sur le développement de polymères offrant un meilleur rapport qualité/coût de production [40, 41]. La conception de matériau partiellement fluoré ou non-fluoré contenant des groupements sulfonates reste les solutions qui sont actuellement envisagées [42]. Malgré les énormes progrès réalisés durant ces dernières années, les

alternatives proposées ne sont pas en mesure de concurrencer les membranes PFSA qui allient stabilité chimique, résistance mécanique et haute performance. Cependant, même si elles offrent tous ces avantages, des dégradations chimiques et/ou mécaniques restent trop importantes et provoquent des baisses de performance et impactent la durée de vie des PEMFC.

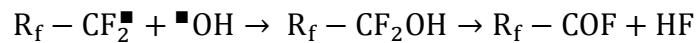
2.1.1. Dégradations chimiques de la membrane

Les dégradations chimiques sont les principales causes du vieillissement des membranes PFSA [43-45]. On estime que ces dégradations proviennent de la présence d'hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) ou d'hydroperoxydes ($\bullet\text{OOH}$) qui attaquent les groupements sulfonates du polymère. En effet, la caractérisation par spectroscopie photoélectronique révèle une interaction de ces radicaux avec le carbone, le fluor et l'oxygène durant le fonctionnement d'une pile à combustible [46].

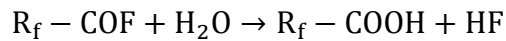
Parmi les mécanismes proposés dans la littérature, Curtin met en avant une attaque des radicaux hydroxyles sur les groupements carboxyles ($-\text{CF}_2\text{COOH}$), situés en bout de chaînes [47], où R_f représente le groupement carbone:



Équation 55



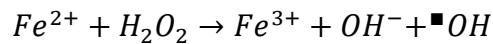
Équation 56



Équation 57

Pendant un certain temps, on a considéré que les radicaux hydroxyles se formaient soit à la cathode durant la réaction de réduction de l'oxygène, ou bien à l'anode avec la décomposition du peroxyde d'hydrogène, dû à la présence d'oxygène qui traverse la membrane [48].

Comme le montre la réaction de Fenton (Équation 58) la présence d'ions métalliques oxydables en contact avec du peroxyde d'hydrogène peut également mener à la formation de radicaux d'hydroxydes.



Équation 58

D'après les mécanismes de formation des hydroxyles ou des hydroperoxydes (Équation 55 à Équation 57), les conditions favorables à leur formation ne sont pas uniquement présentes à l'anode et à la cathode mais aussi au sein même de la membrane lorsque les particules de platine, provenant des dégradations des électrodes, s'y déposent [49-51].

La formation des radicaux hydroxyles aux seins des PEMFC reste actuellement en discussion mais les travaux de recherche qui se concentrent sur les dégradations chimiques des membranes PFSA estiment que certaines conditions de fonctionnement sont propices à la formation d'hydroxyles et d'hydroperoxydes. Ceci inclut un fonctionnement à haute température (particulièrement au-dessus de 90 °C), à faible humidité, à haute pression des gaz, avec utilisation d'oxygène et d'hydrogène pur et une tension supérieur à 1 V [45]. En effet, ces conditions sont synonymes d'une concentration importante d'hydrogène et d'oxygène ce qui est propice à la formation des radicaux hydroxyles. Toutefois, l'impact de l'humidité, du potentiel et de l'épaisseur de la membrane sont encore en discussion [43].

Par la suite, des preuves ont révélé que les dégradations chimiques de la membrane peuvent également provenir d'espèces formées lors de la réaction de molécules d'hydrogène et d'oxygène en présence de platine, Pt, sans l'intermédiaire de H_2O_2 [52-54].

Si certains travaux mettent également en avant l'influence de l'état de surface de la membrane [49], il ne faut pas négliger les contraintes mécaniques qui s'appliquent sur la membrane en fonctionnement.

2.1.2. Dégradations mécaniques de la membrane

En fonctionnement, les variations de température et d'humidité génèrent des contraintes mécaniques sur la membrane. Les gonflements et les contractions répétés, provoqués respectivement par l'humidification et l'assèchement de la membrane, peuvent provoquer des fissures ou des petits trous (Figure I-8 et Figure I-9). Il faut aussi noter que la résistance mécanique de la membrane varie selon la température : une augmentation de la température conduit à une diminution de la résistance à la rupture (module de Young) [55].

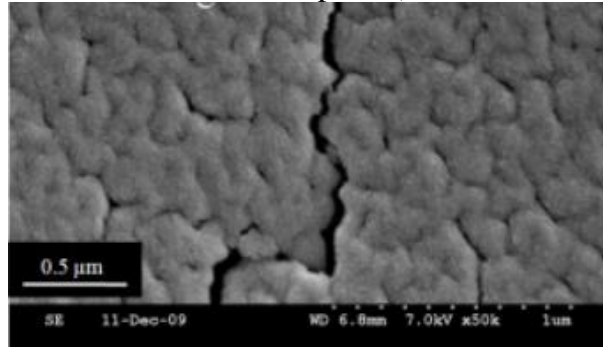


Figure I-8 : Image d'une membrane Nafion N212 fissurée, obtenue par microscopie électronique à balayage [56].

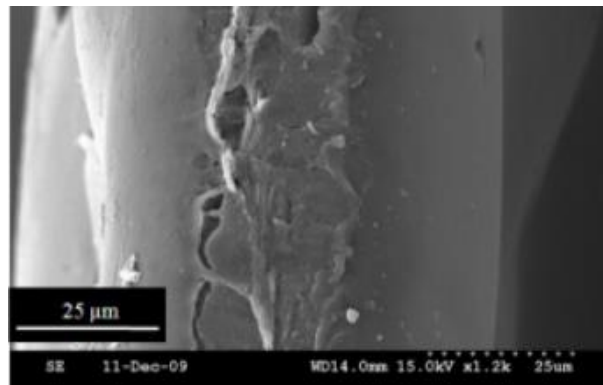


Figure I-9 : Image d'une coupe transversale d'une membrane Nafion N212 trouée, obtenue par microscopie électronique à balayage [56].

De plus, le processus de fabrication peut fragiliser la membrane. Il faut également prendre en compte les contraintes liées aux phénomènes de cisaillement et de compression causés par le serrage et la géométrie des plaques, lors de l'assemblage.

Enfin, les dégradations chimiques, décrites précédemment, fragilisent la structure de la membrane ce qui la rend plus vulnérable aux dégradations mécaniques [57].

La Figure I-10, reprend l'ensemble des mécanismes de dégradation mécaniques et chimiques des membranes PFSA.

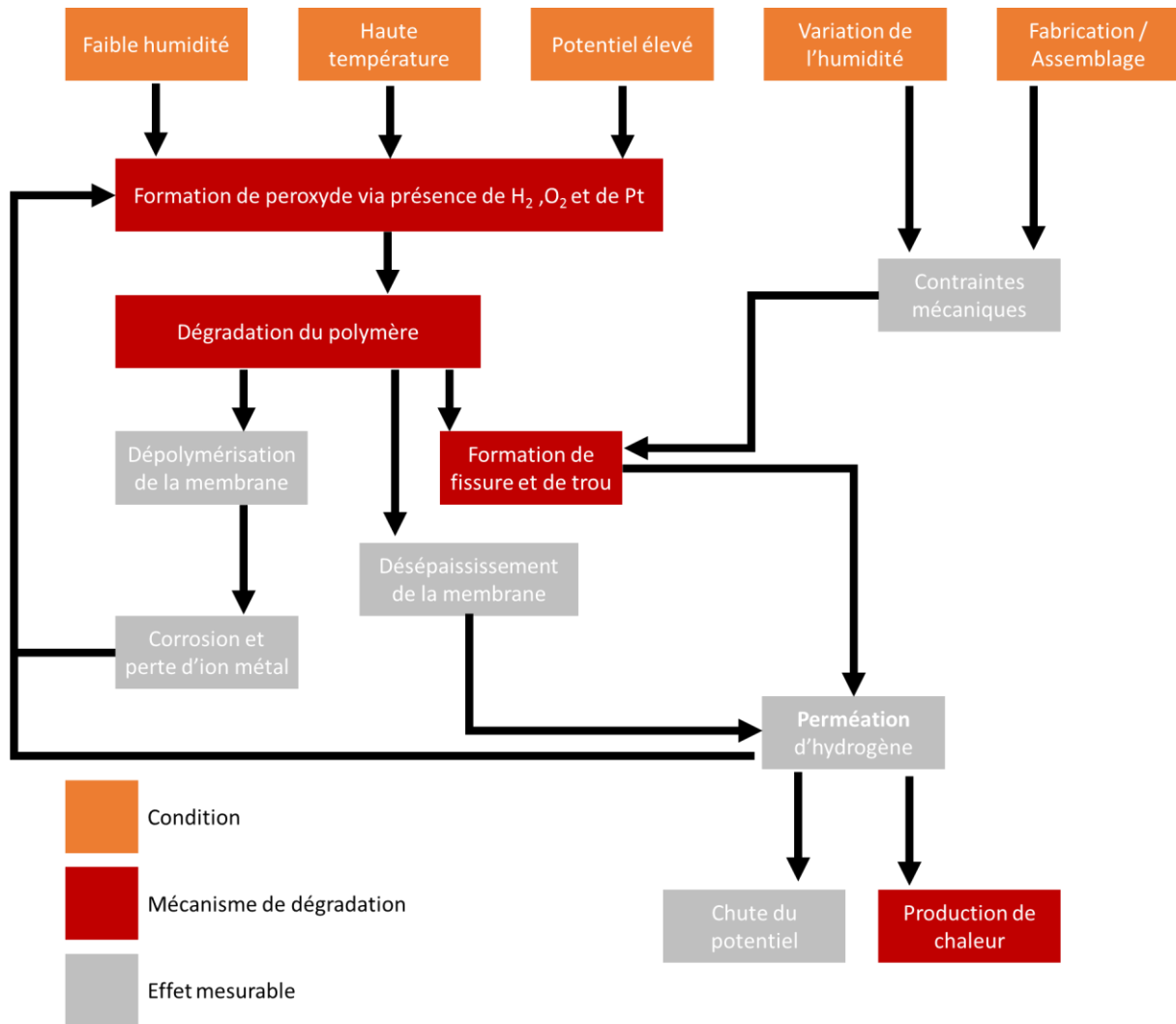


Figure I-10 : Synthèse des dégradations chimiques et mécaniques des membranes PFSA [58].

A l'aide de la Figure I-10, on remarque que les dégradations mécaniques influent sur les dégradations chimiques et inversement. Le vieillissement des membranes PFSA résulte d'un mixte d'interactions complexes induites par les conditions de fonctionnement des PEMFC. C'est la raison pour laquelle, leur durée de vie pour des applications telles que l'automobile (actuellement de 2600 h avec un objectif de 5000 h fixé pour 2020), reste un facteur limitant qui freine la commercialisation des piles à combustible à membrane échangeuse de proton.

2.1.3. Perspectives

La littérature cite les membranes développées par DuPont comme étant parmi les plus résistantes aux dégradations chimiques et mécaniques [47]. Néanmoins, même si elles offrent une bonne conductivité protonique et une bonne stabilité chimique, le processus de fabrication de ces membranes reste très coûteux, environ 600 €/m² (moyenne faite d'après les prix affichés sur les sites internet de différents fournisseurs). D'autre part, la conductivité protonique chute fortement à haute température, ce qui limite leur utilisation à des températures comprises entre de 50 et 80 °C [31].

De nombreuses recherches se concentrent sur la mise au point d'un successeur au Nafion. Les nombreuses innovations faites durant ces dernières années visent à modifier la structure, la forme, l'épaisseur et la géométrie de la surface du polymère, et de l'associer à d'autres matériaux

pour obtenir les performances exigées pour une application donnée [59-62]. Il peut s'agir de membranes renforcées telles que :

- Les membranes PFSA renforcées par du e-PTFE
- Les membranes renforcées Aciplex
- Les membranes Nafion-Teflon.

Il peut s'agir de polymères sulfonés alternatifs tels que :

- Les SPSF, Sulfonated Polysulfone and acidic Silica Filler
- Les SPEEK, Sulfonated PolyEther Ketone
- Les PBI, PolyBenzImidazole
- Les PVDF, PolyVinylidene DiFluoride

La diversité des innovations faites dans le domaine des membranes permet de concevoir des produits combinant de nombreuses qualités mécaniques et chimiques. Ceci peut permettre d'aboutir à l'élaboration de membranes pouvant répondre aux exigences d'une application donnée (automobile, portable, ou centrale de production d'électricité). En attendant, malgré l'utilisation de matériaux non coûteux et abondant sur terre, le processus de conception de ces membranes revient cher car il fait appel à des technologies nécessitant beaucoup de savoir-faire et beaucoup de moyens techniques. Si on y ajoute les problèmes de stabilité chimique, nous ne sommes pas en mesure de proposer de réelles alternatives au Nafion.

2.2. Électrodes

Les électrodes ou couches actives sont les sites des réactions d'oxydation, à l'anode, et de réduction, à la cathode. Pour assurer un bon fonctionnement de la pile à combustible, les couches actives doivent répondre à quatre critères :

- Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz vers les sites réactionnels tout en assurant l'évacuation des produits de la réaction.
- Être un bon conducteur électronique.
- Être un conducteur ionique.
- « Supporter » le catalyseur.

Les électrodes sont conçues à partir de noir de carbone auquel on y adjoint un ionomère et des particules de platine. Les électrodes sont déposées de part et d'autre de la membrane (on parle de procédé CCM, catalyst coated membrane) (Figure I-11). Toutefois, en fonction du mode de fabrication, il est possible de trouver des électrodes déposées sur les couches de diffusions poreuses (on parle de procédé CCS, catalyst coated substrate). Il a été prouvé que le transfert des charges est plus limité sur la GDL que sur la membrane. De ce fait, les performances sont meilleures lorsque les électrodes sont déposées directement sur la membrane car cela permet une meilleure connexion avec le ionomère [63-65].

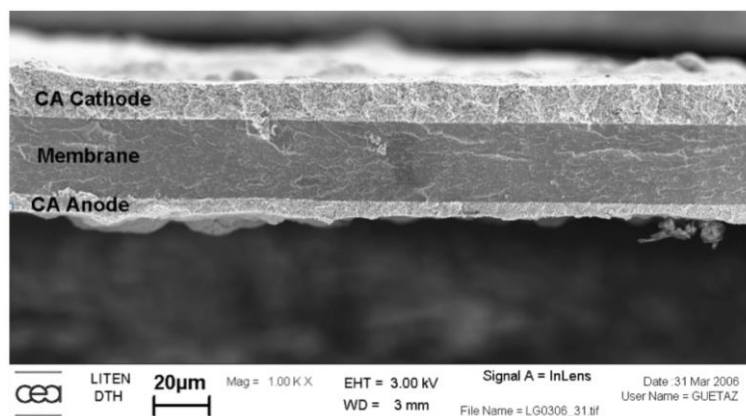


Figure I-11 : Coupe d'une AME obtenue par MEB [66].

Avec un diamètre de 20 à 50 nm, les particules de carbone (Figure I-12) constituent un réseau poreux sur lequel viennent se fixer les particules de platine (Figure I-13). En raison du caractère limitant la cinétique de l'ORR, la quantité de platine est plus importante à la cathode. A l'anode, le chargement en platine est de l'ordre de 0,1 à 0,2 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ et il est compris entre 0,3 et 0,5 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ à la cathode [67]. Ces particules possèdent un diamètre compris entre 2 et 5 nm [68, 69].

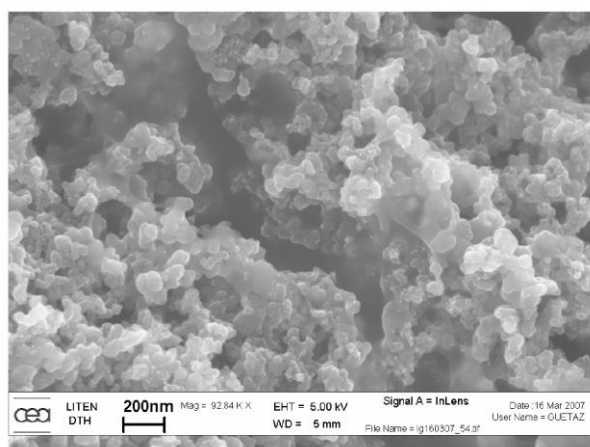


Figure I-12 : Image MEB illustrant la porosité des électrodes [66].

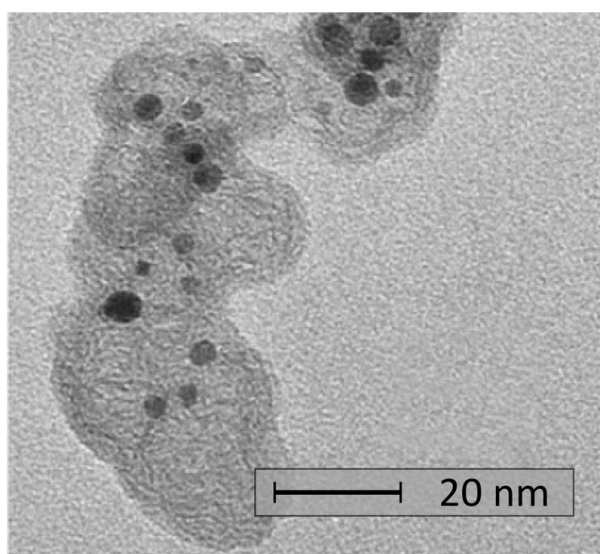


Figure I-13 : Image TEM mettant en évidence les particules de platine, points noirs, présents sur les électrodes [70].

2.2.1. Zone de triple contact

Pour permettre la réaction d'oxydoréduction, les sites réactionnels doivent être accessibles aux protons, aux électrons et aux réactifs. Les réactions électrochimiques ont lieu dans une zone appelée **zone de triple contact** (ou Triple Phase Boundary, noté **TPB**). Cette notion suggère que l'ORR et l'HOR ont lieu à l'interface entre le platine, le gaz et l'électrolyte [71] (Figure I-14).

Le transport des électrons se fait par conduction électronique à travers le support carbone tandis que les gaz circulent à travers les pores de l'électrode. Enfin, pour assurer une bonne conduction protonique, les couches actives sont imprégnées d'un ionomère, généralement le même que la membrane.

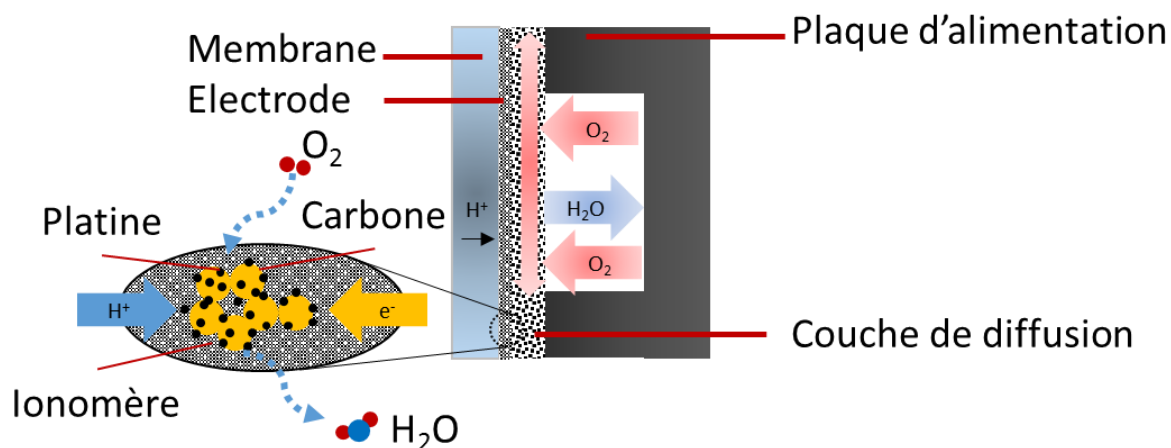


Figure I-14 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel dans la zone de triple contact.

Les mécanismes exacts qui ont lieu au sein des couches actives restent mal définis. En effet, la séparation des charges dépend à la fois des processus réactionnels et de transport par diffusion à travers les différents composants des électrodes. De plus, la caractérisation de la TPB reste difficile à mettre en œuvre [72].

Tout comme la membrane, les électrodes sont des composants stratégiques pour le développement des PEMFC. Un grand nombre de recherches se concentre sur leurs mécanismes de dégradation afin d'améliorer la durée de vie et de diminuer le coût des électrodes.

La dissolution et la redéposition du catalyseur (particules de platine) et l'oxydation du support carbone sont les deux principales dégradations qui affectent la durée de vie des électrodes.

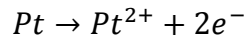
2.2.2. Mécanismes de dégradation du catalyseur

Les mécanismes de dégradation du catalyseur peuvent être classés en 2 catégories :

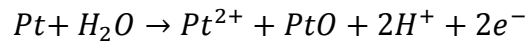
- Migration et coalescence des particules de platine.
- Dissolution et précipitation du platine.

La migration et la coalescence concernent essentiellement les particules situées à la surface du support carbone. En s'agglomérant, les particules de platine minimisent leur énergie de surface. En effet, la migration puis la coalescence de deux cristaux donne naissance à une particule plus grosse dont le rapport surface/volume est plus faible ce qui permet de diminuer son énergie de surface [73].

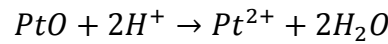
La dissolution des particules de platine intervient à partir des potentiels d'électrodes supérieurs ou égaux à 0,7 V. Elle peut se faire directement (Équation 59) ou par réduction en oxyde (Équation 60 et Équation 61).



Équation 59



Équation 60



Équation 61

Les espèces dissoutes, Pt^{2+} , peuvent soit se déplacer vers une plus grosse particule soit se diffuser dans la membrane.

Dans le premier cas, les nanoparticules de platine vont se précipiter sur des particules plus grosses. A travers l'ionomère, les espèces dissoutes se déplacent vers de plus grosses particules alors que les électrons se déplacent à l'aide du support carboné. La dissolution et la précipitation des particules de platine conduit à la disparition des petites particules et à la formation de plus grosses ce qui conduit à la diminution de la surface active. Distinguer la contribution des mécanismes de dissolution/précipitation et de migration/coalescence sur la diminution de la surface active n'est pas simple. Il a été mis en évidence que pour des potentiels d'électrodes au-dessus de 0,8 V, la taille des particules augmente alors que la quantité de platine dans l'électrode diminue. Ceci laisse à penser que, à des potentiels élevés, le mécanisme de dissolution/précipitations est prépondérant face au mécanisme de migration/coalescence [46, 74]. Si d'autres publications suggèrent une contribution des deux phénomènes [75], certaines s'appuient sur la distribution de la taille des particules pour confirmer la première hypothèse. [76].

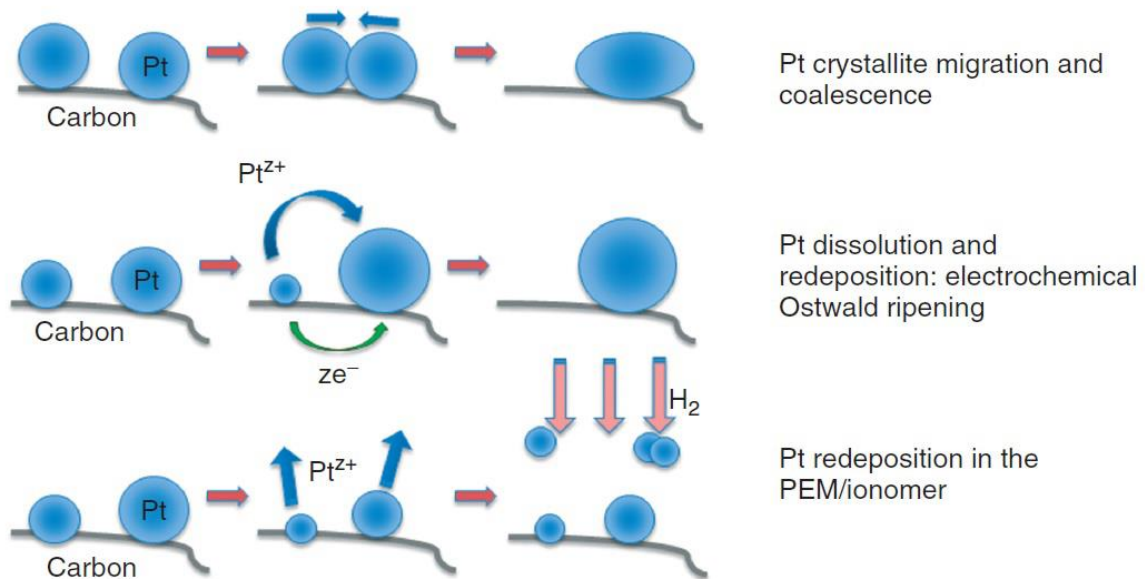


Figure I-15 : Schéma illustrant les mécanismes de dégradation du catalyseur utilisé pour les électrodes des PEMFC [77].

Si les particules de platine dissoutes ne se recombinaient pas avec des plus grosses, ces ions peuvent se diffuser dans la membrane pour se réduire avec les ions d'hydrogène qui la traverse. Ce phénomène a été mis en lumière par l'observation d'une bande de platine dans la membrane (Figure I-16).

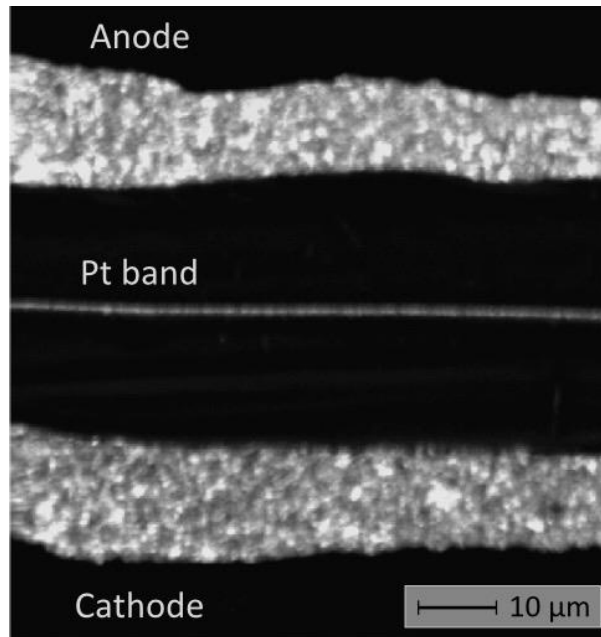
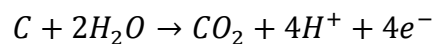


Figure I-16 : Observation de la bande de platine dans une membrane PEMFC à l'aide d'une imagerie SEM [78].

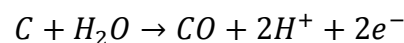
La localisation de la bande de platine va dépendre du flux molaire d'oxygène et d'hydrogène qui traverse la membrane de l'anode vers la cathode et inversement [53, 79]. Les particules de platine migrent à travers la membrane jusqu'à atteindre une zone où le potentiel est suffisamment faible, une région où la pression partielle de l'hydrogène est suffisamment grande face à celle de l'oxygène, pour s'y re-déposer. Toutefois, le platine déposé dans la membrane reste actif et participe aux mécanismes de dégradation de cette dernière (cf. partie 2.1).

2.2.3. Mécanismes de dégradation du support carbone

Avec une tension de cellule comprise entre 0,5 et 0,9 V, les conditions de fonctionnement des PEMFC sont susceptibles d'entraîner l'oxydation du carbone des électrodes. En effet, les potentiels d'oxydation des couples C/CO et C/CO₂ sont égaux à 0,207 et 0,518 V respectivement. Les conditions de fonctionnement rendent donc les réactions d'oxydation du carbone possible :



Équation 62



Équation 63

Toutefois, il a été prouvé que la cinétique des mécanismes de corrosion du carbone est lente en dessous de 1 V. Aux températures de fonctionnement d'une PEMFC, la cinétique de corrosion du carbone augmente significativement lorsque le potentiel de l'électrode devient supérieur à 1 V [80]. Sur la Figure I-17, on remarque que le taux de corrosion du carbone à 1,2 V est deux fois plus important que pour des potentiels inférieurs ou égaux à 1 V.

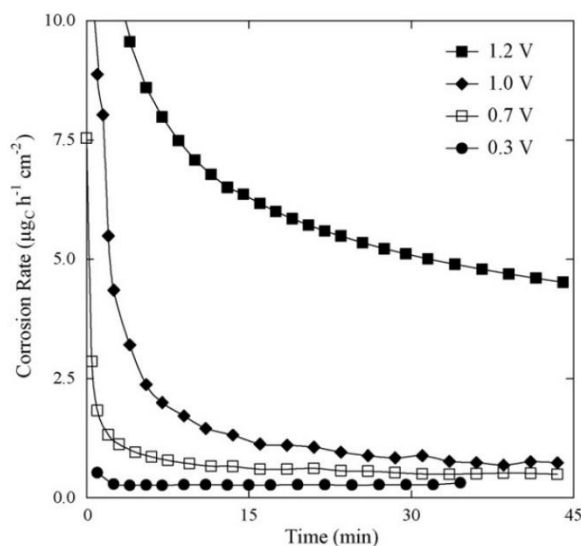
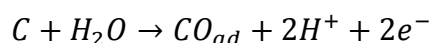


Figure I-17 : Evolution du taux de corrosion du carbone en fonction du temps et pour différents potentiels [80].

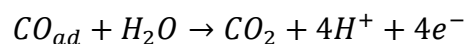
La réaction de formation du CO_2 (Équation 62) est prépondérante face à celle du CO (Équation 63). Elle se déroule en deux étapes :

- 1^{ère} étape - Formation d'oxydes à la surface du carbone :



Équation 64

- 2^{ème} étape - Oxydation des oxydes de surface en CO_2 :



Équation 65

Sous certaines conditions de fonctionnement (démarrages/arrêts, cyclage en tension...), la corrosion du carbone est susceptible d'être accélérée [81] (Figure I-18 et Figure I-19).

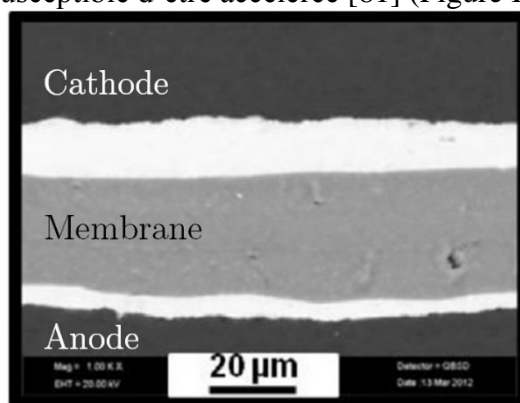


Figure I-18 : Coupe transversale d'un AME neuf. Image obtenue au MEB [82].

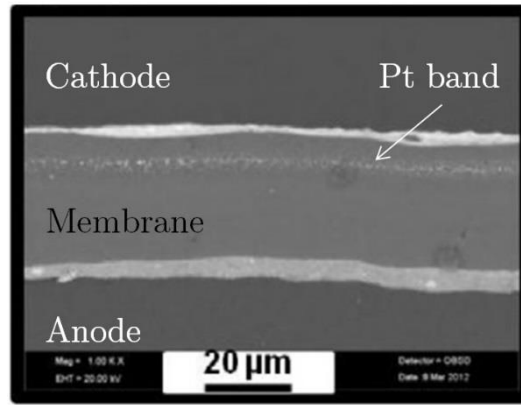


Figure I-19 : Coupe transversale d'un AME ayant subi 136 cycles de démarrage/arrêt. Image obtenue au MEB [82].

Si on compare la Figure I-18 et la Figure I-19 on observe après 136 cycles de démarrages/arrêts une diminution de l'épaisseur des électrodes due à la corrosion du carbone, ainsi que la présence d'une bande de platine au sein de la membrane suite à la dissolution du platine [82].

La corrosion du carbone participe à la baisse des performances des PEMFC. En plus d'une baisse de la conductivité électronique, la perte du support carbone entraîne une chute de la surface active par la perte du catalyseur fixé sur les électrodes de carbone. La Figure I-20, propose une synthèse de l'ensemble des mécanismes de vieillissements des électrodes des PEMFC.

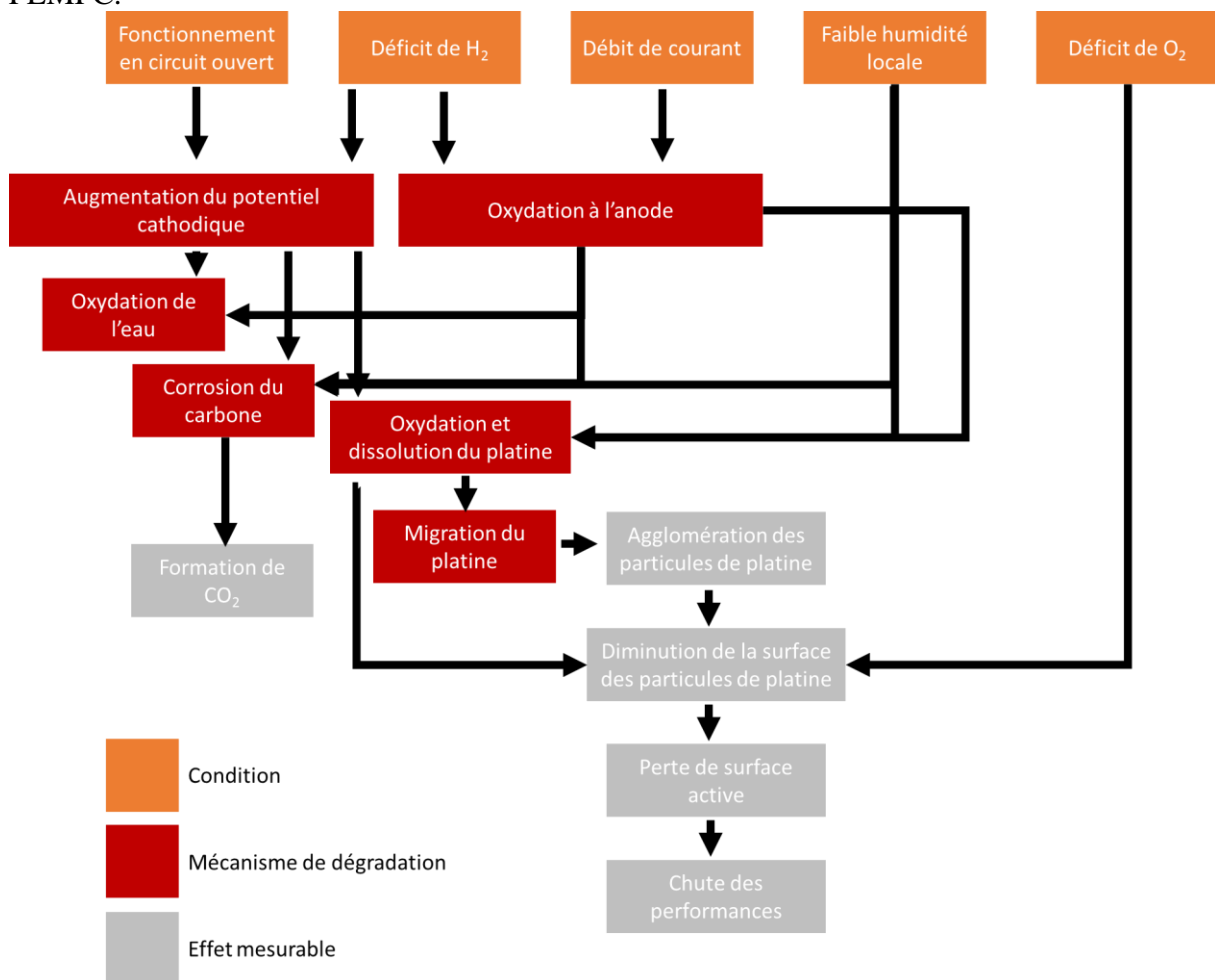


Figure I-20 : Synthèse des mécanismes de dégradation des électrodes.

Tout comme pour la membrane, les mécanismes de dégradation des électrodes sont des phénomènes complexes qui interagissent entre eux. Le vieillissement des électrodes résulte d'un ensemble d'interactions dépendant des conditions de fonctionnement des PEMFC. La commercialisation des PEMFC reste ainsi dépendante de la recherche et du développement des électrodes.

2.2.4. Perspectives d'améliorations

De nombreuses recherches proposent des alternatives au catalyseur platine mais également au support en noir de carbone. Cependant, aucune alternative au couple Pt/C ne s'est montrée convaincante jusqu'ici.

En ce qui concerne le support catalytique, les nanotubes de carbone semblent être la parfaite alternative en termes de stabilité mais leur coût de fabrication, supérieur au noir de carbone, reste un inconvénient non négligeable [83-85]. Malgré une conductivité électronique correcte à faible température et une bonne stabilité chimique, les céramiques sont désavantagées par leur faible surface spécifique [86, 87]. Enfin, le carbone mésoporeux offre une bonne conductivité électronique avec une structure poreuse qui favorise le transport des gaz [88]. Cependant sa faible densité et sa structure le rend peu résistant à l'oxydation [89].

Trouver une alternative au platine reste très compliqué. En effet, il est actuellement difficile de trouver un matériau offrant une haute activité catalytique tout en étant autant stable dans un environnement PEMFC. Les métaux non-nobles comme le nickel ou le cuivre ou encore le fer sont actuellement étudiés mais ils ont tendance à se dissoudre plus facilement [90, 91]. Des alliages de platine sont également utilisés afin de réduire le coût de fabrication des électrodes [92]. L'association de platine et de cobalt est prometteuse mais il reste à déterminer si l'utilisation de ce second élément peut endommager ou non la membrane [93].

2.3. GDL

Deux types de couche poreuse sont utilisés pour les applications de pile à combustible à membrane protonique. Ces GDL se différencient par leur structure interne. Constituées de fibres de carbone, elles peuvent être tissées (Figure I-21) ou distribuées aléatoirement (Figure I-22).

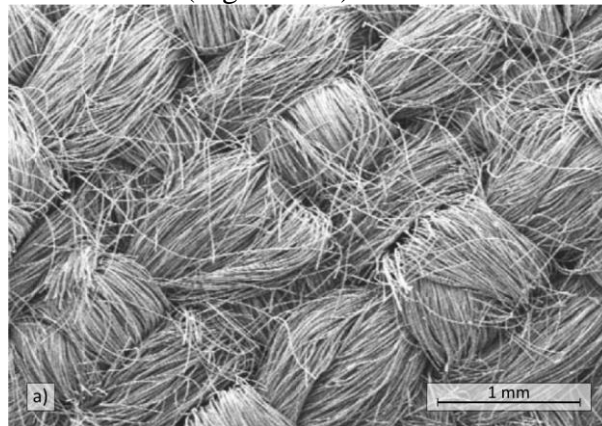


Figure I-21 : GDL conçu par tissage de fibre de carbone [94].

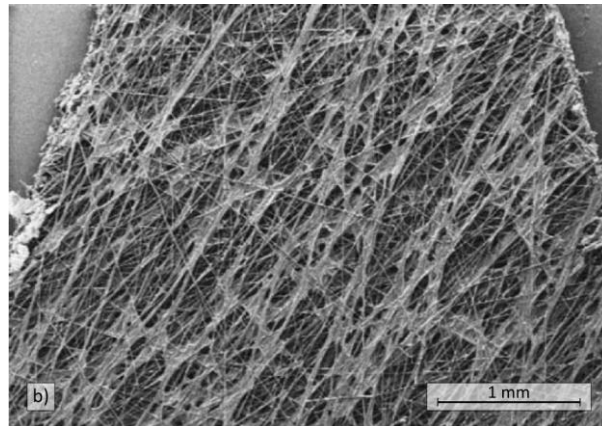
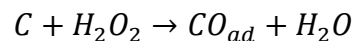


Figure I-22 : GDL obtenu par distribution aléatoire des fibres de carbone [94].

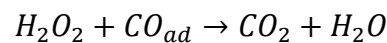
Les GDL assurent une répartition homogène des gaz le long des électrodes, facilitent l'évacuation des produits et assurent la conductivité électronique entre les électrodes et les plaques distributrices. Pour assurer le transport de masse à travers ces couches, une porosité comprise entre 70 et 80 % est nécessaire [95]. Un traitement avec du PTFE permet d'augmenter l'hydrophobicité des GDL afin de faciliter l'évacuation de l'eau [96-98].

La présence d'eau et d'oxygène peut favoriser la corrosion du carbone, principal constituant des couches de diffusion.

Comme pour la membrane, le peroxyde d'hydrogène peut attaquer la structure des GDL d'après les réactions suivantes :



Équation 66



Équation 67

Toutefois, la présence de peroxyde d'hydrogène par diffusion à travers la GDL, est nécessaire pour que la réaction puisse se produire. Cette condition est donc peu probable de se présenter. L'attaque chimique des couches de diffusion est ainsi négligeable comparée aux dégradations chimiques de la membrane et des électrodes.

2.4. Plaques distributrices

Les plaques distributrices permettent d'acheminer et d'évacuer les réactifs et les produits tout en fournissant une stabilité mécanique à l'assemblage. Fixées de part et d'autre du montage AME-GDL, elles permettent aussi de collecter le courant et de réguler la température de la pile. Ces plaques sont en général composées d'acier inoxydable (embouties) ou de graphite (usinées ou moulées). Si les aciers inoxydables offrent des propriétés mécaniques avantageuses, les plaques en graphite possèdent une meilleure stabilité chimique. Une meilleure stabilité chimique garantit une plus grande résistance à la corrosion qui est responsable d'un relargage d'ions métalliques. Ces derniers provoquent des dégradations chimiques de la membrane, et induisent une augmentation de la résistance de contact. En outre, des matériaux composites sont en développement pour concevoir des plaques distributrices ayant un bon rapport qualité prix [99-101].

L'architecture des canaux ainsi que la structure interne des plaques influent sur la distribution des gaz, la gestion de l'eau et le contact électrique avec l'AME et les GDL. Ainsi, un grand nombre d'architectures ont été pensées afin d'améliorer les performances des piles à combustible pour une application donnée [102]. La Figure I-23 présente les trois dispositions de canaux les plus couramment utilisées pour les PEMFC.

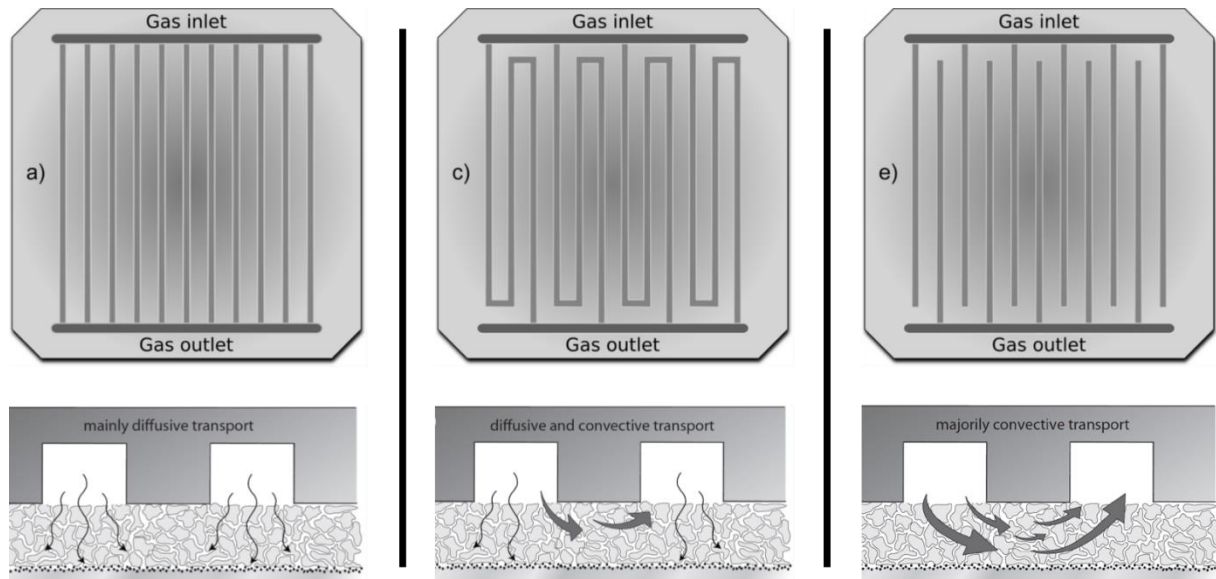


Figure I-23 : Illustration des trois dispositions de canaux les plus courantes pour les PEMFC [103].
 (a) parallèle. (b) serpentin. (c) interconnectée.

Utiliser des canaux en parallèle est une manière simple d'assurer une bonne diffusion des gaz à travers les GDL. Cependant, à haute densité de courant, cette disposition des canaux ne permet plus un approvisionnement homogène des gaz le long de l'AME [104]. Pour assurer une distribution homogène des gaz, une disposition en serpentin des canaux peut être employée. Il est aussi possible d'interconnecter les canaux pour assurer une répartition uniforme des gaz à travers les couches de diffusion. Malheureusement, ceci peut conduire à une mauvaise gestion de l'eau et à une chute de la pression le long de la cellule [103].

Malgré un principe de fonctionnement assez simple, la mise en œuvre des PEMFC est très complexe. Le choix très restreint des matériaux de chaque composant reste un frein au développement des PEMFC. De plus, les conditions de fonctionnement sont parfois responsables d'un vieillissement accéléré suivant des mécanismes de dégradation complexes. Enfin, s'il est difficile de maintenir des conditions de fonctionnement idéales à l'échelle d'une mono-cellule, ceci l'est encore plus à l'échelle d'un stack.

3. Assemblage de plusieurs cellules : Stack

Durant ces dernières années, les travaux de recherche fondamentale sur les PEMFC se sont essentiellement concentrés sur l'étude de mono-cellule alors que les stacks ont requis relativement peu d'attention. Le développement des PEMFC, à l'échelle de la cellule, se concentre sur le choix des matériaux, la durabilité des AME, la gestion de l'eau, l'architecture des plaques distributrices ou encore la gestion thermique [105-108]. Pour les stacks, le niveau de recherche se situe à l'échelle macroscopique et vise à étudier la dynamique d'un assemblage variable de cellule et à valider ou alimenter des modèles semi-empiriques.

Le comportement des piles à combustible diffère selon qu'il s'agit d'un stack ou d'une seule cellule [109-111]. Le stack est un empilement de plusieurs cellules reliées électriquement en série et alimentées parallèlement en gaz. Le comportement d'un stack varie également en fonction du nombre de cellules dont il est composé. En effet, il est courant d'observer une hétérogénéité des conditions de fonctionnements le long de l'assemblage :

- Une tension qui varie d'une cellule à une autre [112, 113],
- Un gradient de température le long du stack [114], ou encore
- Une diffusion non homogène en réactifs/produits dans l'assemblage [115].

Cette partie se concentre à l'étude du fonctionnement des PEMFC à l'échelle d'un stack. Nous y étudions l'influence des conditions de fonctionnement et leurs impacts sur l'évolution des performances dans le temps.

3.1. De la mono-cellule vers le stack

Lorsqu'on met en œuvre un stack, on peut se demander s'il est possible de prédire son comportement à partir d'une mono-cellule. Si on part du principe qu'une PAC fonctionne grâce à la somme des contributions de chaque cellule qui la compose, la question est de savoir s'il est possible d'extrapoler les observations faites à l'échelle d'une cellule à celle d'un assemblage de cellules.

L'idée d'une mise à l'échelle des performances d'une cellule à celles d'un stack a été étudiée dans différents travaux de recherche à travers l'analyse de courbe de polarisation, comme montré sur la Figure I-24 [116, 117].

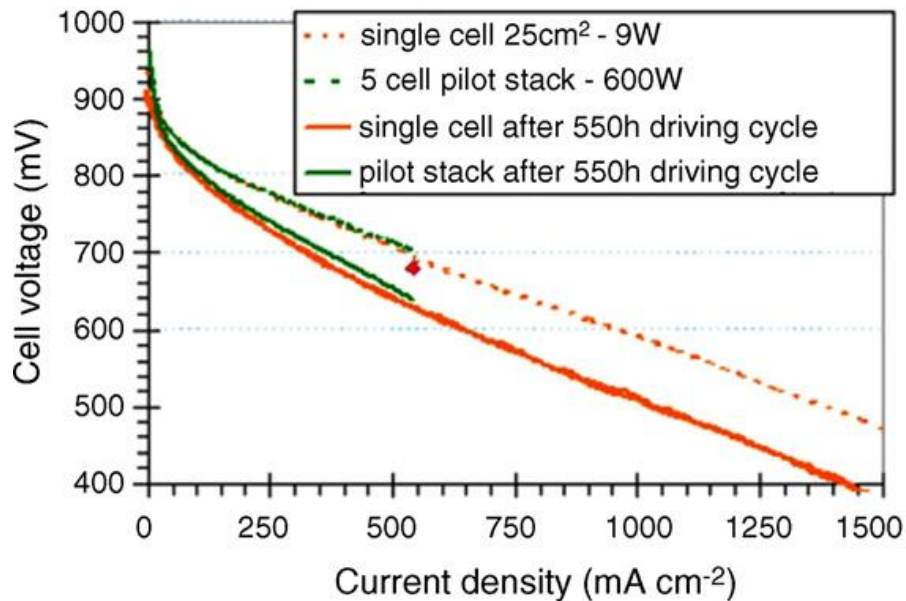


Figure I-24 : Comparaison de courbes de polarisation d'une mono-cellule (courbe rouge) et d'un stack de 5 cellules (courbe verte), avant (traits en pointillés) et après (traits pleins) fonctionnement [116].

D'autres études sont en désaccord avec cette hypothèse de mise à l'échelle des performances. Des tests de comparaison entre des mono-cellules et des stacks de 5 cellules [109, 118] ont mis en évidence des performances plus basses avec ces stacks (comme illustré Figure I-25). Selon les auteurs, les pertes de performances sont dues à une hétérogénéité de la distribution des gaz dans les stacks ainsi qu'à une résistance électrique interne supérieure. Cette analyse se base sur l'observation d'importantes chutes de performance au-dessus de 0,6 A/cm².

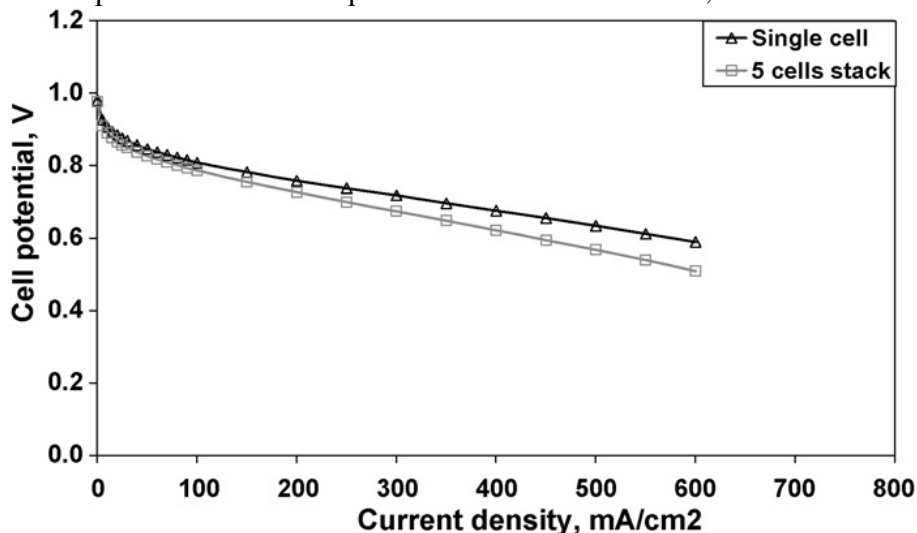


Figure I-25 : Comparaison d'une courbe de polarisation d'un stack de 5 cellules et celle d'une mono-cellule [109].

D'autres travaux de recherche affirment également que l'emploi d'une mono-cellule ne permet pas de prédire le comportement réel d'un stack. Si le potentiel en circuit ouvert, la pente de Tafel, ou encore la résistance électrique d'un stack correspondent à la somme des contributions de chaque cellule, les phénomènes de transport de masse dans un stack ne sont pas les mêmes et beaucoup plus difficiles à prédire que pour une mono-cellule [110]. Un assemblage important de plusieurs cellules (à partir de 20 cellules selon la littérature) conduit à une mauvaise dissipation de la chaleur et donc à d'importantes variations de la température le long de la pile.

Cela résulte en un gradient de température du centre vers les extrémités du stack avec parfois un écart de température proche de 26°C [110]. Bien évidemment, la présence d'un gradient de température influe sur l'humidité relative de la pile si le refroidissement n'est pas correctement mis en œuvre [116] et donc sur la conductivité protonique de la membrane. Enfin, selon la température l'eau peut être à l'état liquide ou gazeux, ce qui impact la diffusion des réactifs. Pour approfondir ces résultats, différents auteurs ont comparé des stacks de différentes tailles pour étudier la corrélation qui peut exister entre le nombre de cellules et les performances correspondantes [111, 119, 120]. Il a ainsi été admis que le nombre de cellules influe sur la diffusion des gaz, la tension du stack et la résistance électrique interne. Le rendement électrique en est alors impacté. En effet, le rendement électrique du stack chute avec l'augmentation du nombre de cellules et le risque d'apparition de défauts de fonctionnement augmente considérablement [121]. Les chutes de pression, la mauvaise diffusion des gaz et l'augmentation des résistances électriques de contact influent sur les tensions de cellule. A l'échelle d'un stack, la chute des performances, s'observe par une uniformité des tensions de cellules induites par les inhomogénéités des conditions de fonctionnement.

3.2. Uniformité des tensions de cellules

La mesure de la tension de chaque cellule est un outil de diagnostic commun pour le suivi des performances d'un stack [122, 123]. Il a été prouvé que la tension varie d'une cellule à une autre en fonction des conditions de fonctionnement. La différence de tension entre chaque cellule peut ainsi constituer un très bon moyen pour détecter d'éventuelle défaillance.

Dans les stacks, les cellules dont les tensions sont inférieures à la tension moyenne sont en général celles qui sont les plus proches de l'arrivée d'air en fonctionnement anode fermée (ou dead-end anode) [124, 125] tout comme en fonctionnement anode ouverte (ou open anode) [126, 127]. Ceci s'explique par une répartition inégale de la concentration en réactif. Il a été rapporté que les cellules les plus éloignées de l'arrivée d'hydrogène présentent une tension plus faible que la moyenne. Cependant, il est possible d'observer de faible tension au niveau des cellules situées au centre de la pile [128-130]. Ceci s'expliquerait par un assèchement de la membrane provoqué par une température de cellule élevée [131].

Des études ont permis de mesurer la dispersion de tension moyenne dans différents stacks. Zhu et al ont mesuré une dispersion moyenne de 8,8 % avec un stack de 47 cellules (1kW) par rapport à la tension moyenne [112]. Avec une PAC de 5kW, Wang et al ont trouvé une dispersion égale à 7 % à l'OCV [132]. A l'aide d'un stack composé de 100 cellules, Rodatz et al ont mis en évidence un écart type moyen de 5 % pour une densité de courant de 0,34 A/cm² [115] et, Giddey et al [112], de 16 % à 0,53 A/cm².

Les tensions de cellule nous informent uniquement de la localisation de la défaillance mais ne donnent aucune information concernant la nature du problème. Pour un stack de 100 cellules développant une puissance de 6 kW, la défaillance d'une cellule peut conduire à une perte de 1 à 10 % de puissance [115]. Une méthode pour détecter une cellule défaillante consiste à mesurer la tension de chaque cellule lors d'un fonctionnement en circuit ouvert [133]. A l'OCV, la tension des cellules défaillantes chute rapidement si une quantité importante d'hydrogène traverse la membrane [134].

La dispersion moyenne de la tension de cellule à travers les stacks varie également avec la densité de courant [119, 135]. Ahn et al ont mis en évidence ce phénomène à l'aide d'une PAC composée de 40 cellules où les premières cellules sont situées près de l'entrée d'air. L'augmentation de la dispersion moyenne des tensions (Figure I-26) de cellules avec la densité de courant est attribuée à une importante production d'eau. Toutefois une conception réfléchie d'un stack peut permettre d'améliorer les performances, par exemple avec l'adjonction d'un système de purge pour aider à l'évacuation de l'accumulation d'eau [112].

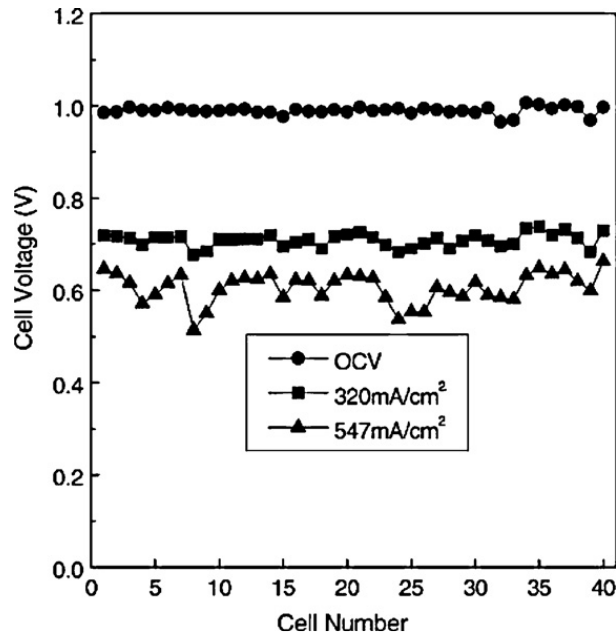


Figure I-26 : Distribution de la tension de cellule pour différents points de fonctionnement [136].

La variation de la température est également responsable de la non-homogénéité des tensions de cellule le long du stack. Les températures les plus élevées sont mesurées au centre de la pile [126]. La distribution de la température le long d'un stack est plus hétérogène à haute densité de courant (au-dessus de $0,4 \text{ A/cm}^2$) ce qui conduit à un écart plus important entre le centre et les extrémités de la PAC [114, 131].

La dispersion moyenne de la tension d'un stack résulte donc de conditions de fonctionnement hétérogènes d'autant plus que ces facteurs peuvent entrer en corrélation avec celle-ci. La mise en œuvre d'un stack requiert une attention technique particulière. Pour maintenir des conditions de fonctionnement idéales, il est nécessaire de mettre en œuvre un circuit hydraulique permettant à la fois une répartition uniforme des réactifs, une bonne évacuation de l'eau produite et une gestion thermique garantissant un faible gradient de température le long du stack [111]. Une mauvaise conception peut aboutir à une mauvaise diffusion des gaz et une dispersion trop importante de la température à travers l'assemblage [109, 115, 128]. Il faut également limiter et prêter attention aux connexions électriques entre les cellules [109].

3.3. Influence des conditions de fonctionnement

Comme l'avons vu dans la partie précédente, les conditions de fonctionnement ont une grande influence sur les performances des PEMFC. Dans cette partie, nous nous intéressons à la sensibilité des stacks aux variations de facteurs tel que la température, l'humidité ou en encore la stœchiométrie et la pression des gaz.

3.3.1. Température

La puissance délivrée par un stack a tendance à augmenter avec sa température interne et la température ambiante [137]. En effet l'augmentation de ces températures permet d'accélérer la cinétique des réactions [138], d'améliorer le transport de masse [139], la diffusion des gaz [140] et la conductivité ionique de la membrane [138]. Chu et Jiang ont réalisé des mesures pour différentes températures ambiantes. Les puissances les plus faibles sont observées pour des températures proches de 5°C tandis qu'on observe une augmentation des performances lorsque la température devient supérieure à 35°C . Cette tendance est encore plus marquée pour des densités de courant supérieures à $0,1 \text{ A/cm}^2$. Dans une autre publication [110], Chu et Jiang ont

mesuré une meilleure humidification de la membrane accompagnée d'une diffusion plus homogène des réactifs à 30 °C comparé à une température inférieure ou égale à 10 °C. Cependant, une température trop élevée peut conduire à des problèmes de gestion thermique et à un assèchement de la membrane. La déshydratation de la membrane est généralement observée pour des températures de stack supérieures à 50 °C [128, 140].

3.3.2. Humidité

L'humidité de l'air à la cathode est également un facteur qui influe sur les performances d'un stack. Il a été remarqué que l'humidité relative permet d'améliorer les performances en assurant une meilleure conductivité protonique de la membrane (cf partie 2.1). Les performances d'une PEMFC semblent être maximales lorsque l'humidité relative de l'air est comprise entre 60 % et 85 % [138].

Une faible concentration en eau à la cathode peut être palliée par une forte humidité de l'hydrogène coté anode [109, 141]. A haute densité de courant, l'humidification de l'hydrogène aide à lutter contre la déshydratation de la membrane lorsque l'humidité relative de l'air est faible [142]. Augmenter l'humidité du compartiment anodique tend à réduire les dégradations chimiques de la membrane par le monoxyde de carbone (CO) [143]. Une diminution du taux de Fluor en sortie de la pile a été observé lorsqu'on augmente la concentration en eau à l'anode [144]. Inversement, Jung et al ont révélé des chutes de performances induites par un noyage de la pile lorsque l'humidité de l'hydrogène devient trop importante pour des densités de courant supérieures à 0,25 A/cm² [145]. La gestion de l'humidité des gaz à l'anode et à la cathode passe donc par un équilibre pour trouver le bon point de fonctionnement entre noyage de la pile et assèchement de la membrane [116, 128].

3.3.3. Stœchiométrie et pression

Si certaines publications [146] ne trouvent aucune influence de la stœchiométrie sur la tension des cellules dans un stack, Bonnet et al [116] ont remarqué qu'une augmentation du débit d'hydrogène renforce la diffusion de l'eau à travers la membrane de la cathode vers l'anode. Dans le même sens, d'autres travaux soulignent l'importance de la pression de l'hydrogène sur les performances du stack [132, 147]. Augmenter la pression permet d'éviter une accumulation d'eau et donc d'obtenir des tensions de cellule plus homogènes. Avec un stack de 56 cellules (5 kW), Wang et al ont observé une amélioration des performances en faisant varier la pression à l'anode de 1 à 2 bars (Figure I-27) [132].

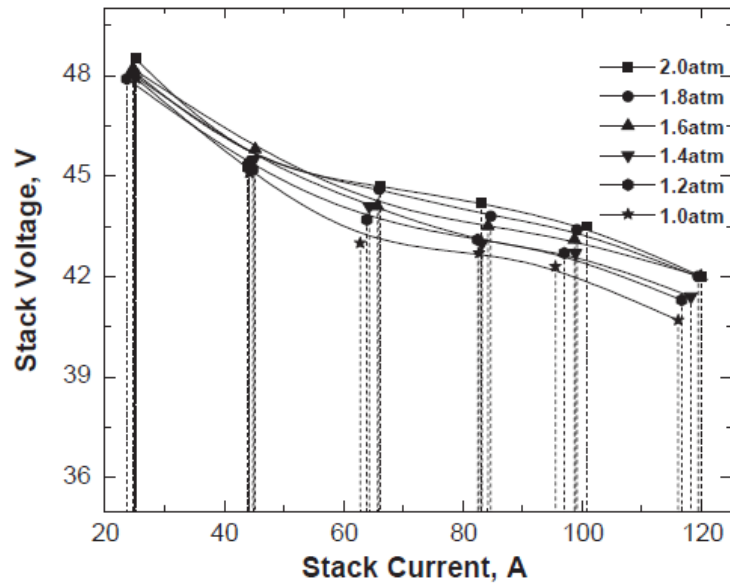


Figure I-27 : Effet de la variation de la pression anodique sur les performances d'un stack [132].

L'alimentation sous pression et les temps des purges en air et en hydrogène sont des points clé de la gestion des stacks. Les temps des purges correspondent à la durée d'ouverture des sorties des compartiments (anodique et cathodique) et à la période de ces événements. Ils permettent une meilleure diffusion des gaz et d'évacuer l'accumulation des produits, ce qui participe ainsi au bon fonctionnement du stack.

3.4. Durée de vie et vieillissement des stacks

3.4.1. Durée de vie

L'évaluation de la durée de vie des PAC est importante pour la commercialisation de ces systèmes électrochimiques. Elle est nécessaire pour évaluer l'apport de ces systèmes pour des applications données et établir une feuille de route pour leur développement en définissant des objectifs de longévité à atteindre. Le tableau ci-dessous offre une synthèse de différents tests de vieillissement qui ont été réalisés dans la littérature.

Information sur le stack	Durée du test (h)	Chute de la tension	Réf.
5-Cell, 600W	550	8 %	[119]
10-Cell	7863	11 $\mu\text{V/h}$	[148]
9-Cell	1000	5-10 $\mu\text{V/h}$	[111]
40-Cell, 5 kW	1000	40 $\mu\text{V/h}$	[149]
15-Cell	2000	20 $\mu\text{V/h}$	[75]
15-Cell	>2000	25 $\mu\text{V/h}$	[143]
2-Cell	13000	10 $\mu\text{V/h}$	[143]
64-Cell, 1 kW	3836	27 $\mu\text{V/h}$	[150]
32-Cell	668	10 $\mu\text{V/h}$	[151]
36-Cell	668	17-36 $\mu\text{V/h}$	[152]
80-Cell, 5 kW	640	72,5 $\mu\text{V/h}$	[153]
24-Cell, 500W HT-PEMFC	658	200-520 $\mu\text{V/h}$	[154]
24-Cell 500W HT-PEMFC	658	7,60 %	[155]
3-Cell	800	60 $\mu\text{V/h}$	[124]
8-Cell	5800	1 $\mu\text{V/h}$	[156]
8-Cell, 20kW	11000	2 $\mu\text{V/h}$	[157]
3-Cell, 100kW	1000	150 $\mu\text{V/h}$	[158]
6-Cell	1200	128 $\mu\text{V/h}$	[159]
20-Cell, 0.4kW	5000	1,5 $\mu\text{V/h}$	[160]
4-Cell	1000	220 $\mu\text{V/h}$	[161]

Figure I-28 : Résumé non exhaustif de différents tests de vieillissement en stack disponibles dans la littérature.

Les principales causes des chutes de performances sont la diminution de la surface active [127, 136], l'augmentation de la résistance interne [127] et les dégradations mécaniques [150, 162] et chimiques [136] de la membrane. Bien que certains tests de vieillissement mettent en avant une faible baisse des performances, le nombre d'expériences réalisées à l'échelle du stack reste faible par rapport au nombre de publications traitant du vieillissement des mono-cellules. Compte tenu du fonctionnement très complexe des PEMFC, la durée de vie des cellules est corrélée aux conditions de fonctionnement hétérogènes le long d'un stack.

3.4.2. Dégradation des performances électriques

La chute de performance d'un stack ne suit pas la même évolution d'une cellule à une autre. En effet, de nombreux travaux mettent en avant un vieillissement hétérogène des cellules des stacks [127, 155, 163]. Si l'activité catalytique reste relativement haute au niveau de l'entrée d'hydrogène (sortie d'air), elle devient beaucoup moins importante en sortie (arrivée d'air). On peut également observer une diminution de l'ECSA très inhomogène d'une cellule à une autre.

Encore une fois, la concentration inégale en eau et en réactifs le long du stack est pointée du doigt.

Il faut noter que ces dégradations dépendent également des conditions initiales de fonctionnement de chaque cellule, tel que l'épaisseur de la membrane et le chargement en platine. Yuana et al ont mis cela en évidence au moyen d'un stack composé de 4 cellules durant 1000 h de fonctionnement [161]. Si les performances de la membrane la plus fine sont meilleures au début de l'expérience, son vieillissement dans le temps est plus rapide que celui observé chez les autres cellules. L'amincissement de la membrane avec le temps est un phénomène observé dans les PEMFC [144]. Etant moins épaisse, la formation de trou est plus rapide ce qui permet à l'hydrogène de traverser la membrane plus facilement favorisant ainsi les mécanismes de dégradation de l'AME.

Tout comme en mono-cellule, les dégradations du catalyseur et la contamination de l'AME (par des matériaux non organiques) sont les principales causes du vieillissement accéléré des stacks. Ahn et al ont observé des oxydes de platine à la cathode ainsi qu'une quantité importante de silicone dans les électrodes. [136]. Luo et al ont observé une agglomération importante des particules de platine [164] et Zhan et al [165] ont observé une dégradation du catalyseur.

3.4.3. Comportement dynamique

Le comportement dynamique des stacks lors des variations de courant est très peu étudié. En effet compte tenu des difficultés rencontrées à l'échelle d'une mono-cellule, les recherches se concentrent essentiellement sur ces dernières pour prédire le comportement des stacks [166]. Lors d'une variation de courant, la quantité de réactifs doit augmenter proportionnellement à la puissance demandée. Cependant les systèmes d'alimentation (compresseur, débitmètre et autres) ont un temps de réponse plus long que les cinétiques de réaction. Ceci conduit à un déficit temporaire en oxygène et/ou en hydrogène et donc à une chute de la puissance délivrée par la PAC [167]. Sachant qu'il est difficile de maintenir des conditions de fonctionnement optimales en régime stationnaire, les performances des stacks sont grandement impactées en régime instationnaire [159]. L'inertie de la diffusion des gaz couplées au déficit en réactifs est responsable de la corrosion du carbone et de la dégradation du catalyseur et donc du vieillissement accéléré des stacks [168].

L'étude du comportement des stacks lors des phases de démarrage/arrêt (ou startup/shutdown cycles) est fondamentale pour la commercialisation des PEMFC dans l'automobile ou autre application de type transport et portable. En effet, ces phases de marche/arrêt sont très néfastes pour les PAC car elles sont responsables d'importante dégradation de l'AME [169, 170]. Lorsqu'on démarre ou arrête une PEMFC, la présence d'air à l'anode conduit à une augmentation locale du potentiel de la cathode qui peut devenir supérieure à 1 V [4]. Ces conditions deviennent alors favorables à la corrosion du carbone dont la cinétique d'oxydation est importante au-delà de 1,0 – 1,2 V [171]. Les dégradations de l'AME sont alors bien plus importantes durant les phases de démarrage/arrêt que lors d'un fonctionnement à courant constant [124].

3.4.4. Conclusion

La mise en œuvre d'un stack révèle plusieurs défis techniques pour maintenir des conditions de fonctionnement optimales. C'est pourquoi l'extrapolation des performances des mono-cellules à l'échelle d'un stack n'est pas envisageable. En effet, on ne peut pas simplement réduire le comportement d'un stack à la somme des contributions de chaque cellule qui la compose. Leurs performances restent très sensibles aux conditions de fonctionnement hétérogènes le long du stack ce qui peut se traduire par un vieillissement inhomogène des cellules. Ces conditions peuvent devenir néfastes à la PAC lors des phases instationnaires telles que les variations

importantes et répétées de courant ou pendant les démarrages/arrêts. Pendant ces phases, les PEMFC sont rudement sollicitées ce qui tend à accélérer leur vieillissement.

4. Les applications technologiques

Le contexte de transition énergétique qui vise à réduire la part des énergies fossiles dans la production de l'énergie favorise la croissance du marché des PAC. Ce contexte pousse les sociétés à privilégier des systèmes de production plus performants et non nocifs pour l'environnement. Les piles à combustible à membrane échangeuse de proton dominent actuellement ce marché puisqu'elles conviennent à de nombreuses applications regroupées en trois catégories : stationnaires, portable et transport.

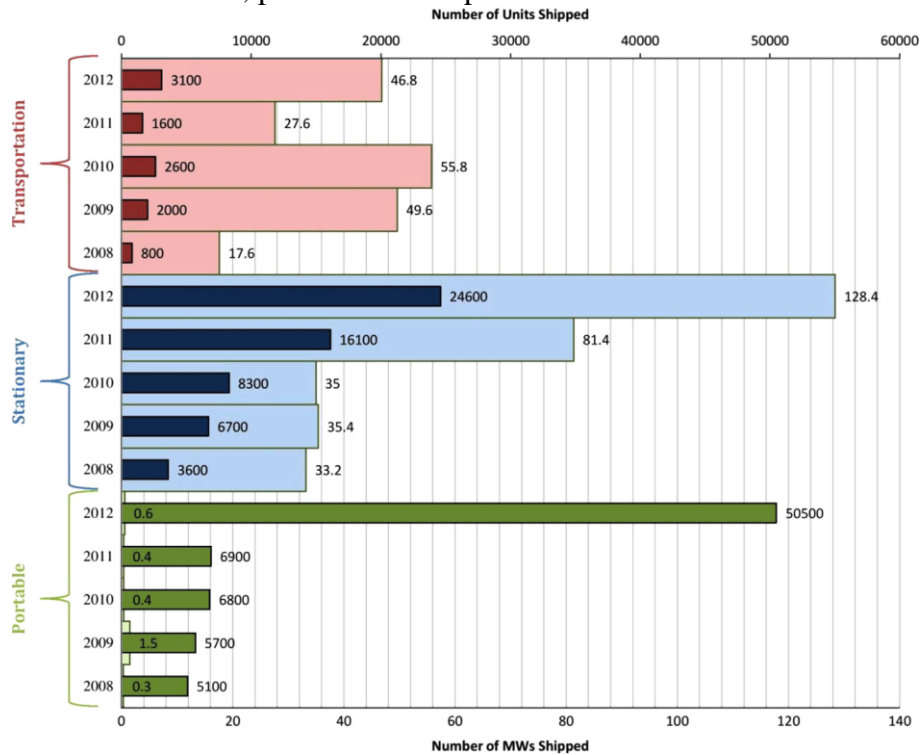


Figure I-29 : Evolution annuelle des ventes de pile à combustible entre 2008 et 2012 par secteur d'activité [172].

Si on s'intéresse au nombre de PEMFC vendu entre 2008 et 2012 (Figure I-29), on remarque que les ventes ont augmenté d'année en années pour les applications stationnaires et portables. Entre 2011 et 2012, les ventes ont été multipliées par 7 pour les applications portables. La situation est plus mitigée pour les applications de type transport. Si les ventes ont triplé entre 2008 et 2009, elles ont connu une forte baisse en 2011. Même si 2012 a été une année plus fructueuse, ces ventes n'ont pas connu de pic comme cela a été le cas pour les deux autres types d'application.

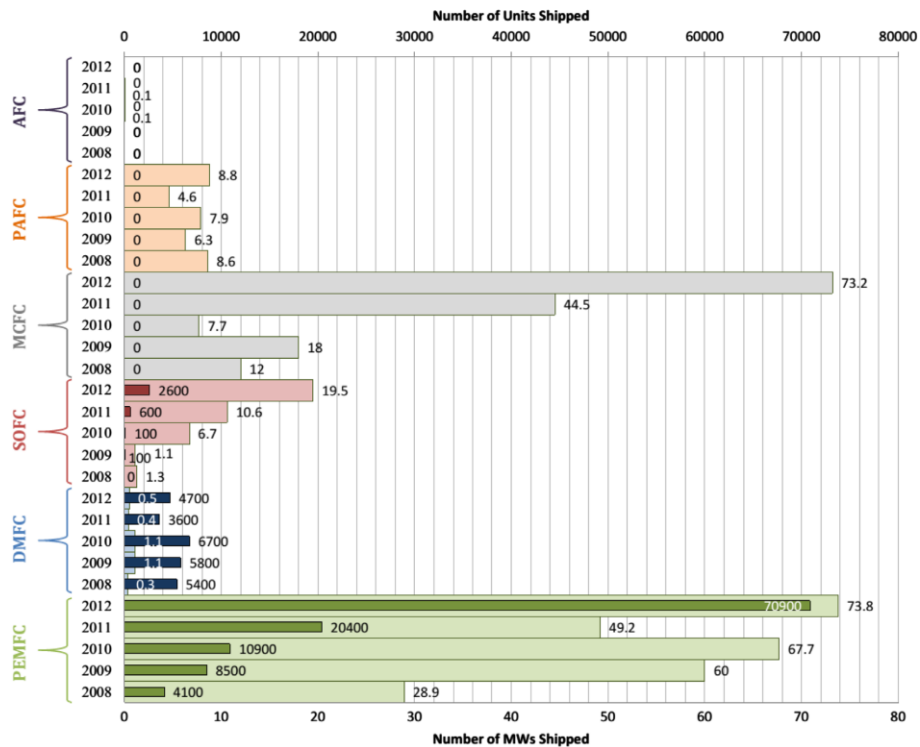


Figure I-30 : Evolution annuel des ventes de pile à combustible entre 2008 et 2012 par technologie [172].

Si on compare les ventes des différentes familles de pile à combustible (Figure I-30), on constate que les PEMFC sont, et de loin, les plus vendues dans le monde avec une forte croissance entre 2008 et 2012. Les ventes ont été multipliées par 5 de 2008 à 2011 pour culminer en 2012 à 70 900 produits vendus dans le monde.

Toutefois, cela reste à nuancer car il s'agit essentiellement de prototypes ou de systèmes servant à la démonstration. Si les PEMFC sont de plus en plus connues du grand public, c'est grâce aux efforts des industriels et des pouvoirs publics qui sont les acteurs principaux du développement et œuvrent pour leur commercialisation à grande échelle.

4.1. Domaine d'application

4.1.1. Stationnaires

Les PEMFC possèdent un potentiel intéressant pour devenir des systèmes compétitifs pour de nombreux marchés grâce à leur large gamme d'application allant des quartiers résidentiels, des alimentations électriques de secours et des sites isolés.

Chaudière électrogène

Les PEMFC peuvent jouer un rôle essentiel dans la décentralisation de la production d'énergie. En effet, ces systèmes sont capables de fournir en continu une puissance allant du kW au MW. Ils possèdent des rendements élevés (comparé aux autres systèmes de production d'électricité) et ils ne sont pas susceptibles de rejeter de produit néfaste pour l'environnement.

- Vitovalor 300-P**
- 1 Chaudière d'appoint gaz à condensation
 - 2 Préparateurs ECS
 - 3 Échangeur de chaleur Inox-Radial en acier inoxydable
 - 4 Unité hydraulique
 - 5 Régulation en fonction de la température extérieure
 - 6 Réservoir tampon d'eau de chauffage
 - 7 Serpentin pour la production d'ECS
 - 8 Reformeur
 - 9 Compteur d'énergie électrique cogénération
 - 10 Pile à combustible
 - 11 Onduleur

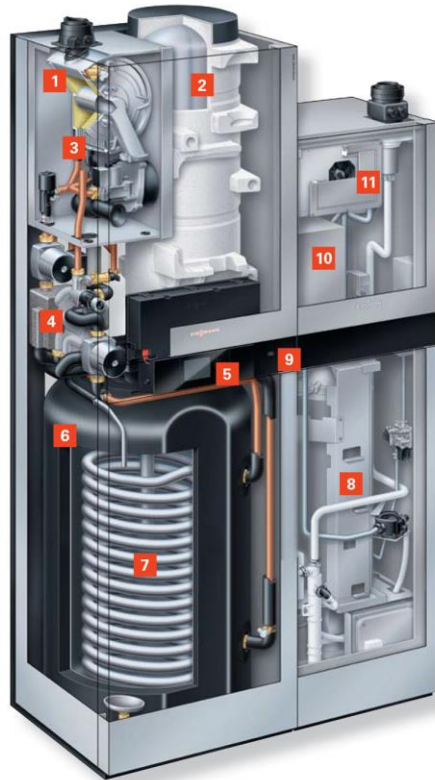


Figure I-31 : Illustration de la chaudière à cogénération Vitovalor 300-P conçu par Viessmann [173].

Ainsi, ces PAC peuvent être employées pour la production d'électricité et de chaleur (**CHP**) à l'échelle d'une maison [174-176] ou d'un quartier [177, 178]. On estime que d'ici 2030, les PEMFC pourront atteindre 50 % de parts de marché pour ce type d'application [179]. Ce marché est actuellement dominé par des sociétés japonaises, pays dans lequel 50 000 ménages sont équipés de pile à combustible qui produisent électricité et chaleur [180].

Alimentation de secours

En raison de leur haute densité énergétique, leur modularité et de leur durée de vie les PEMFC deviennent une excellente alternative aux groupes diesels pour les alimentations de secours [181]. De plus, le besoin de fiabilité constitue un argument majeur pour la croissance de ce type de piles dans ce marché. Ce type d'application concerne les hôpitaux, les data centers, les banques et autres bâtiments qui doivent être constamment alimentés en électricité.

Sites isolés

Certains sites équipés d'installations techniques, tels que les antennes de télécommunications ou encore les zones rurales dans les pays en développement, nécessitent une alimentation électrique mais ne peuvent pas être desservis par le réseau. C'est le cas des îles, des déserts, des forêts ou de la haute montagne où les contraintes géographiques et/ou économiques ne permettent pas d'approvisionner ces zones. Généralement, dans ces sites isolés les systèmes d'alimentation électrique s'appuient sur des énergies fossiles [182, 183]. Les systèmes PEMFC permettent d'obtenir des autonomies suffisamment longues pour répondre aux besoins de ces sites non raccordés au réseau électrique. Pour aller plus loin, si on adjoint à ce type de PAC un électrolyseur et une source de production électrique renouvelable, il devient alors possible de rendre certaines zones isolées énergétiquement indépendantes [184-186].

4.1.2. Applications électroniques portables

Les applications portables des PEMFC se concentrent essentiellement sur deux marchés. Le premier secteur d'applications concerne les équipements électroniques portatifs tels que les ordinateurs, les téléphones mobiles, les caméras et tout autre équipement équipé d'une batterie. Le système PAC peut alors devenir un composant interne au produit. Le second marché concerne les générateurs électriques pour des usages personnels en extérieur, communément appelés batteries externes.



Figure I-32 : Chargeur portable utilisant la technologie des PEMFC. Produit développé par myFC [187].

Les PEMFC pourraient facilement pénétrer le marché de l'électronique portable car les applications y sont nombreuses et variées. Typiquement, les applications portables des PEMFC couvrent des gammes de puissance allant de 5 à 500 W, mais également des micros piles à combustible produisant des puissances inférieures à 5 W. Avec une modularité et une densité d'énergie supérieure aux batteries rechargeables couramment utilisées, les piles à membranes protoniques devraient profiter du développement de l'électronique dans les différents secteurs de l'économie [188, 189]. La volonté de concevoir des produits plus petits, plus légers et nécessitant de plus en plus d'autonomie font des PEMFC de sérieux candidats pour ce marché [190, 191]. Même si, entre 2008 et 2011, les ventes de piles à combustible pour les applications portables représentaient 1 % du marché mondial, on considère que la vente des PEMFC devrait connaître une forte croissance dans les années à venir [192, 193].

4.1.3. Transport.

Dans un contexte de forte expansion du marché des transports et d'une production importante de gaz à effet de serre, le défi pour les industriels de l'automobile est de taille. Il s'agit de continuer à améliorer les performances des moteurs et des carburants actuels tout en développant des technologies alternatives.

En effet, à l'heure actuelle, les transports sont responsables d'environ 17 % des émissions de gaz à effet de serre dans le monde [194]. De plus, ces systèmes dépendent majoritairement des énergies fossiles et sont responsables de 64 % de la consommation de pétrole d'après la banque mondiale [195]. La volonté de concevoir des systèmes éco-responsables et offrant de meilleurs rendements constitue donc le principal moteur de développement de ces industries.

Partant de ce constat, les PEMFC constituent une des technologies capables de répondre à ces objectifs. Les piles à combustible offrent la possibilité de concevoir des solutions de mobilité zéro émission sans compromettre la fiabilité et la rentabilité des systèmes de transport. Des rendements presque deux fois supérieurs à ceux des moteurs à combustion ont été mis en évidence [196].

Automobile

Les PEMFC sont utilisées pour deux catégories de véhicules :

- Les véhicules légers tels que les véhicules utilitaires et de tourisme.
- Les véhicules dits lourds comme les camions et les transports en commun sur route.

De nos jours, de plus en plus de véhicules électriques circulent sur les routes du monde entier. On peut citer la BMW i3 et la Renault Zoé. Cependant l'autonomie des véhicules actuels, utilisant des batteries, constitue un verrou commercial. En effet une voiture équipée de batterie possède 100 à 200 km [197, 198] d'autonomie contre 500 à 700 km pour une voiture à moteur thermique. De plus, le temps de recharge de la batterie est de l'ordre de 3 à 9 h [197, 198] alors qu'un plein d'essence et/ou diesel ne nécessite que quelques minutes. Ce sont les raisons pour lesquelles certains constructeurs ont conçu des véhicules s'appuyant sur la technologie des PEMFC. Le plus connue, la Toyota Mirai (Figure I-33), commercialisée depuis 2014 et d'une puissance de 114 kW, offre une autonomie d'environ 500 km [199].



Figure I-33 : Photo de la Toyota Mirai commercialisée en 2014 au Japon [200].

Les bus électriques équipés de PEMFC constituent le meilleur moyen de démonstration pour cette technologie de pile à combustible, ce qui profite à la recherche et au développement de ces systèmes.

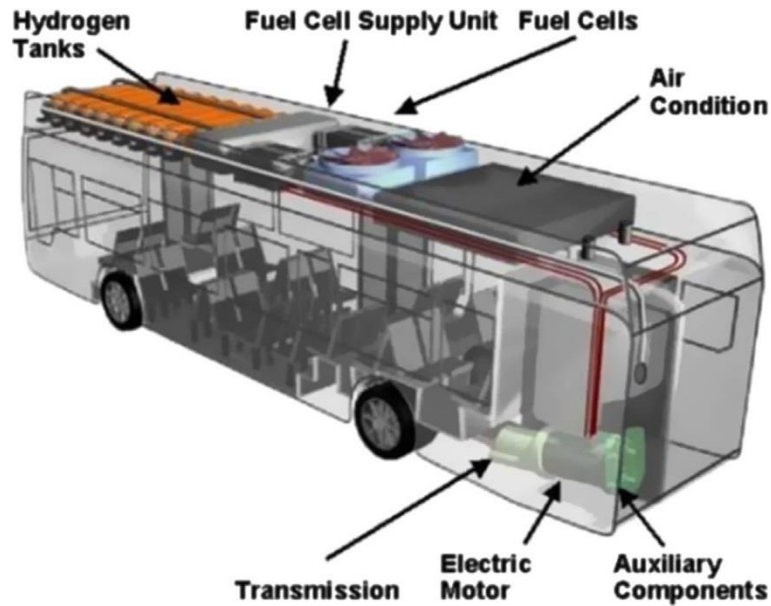


Figure I-34 : Principaux composants d'un bus Mercedes-Benz Citaro alimenté par une PEMFC [201].

En développant des transports en commun équipés de piles à membrane échangeuse de proton les acteurs politiques et économiques des pays de l'OCDE cherchent à dynamiser les zones fortement urbanisées tout en réduisant les nuisances environnementales (bruit, pollution de l'air et trafic).

Groupes auxiliaires de puissance

Les APU (Auxiliary Power Units) sont des sources de puissances qui alimentent les systèmes embarqués dans les transports. Ces groupes de puissance auxiliaires alimentent les systèmes d'air conditionné, les ordinateurs de bords, les appareils de communication, l'éclairage et autres systèmes électroniques présents dans les véhicules de transport routiers, ferroviaires, maritimes, aéronautiques et aérospatiaux [202]. La modularité de la technologie PEMFC devrait permettre la conception de groupes auxiliaires de puissance plus efficaces, plus légers et totalement autonome du système de propulsion/traction [203]. Avec l'accroissement des équipements électroniques dans les transports, la consommation de ces moyens de locomotion ne cesse d'augmenter [204]. Ceci devrait être bénéfique pour les PEMFC qui verront leurs ventes augmenter.

En résumé, les PEMFC sont utilisables pour différentes applications (transports, stationnaires et portables) qui requièrent entre quelques W et MW. Parmi les différents marchés, on notera la volonté des constructeurs automobiles de commercialiser des véhicules électriques équipés de PEMFC. En effet, cette technologie est complémentaire de celle des batteries et représente une alternative sérieuse aux moteurs thermiques. Cependant, bien que les progrès technologiques soient constants, les PEMFC présentent encore des inconvénients qui limitent leur commercialisation à grande échelle.

4.2. Limites au déploiement des systèmes PEMFC dans la société

Le développement d'une industrie compétitive de piles à combustible à membrane protonique passe par trois points :

- Le développement de la filière hydrogène.
- La diminution du coût des systèmes.
- L'amélioration de leur durée de vie et la fiabilisation des systèmes.

4.2.1. Le développement de la filière hydrogène

L'hydrogène est un élément abondant dans l'univers mais il n'est pas disponible à l'état naturel, isolé des autres atomes, car on le trouve uniquement lié à un autre élément. Ces dernières années, la production annuelle d'hydrogène était proche de 60 millions de tonnes (soit environ 140 Mtep = 5880 GJ avec 1 tep qui correspond au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole) [205]. Selon le ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, les besoins énergétiques des transports français se sont élevés à près de 49 Mtep pour l'année 2013. Si l'hydrogène produit dans le monde était destiné à alimenter des véhicules équipés de PEMFC, il pourrait couvrir près de trois fois les besoins du parc automobile français. Toutefois, cet hydrogène est essentiellement destiné à l'industrie chimique et pétrochimique. Par exemple, environ 50% de la consommation mondiale d'hydrogène est employé pour la production d'ammoniac (NH_3) [206].

Production de l'hydrogène

Il existe plusieurs procédés permettant de produire de l'hydrogène. Cependant, sa production est essentiellement issue de matières fossiles. Le reformage du méthane, qui représente 48% de la production totale, est la technique la plus économique et la plus répandue [207]. Les hydrocarbures liquides et le charbon correspondent respectivement à 30% et à 18% de la production totale [207, 208]. Malheureusement ces modes de production sont polluants car ils émettent du CO_2 et d'autres gaz à effet de serre.

L'électrolyse permet de décomposer une molécule d'eau (H_2O) en dihydrogène (H_2) et en dioxygène (O_2) grâce à un courant électrique. Elle offre donc la possibilité de produire de l'hydrogène à partir d'électricité issue d'énergies renouvelables qui ne produit aucun gaz à effet de serre. La surproduction d'électricité renouvelable serait à l'avenir un moyen écoresponsable de produire de l'hydrogène peu, voire non carboné. Il ne faut pas oublier que le rendement relativement faible des électrolyseurs (de l'ordre de 50 %) peut constituer un frein supplémentaire au développement de la filière hydrogène.

Stockage de l'hydrogène

L'hydrogène a une densité énergétique massique trois fois plus importante que les hydrocarbures liquides (gazole, essence, GPL butane, GPL propane). Cependant, à 700 bar, sa densité d'énergie est trois fois plus faible que ces mêmes hydrocarbures liquides [209]. En d'autres termes, il est plus difficile de stocker la même quantité d'énergie sous forme d'hydrogène gazeux que de carburants liquide et même de gaz naturel.

Pour diminuer le volume d'un gaz, à température constante, il faut augmenter sa pression. Ainsi, à 700 bars, l'hydrogène possède une masse volumique de 42 kg/m^3 contre 0.09 kg/m^3 à pression et température normales. À cette pression, on peut stocker 5 kg d'hydrogène dans un réservoir de 125 litres. La liquéfaction de l'hydrogène, en le refroidissant à très basse température, permet d'augmenter sa masse volumique. Il se liquéfie lorsqu'on le refroidit à une température inférieure à -253°C . A cette température, et pour une pression de 1 bar, l'hydrogène liquide possède une masse volumique de près de 71 kg/m^3 . Dans ces conditions, on peut stocker 5 kg d'hydrogène dans un réservoir de 75 litres.

Cependant le processus de liquéfaction est gourmand en énergie et nécessite des installations complexes et est plus énergivore que la compression [208, 210]. Ceci explique ainsi pourquoi l'hydrogène liquide est jusqu'à deux fois plus cher que l'hydrogène à l'état gazeux [211]. Le stockage de l'hydrogène comprimé dans des réservoirs est donc plus répandu, bien que d'autres techniques de stockage soient en cours de développement.

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide, conservé au sein d'un autre matériau, est une alternative actuellement en développement. On peut citer à titre d'exemple la formation d'hydrures métalliques solides par réaction de l'hydrogène avec certains alliages métalliques [212, 213]. Ces méthodes de stockage sous forme solide mettent en jeu des mécanismes d'adsorption de l'hydrogène à la surface d'un matériau [214-216].

Distribution de l'hydrogène

Quant au transport et à la distribution de l'hydrogène, différentes options existent. L'hydrogène peut être transporté sous forme gazeuse ou liquide par camions ou acheminé par pipelines. La rentabilité des moyens de distribution dépend du volume d'hydrogène transporté mais également de la distance à couvrir. Les pipelines sont caractérisés par un faible coût de fonctionnement mais s'appuient sur des infrastructures importantes qui nécessitent de gros investissements. On privilégie cette méthode pour transporter d'importantes quantités de gaz sur de longues distances. A travers le monde, il existe plusieurs milliers de kilomètres de pipelines qui sont utilisés pour acheminer de l'hydrogène utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique. En Europe du nord, Air Liquide gère le plus grand réseau de distribution (Figure I-35).



Figure I-35 : Les différents réseaux de distribution en gaz gérés par Air Liquide en Europe du Nord [217].

Avec 879 km de pipelines, son réseau s'étend du sud des Pays-Bas au nord de la France en passant par la Belgique.

La commercialisation à grande échelle des PEMFC nécessitera sans aucun doute un fort développement de l'infrastructure hydrogène pour produire, stocker et acheminer l'hydrogène aux industrielles et au grand public [218, 219].

4.2.2. La diminution du coût des systèmes

Un système à pile à combustible est composé de plusieurs cellules élémentaires qui composent le stack et de différents auxiliaires (compresseur, système de refroidissement, humidificateurs de gaz...). Si le stack représente à lui seul environ 50% du coût total du système, les électrodes

correspondent à la moitié du prix d'un stack, soit environ 25% du prix total du système PAC [220].

Ainsi de nombreux efforts ont été faits ces dernières années, pour diminuer la quantité de platine contenue dans les électrodes : elle a été divisée par 2 depuis 2006. D'après le département américain de l'énergie (**Department of Energy, DoE**), le coût par unité de puissance des systèmes PEMFC atteignait 55 \$/kW en 2014 contre 124 \$/kW en 2006 [221].

Toutefois, ce coût reste actuellement éloigné de celui fixé en 2006 par le DoE, qui envisageait un coût de 30 \$/kW pour l'année 2015. Cet objectif de 30 \$/kW reste toujours d'actualité mais aucune date n'a été communiquée. Faute d'alternative, il est difficile de diminuer la quantité de platine contenu dans les électrodes (0.2 mgPt/cm^2 au minimum) sans impacter les performances et la durée de vie des piles.

4.2.3. L'amélioration de leur durée de vie.

La commercialisation des PEMFC passe également par l'allongement de la durée de vie des systèmes. Les pays de l'OCDE soutiennent les programmes de développement afin de garantir, d'ici 2020, une durée de vie minimale de 40.000 heures pour les applications stationnaires. Pour l'application automobile, l'objectif est d'afficher une durée de vie de 5.000 heures (équivalent à 250.000 km) afin de se rapprocher des durées de vie des moteurs thermiques [169]. Ces objectifs sont définis par rapport à un critère de chute de performance du système de 10% par rapport au début de vie [169]. C'est ainsi que l'on définit la fin de vie des PEMFC.

En ce qui concerne les applications portables et transport, les principales causes de la dégradation prématurée des systèmes sont : les phases de démarrage/arrêt, les variations brusques et répétées de courant et les dégradations liées aux impuretés contenues dans l'hydrogène.

De manière générale, le comportement des PEMFC durant les phases transitoires (démarrage/arrêt et variations brusque de courant) constitue le principal frein de développement de ces systèmes dans l'automobile et les applications portables. Toutefois, l'association de pile à combustible à membrane protonique avec une source d'énergie secondaire contribuerait à pallier ces contraintes. On parle alors d'hybridation.

4.3. Hybridation des PEMFC

Pour les transports, une PEMFC couplée à un réservoir de carburant peut offrir une densité de stockage d'énergie plus élevée que les batteries conventionnelles. De plus, les piles à combustible offrent un meilleur rendement que les moteurs thermiques couplés à des générateurs électriques.

Cependant, d'un point de vue système, ces convertisseurs électrochimiques présentent des caractéristiques inhérentes insuffisantes (temps de démarrage long, dynamique lente...) et une non-réversibilité en puissance (les PAC ne permettent pas de récupérer l'énergie dissipé lors des phases de freinage et/ou de décélération) qui ne leur permettent pas de répondre directement aux exigences des systèmes de transport. En effet, outre le besoin d'autonomie, ces applications sont caractérisées par des amplitudes de variation de puissance importantes et des transitoires très rapides par rapport aux dynamiques des PEMFC.

Rappelons également qu'en plus d'être techniquement contraignantes, les phases transitoires sont néfastes pour les PEMFC. Elles provoquent un déficit temporaire en réactifs et induisent une variation importante de potentiel responsable de la dégradation du support carbone et du catalyseur des électrodes.

Pour pallier à ces contraintes, le développement des PEMFC s'est orienté vers la conception de systèmes hybride en leur adjoignant une source d'énergie secondaire. Ainsi dans les transports

électriques équipés de pile à combustible, il devient courant de retrouver des applications s'appuyant sur l'association de PEMFC et d'autres systèmes électrochimiques : batteries ou supercapacités (Figure I-36).



Figure I-36 : Tramway hybride chinois circulant à Samsun en Turquie. Conçut par la société chinoise Tangshan Railway Vehicule, il est alimenté par une pile à combustible couplée à des batteries [222, 223].

Aujourd'hui, les supercapacités ont atteint un stade de développement qui leur permet de répondre aux exigences de ce stockage auxiliaire [224-226]. Plus fiables et moins néfastes pour l'environnement que les batteries, les supercapacités possèdent également des temps de charges plus courts, des durées de vies plus longues mais aussi des densités de puissance plus élevées le tout à moindre coût.

Elles possèdent ainsi toutes les caractéristiques idéales pour concevoir des systèmes hybrides afin d'améliorer les performances des systèmes PEMFC. Le concept de système hybride PAC-SC permet de répondre aux besoins des différents systèmes portables et de transport en matière de poids, d'autonomie, de temps de charge, de durée de vie et de puissance instantanée. En effet, la PEMFC délivre la puissance moyenne nécessaire au fonctionnement, tandis que la puissance fluctuante est délivrée par les SC.

5. Hybridation des PAC avec des supercapacités

5.1. Technologie des supercapacités

5.1.1. Généralité

En 1853, Hermann von Helmholtz fut le premier à étudier la nature capacitive de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide. En appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un électrolyte il mit en évidence deux répartitions superficielles de charges à l'interface solide-liquide, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique de signe opposé côté électrolyte.

Cependant, il a fallu attendre le développement de matériaux poreux pour électrodes tels que le charbon actif, vers la fin des années 70, pour voir apparaître les premiers condensateurs à double couche électrochimique. Les premières supercapacités (SC) ont été conçues sous la forme de petits composants produits pour l'électronique de faible puissance. Aujourd'hui, la gamme de puissances des SC est bien plus étendue. Des capacités qui vont du Farad aux milliers de Farads avec des courants de fonctionnement atteignant plusieurs centaines d'ampères ainsi que des puissances spécifiques de quelques $\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$. Avec une durée de vie élevée (> 100000 cycles) et un bon rendement du cycle de charge-décharge ($\gg 0,9$) les performances des supercapacités leur ouvrent une large gamme d'applications. Ces performances, susceptibles d'être améliorées avec le temps, expliquent l'intérêt que suscitent les SC en tant que moyens de stockage de l'énergie. Ces composants sont notamment envisagés pour compléter des sources d'énergie électriques de faible densité de puissance telles que les piles à combustible.

Les supercapacités ou supercondensateurs, constituent ainsi une technologie récente de stockage de l'énergie. En termes de puissance spécifique, elles se situent entre le condensateur et les accumulateurs électrochimiques (Figure I-37).

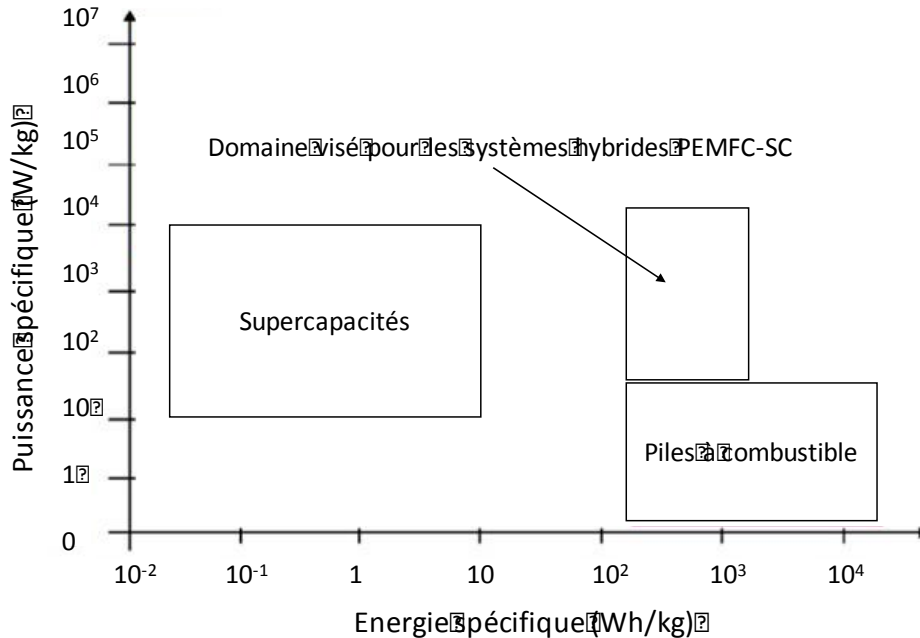


Figure I-37: Diagramme de Ragon.

Les supercapacités stockent l'énergie grâce à des réactions électrochimiques. En ce qui concerne les condensateurs, le stockage de l'énergie peut être électrostatique et/ou électrochimique. Contrairement aux condensateurs, les SC sont capables de stocker des

quantités plus importantes d'énergie électrique. Elles ont aussi l'avantage d'avoir une durée de vie plus importante [227]. La quantité d'énergie stockée est fonction de la surface de l'interface diélectrique-électrode qui détermine la capacité du composant électrique. Les SC ne possèdent pas de diélectrique, mais un électrolyte et des électrodes poreuses, les distinguant des condensateurs d'un point de vue technologique. L'organisation de la distribution des ions de l'électrolyte dans les pores des électrodes assure le stockage de l'énergie. On parle ainsi de double couche électrochimique.

5.1.2. Principe

L'expression de la capacité C d'un condensateur plan (ou condensateur à isolant) est donnée par :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$$

Équation 68

Avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du diélectrique, S la surface de chaque électrode et d l'épaisseur du diélectrique (Figure I-38).

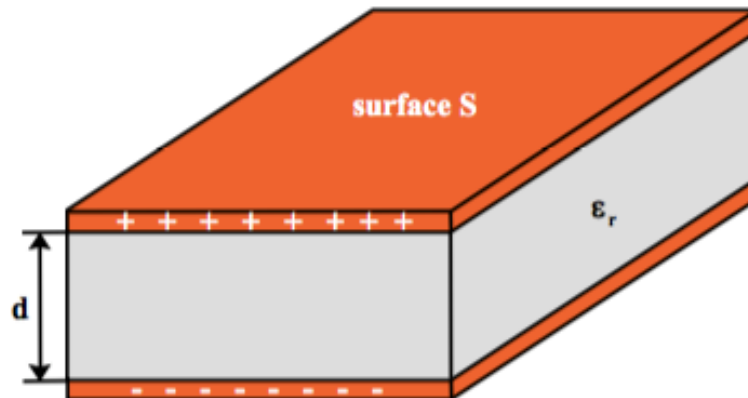


Figure I-38 : Illustration d'un condensateur plan [227].

L'énergie emmagasinée par ce condensateur s'exprime par :

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

Équation 69

Si la capacité C est supposée indépendante de la tension, l'Équation 68 et l'Équation 69 montrent qu'il existe deux stratégies permettant d'accroître la capacité d'un tel dispositif et donc la quantité d'énergie stockée :

- La première consiste à utiliser un diélectrique possédant une permittivité relative élevée et une tension de fonctionnement importante.
- La seconde repose sur l'accroissement du rapport S/d en diminuant l'épaisseur du diélectrique et en augmentant la surface des électrodes.

Si on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes (anode et cathode), en aluminium, plongées dans l'électrolyte, l'électrolyse provoque la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium (alumine) à la surface de l'anode. L'alumine étant un isolant, on obtient un condensateur dont le diélectrique est la couche d'alumine. L'épaisseur de la couche d'alumine est d'autant plus grande que la tension appliquée est élevée. Au bout d'un certain temps la couche d'alumine ainsi formée atteint une résistance suffisamment importante et le courant

diminue fortement pour ne plus être qu'un courant de fuite. C'est ainsi qu'a été inventé le condensateur électrolytique [228].

Ces condensateurs offraient jusqu'à présent les plus fortes capacités, typiquement quelques mF. Les supercapacités ont révolutionné la technologie des condensateurs. Avec des capacités de l'ordre du kF, elles dépassent largement toutes les autres technologies de cette grande famille. La différence fondamentale avec la technologie électrolytique réside dans l'absence apparente de couche diélectrique (Figure I-39).

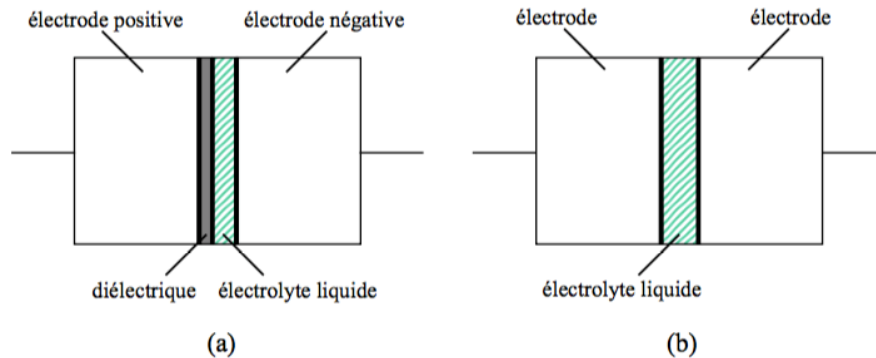


Figure I-39 : Comparaison entre un condensateur électrolytique (a) et une supercapacité (b) [227].

En effet, le principe de base des supercapacités repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide [229]. Le stockage d'énergie s'effectue par la répartition des ions contenus dans l'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode sous l'effet d'une différence de potentiel. Ceci donne naissance à ce qu'on appelle la double couche électrique qui se crée aux interfaces. Son épaisseur se limite à quelques nanomètres. Quant à la fonction diélectrique, elle est assurée par les molécules du solvant de l'électrolyte [230].

On peut donc schématiser une supercapacité par deux capacités connectées en série à une résistance ionique associée à l'électrolyte (Figure I-40).

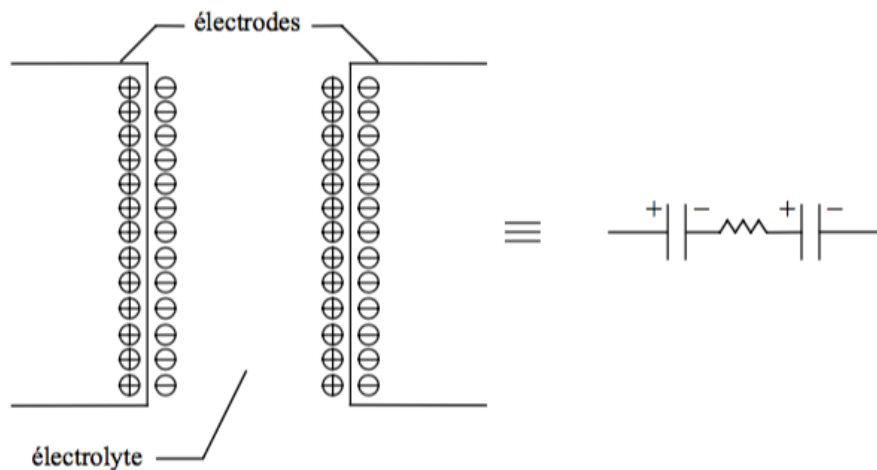


Figure I-40 : Principe des supercapacités [227].

Pour exploiter au maximum cette double couche électrique, il convient d'accroître la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte sans augmenter outre mesure le volume total de l'ensemble. Pour cela on fait appel à des matériaux poreux de très grande surface spécifique, comme le carbone activé, pour concevoir les électrodes (Figure I-41).

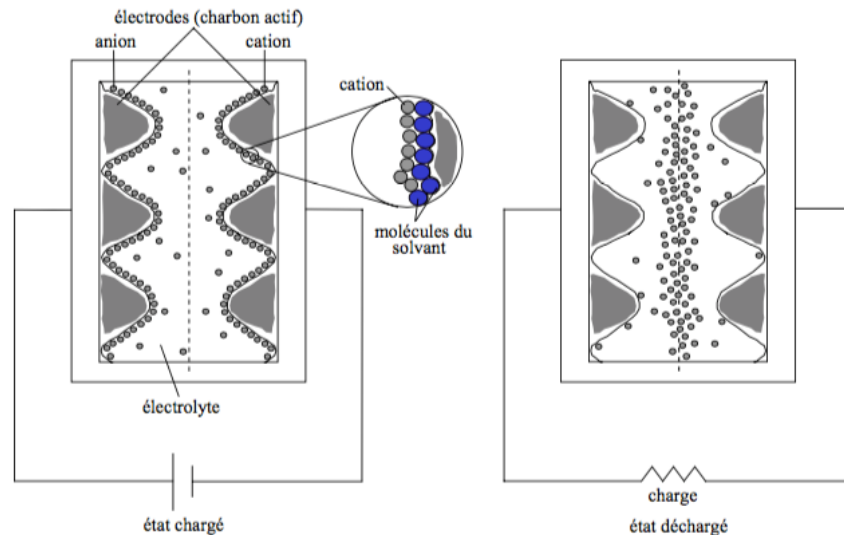


Figure I-41 : Structure interne d'une supercapacité [227].

5.1.3. Electrodes

Suivant la nature des électrodes, on peut classer les SC en deux groupes :

- Les supercapacités électrostatiques : technologie d'électrodes au charbon actif.
- Les supercapacités électrochimiques : technologie d'électrodes aux oxydes métalliques (oxyde de ruthénium, oxyde d'iridium) ou aux polymères conducteurs électroniques (polypyrrole, polythiophène, polyaniline).

(I) Supercapacités électrostatique

Actuellement, le carbone activé (Figure I-42) est le matériau le plus employé [231]. L'électricité est uniquement stockée par accumulation de charge dans la double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte. L'absence de réaction chimique permet alors une excellente réversibilité ce qui leur confère une longue durée de vie, théoriquement infinie (> 100 000 cycles de charge et décharge). Citons deux autres particularités de ces supercapacités :

- Le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une grande densité de puissance.
- Le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

Le carbone activé est obtenu par calcination et activation de matières hydrocarbonées comme le bois de pin. Il existe deux types d'activation : physique ou chimique [232].

- Lors d'une activation physique, les produits végétaux sont broyés, concassés et carbonisés à 600°C. Ce procédé nécessite un mélange de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Le carbone obtenu est relativement exempt d'impureté et présente une porosité peu distribuée.
- Lors de l'activation chimique, la sciure de bois de pin est imbibée d'acide phosphorique et puis chauffée à haute température.

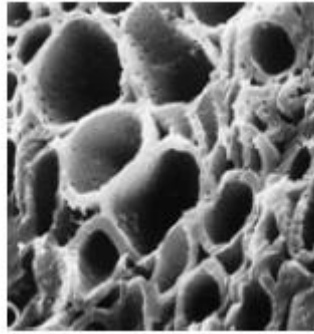


Figure I-42 : Vue au microscope de la surface d'une électrode au carbone activé [227].

D'autres technologies, comme les SC Maxwell, sont basées sur l'utilisation de tissu de carbone (ou tissu activé) (Figure I-43). Ce matériau est conçu par tissage (ou grammage) de fibres de carbone (fabriquées à partir de polyacrylonitrile). Le procédé de fabrication de ces fibres nécessite des hydroxydes de terres rares ou de nickel, qui en réagissant avec le carbone créent une porosité particulière. Le tissu de carbone possède une porosité bien supérieure au carbone activé, une meilleure conductivité électronique mais les procédés de fabrication restent toutefois onéreux [233].



Figure I-43 : Structure d'un tissu de carbone activé observé au microscope électronique [227].

(II) Supercapacité électrochimique

Pour cette technologie, on parle d'interface pseudo-capacitive. Deux types de matériaux sont utilisés pour concevoir les électrodes [234, 235]:

- Les oxydes métalliques conducteurs électroniques.
- Les polymères conducteurs électroniques.

Concernant les oxydes métalliques, il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le milieu électrolytique, ce qui limite le nombre de candidats possibles. On utilise principalement l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sulfurique [236]. Cette technologie est relativement onéreuse, aussi bien au niveau de la matière première que des procédés de fabrication.

Quant aux polymères conducteurs électroniques, tels que le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline [237], ils permettent d'atteindre des capacités spécifiques élevées, de l'ordre de 200 F.g^{-1} à 400 F.g^{-1} . Cependant, des limites en termes de stabilité en température, ainsi que de durée de vie sont à noter.

5.1.4. Electrolytes

La puissance maximale qui peut être fournie par une source d'énergie électrique dépend directement de sa résistance interne. Celle des supercapacités dépend à la fois de la conduction électronique, c'est-à-dire des caractéristiques des électrodes, et de la conduction ionique. Cette dernière est essentiellement liée aux caractéristiques de l'électrolyte, telles que :

- La concentration en porteurs de charges libres,
- la mobilité de ces porteurs,
- la solvatation des ions,
- et la valence des ions.

De plus, la densité d'énergie des supercapacités dépend fortement de leur tenue en tension, paramètre lié à la stabilité électrochimique du solvant électrolytique. Ceci constitue donc le second critère de choix des électrolytes utilisés dans la fabrication des supercapacités. Ainsi on trouve deux types d'électrolytes :

- Electrolytes aqueux,
- Electrolytes organiques.

Les électrolytes aqueux sont des électrolytiques de faible résistance avec une conductivité ionique de l'ordre de 800 mS.cm^{-1} , mais limités à une tension maximale de 1V.

Les électrolytes organiques permettent d'atteindre une tension élevée, de l'ordre de 3V, mais possèdent une résistance plus importante avec une conductivité de l'ordre de 10 mS.cm^{-1} . Il faut également ajouter que les électrolytes organiques sont très inflammables et toxiques.

5.1.5. Séparateur

La construction des supercapacités fait également intervenir une membrane isolante poreuse séparant physiquement et électriquement les deux électrodes imprégnées d'électrolyte. Ces séparateurs sont destinés à empêcher le contact électrique entre les deux électrodes et d'assurer la stabilité mécanique. Il s'agit de membranes poreuses à travers lesquelles migrent les ions. Le papier cellulosique et le polypropylène peuvent être utilisés comme séparateur mais le polytétrafluoroéthylène est plus courant à cause de sa forte résistance mécanique et de sa faible épaisseur qui permet d'augmenter la densité énergétique des SC.

5.2. Caractérisation des SC

Pour caractériser les SC étudiées dans ces travaux de recherche, nous nous sommes tout d'abord orientés vers un modèle à deux branches d'après les travaux de F.Belhachemi et Zubieta [227, 238] (Figure I-44). Cependant, ce modèle constitue uniquement une première approche simpliste et reste limité, notamment pour l'analyse du comportement des SC dans le domaine fréquentiel. C'est pourquoi nous avons également introduit le modèle TLM (Transmission Line Model, modèle de la ligne de transmission) pour obtenir une représentation la plus fiable possible pour les mesures de spectroscopie d'impédance.

5.2.1. Modèle à deux branches (domaine temporel)

Le modèle à deux branches repose sur la répartition de l'énergie électrostatique d'une supercapacité : une branche rapide qui caractérise la charge et la décharge de la SC, comprenant la résistance série R_1 et la capacité C_1 , ainsi qu'une branche lente qui caractérise la redistribution

des charges en l'absence d'alimentation, constituée de R_2 et C_2 . Ce modèle peut être représenté par circuit électrique équivalent tel qu'illustré ci-dessous :

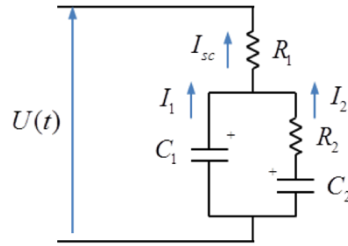


Figure I-44 : Modèle électrique à 2 branches d'une supercapacité.

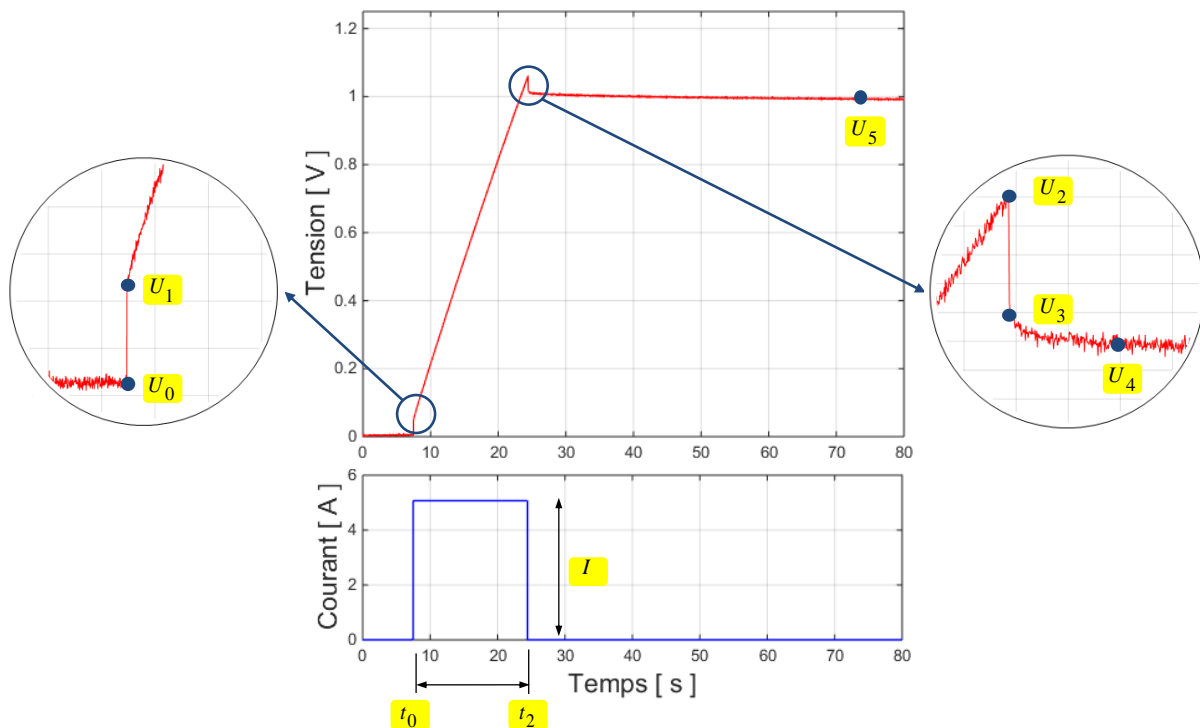


Figure I-45 : Schéma de principe d'identification des paramètres [239].

La Figure I-45, représentant la réponse en tension d'une supercapacité soumise à un échelon de courant constant, présente les valeurs nécessaires pour l'identification des paramètres.

Identification de R_1

En pratique, le courant qui circule dans la seconde branche est considéré négligeable pendant les phases de charge et de décharge, d'où l'appellation de branche lente. Ainsi, nous avons deux circuits équivalents :

- Un pour la phase de charge/décharge (Figure I-46) et
- un pour la phase de redistribution de la charge stockée (Figure I-47).

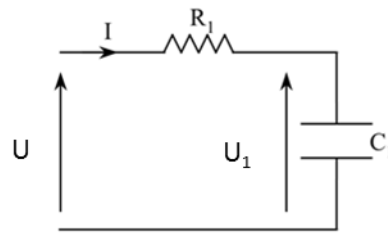


Figure I-46 : Circuit équivalent pendant la phase de charge.

La résistance série R_1 est déterminée au début de la charge lors de la variation brusque de la tension due au passage du courant. La loi d'Ohm permet alors de déterminer la valeur de la résistance :

$$U(t) = R_1 I(t) + \frac{Q_1(t)}{C_1}$$

Équation 70

$$R_1 = \frac{U_1 - U_0}{I}$$

Équation 71

Identification de C_1

Pour déterminer la valeur de la capacité, on considère que la capacité de double couche des SC est constante pendant la charge (Figure I-46). Ainsi, grâce à la relation caractéristique des condensateurs, $I(t) = C \times \frac{dU(t)}{dt}$, nous obtenons la valeur de C_1 via une régression linéaire :

$$C_1 = I \times \frac{t_2 - t_0}{U_2 - U_1}$$

Équation 72

Une fois que le courant de charge est coupé, commence la phase de redistribution et le circuit équivalent prend la forme présentée sur la figure suivante :

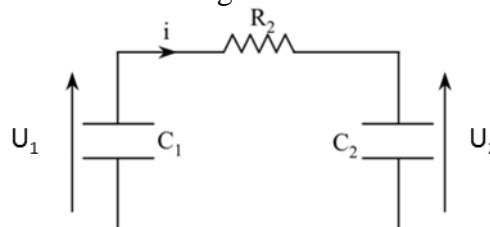


Figure I-47 : Circuit équivalent pendant la phase de redistribution de la charge stockée.

Identification de R_2

Sachant qu'au départ de la phase de répartition il n'y a pas de charge stockée sur C_2 [227, 240] on peut calculer R_2 comme :

$$R_2 = \frac{(U_3 - U_2)}{I}$$

Équation 73

Identification de C_2

A la fin de la phase de redistribution, la tension aux bornes de la SC évolue lentement, voire plus du tout. Les tensions U_1 et U_2 aux bornes des capacités C_1 et C_2 peuvent être considérées comme égales. En appliquant l'équation de conservation de la charge pour le circuit électrique considéré (Figure I-47), on obtient la relation permettant de déterminer C_2 :

$$C_1 \times U_3 = C_2 \times U_5 + C_1 \times U_5$$

Équation 74

D'où,

$$C_2 = \frac{C_1 \times (U_3 - U_5)}{U_5}$$

Équation 75

5.2.2. Modèle TLM (Domaine fréquentiel)

L'approche Transmission Line Model (TLM) développé initialement par de Levie [241, 242] est basée sur l'hypothèse que les électrodes sont composées d'un assemblage de pores horizontaux de taille identique. Chaque pore a une longueur égale à l'épaisseur de l'électrode, notée d , et contient une phase conductrice d'ions (électrolyte) et une phase solide, très souvent du carbone, conductrice d'électrons. La dérivation de l'impédance se fait en raisonnant sur une seule électrode et plus précisément sur un pore (Figure I-48).

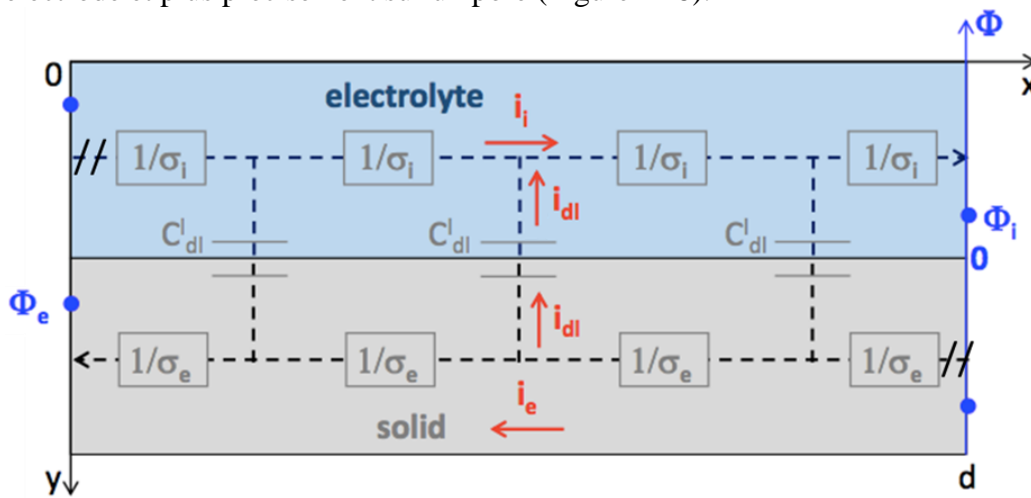


Figure I-48 : Illustration de la structure d'une moitié de pore d'une électrode d'après l'approche TLM.

La moitié du pore est remplie par l'électrolyte, l'autre moitié par la phase solide. Les deux phases sont parallèles. Lors d'une sollicitation de courant, le courant électronique i_e se dirige dans la phase solide de l'interface électrode/électrolyte ($x = d$) vers le collecteur de courant ($x = 0$). Un flux ionique i_i se dirige dans le sens opposé dans l'électrolyte. Les deux courants (en A) peuvent être exprimés par une loi d'Ohm :

Pour le courant électronique :

$$i_e(x, t) = \sigma_e \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x}$$

Équation 76

Pour le courant ionique :

$$i_i(x, t) = -\sigma_i \frac{\partial \phi_i(x, t)}{\partial x}$$

Équation 77

Dans l'Équation 76 et l'Équation 77, $\sigma_{e/i}$ représentent respectivement les conductivités électronique et ionique, $\phi_{a/e}$ les potentiels électriques et ioniques des phases.

Le courant i_{dl} (en A/m), relatif aux charges stockées dans la capacité de double couche, peut être déterminé par :

$$i_{dl}(x, t) = -\frac{\partial i_i(x, t)}{\partial x}$$

Équation 78

$$i_{dl}(x, t) = \frac{\partial i_e(x, t)}{\partial x}$$

Équation 79

$$i_{dl}(x, t) = C_{dl}^l(x) \frac{\partial(\phi_i - \phi_e)}{\partial t}$$

Équation 80

Dans la dernière expression (Équation 80) la capacité de double couche linéique (C_{dl}^l) peut être considérée constante.

L'Équation 77, l'Équation 79 et l'Équation 80 nous permettent d'exprimer le potentiel ionique sous la forme suivante :

$$\sigma_i \frac{\partial^2 \phi_i(x, t)}{\partial x^2} = C_{dl}^l \frac{\partial \phi_i(x, t)}{\partial t}$$

Équation 81

A l'aide d'une transformée de Laplace, il est possible d'obtenir l'impédance Z par dérivation du potentiel ionique. L'impédance peut être écrite dans le domaine fréquentiel tel que :

$$Z(\omega) = \frac{R}{\sqrt{i\omega RC}} \coth(\sqrt{i\omega RC})$$

Équation 82

Avec R la résistante apparente et C la capacité apparente tel que (en supposant la conductivité ionique et la capacité double couche linéique constante) :

$$R = \frac{d}{\sigma_i} \text{ et } C = d \cdot C_{dl}^l$$

Équation 83

Modéliser un système permet de créer un outil efficace à la compréhension de son fonctionnement et à l'analyse de ses performances. Le modèle à deux branches constitue une première approche simple pour caractériser une supercapacité, sans s'intéresser aux mécanismes internes. L'approche TLM, permet de développer un modèle basé sur la répartition des charges et flux internes dans l'électrode.

5.3. Hybridation PAC-SC

Avant l'émergence des supercapacités, les condensateurs constituaient le seul moyen connu de stocker l'énergie directement sous forme de charges statiques électriques. Les autres moyens de stockage d'énergie exigent une transformation de l'électricité en énergie mécanique, chimique ou thermique. Ces conversions d'énergie sont généralement accompagnées de pertes et de réactions secondaires qui peuvent :

- Altérer la disponibilité de l'énergie stockée.
- S'accompagner de bruits et mouvements inacceptables dans certaines applications.
- Mal supporter les forts appels de courants et les différentes phases transitoires.

Par conséquent, l'intérêt de stocker l'énergie directement sous une forme électrique est considérable. Les premières tentatives, menées par quelques sociétés autour des condensateurs électrolytiques, ont été rapidement délaissées, essentiellement à cause de la faible quantité d'énergie stockée, typiquement de l'ordre de $0,01 \text{ Wh.kg}^{-1}$ alors que les supercapacités permettent d'emmagasiner jusqu'à 10 Wh.kg^{-1} . De plus, leur capacité à supporter un nombre élevé de cycle, conjuguée au bon rendement des cycles de charge-décharge, ouvrent de larges perspectives d'application.

Les supercapacités possèdent toutes les caractéristiques nécessaires pour améliorer les performances des systèmes PEMFC. Le concept de système hybride associant les PAC et les SC offre des solutions techniques en termes de masse, de rapidité de charge et de durée de vie. Plusieurs architectures de système hybride existent en fonction des applications. On en distingue deux catégories [243-245] :

- Parallèle.
- Cascade.

Il existe encore d'autres architectures comme la structure série mais cette dernière est jugée peu efficace. L'architecture parallèle est la structure la plus avantageuse [244, 245], et donc la plus répandue. C'est celle qui nous intéresse et que nous présentons. Elle présente moins de contraintes techniques et une meilleure fiabilité. Dans le cas d'une structure hybride parallèle, il existe encore plusieurs possibilités de gestion de puissance entre la PEMFC et la SC.

5.3.1. Hybridation indirecte

On parle d'hybridation indirecte lorsque l'exploitation de l'énergie électrique emploie un convertisseur statique aux bornes de la PAC et/ou de la SC. Cette méthode possède l'avantage de pouvoir piloter les flux électriques de chaque composant et offre plus de liberté dans la gestion énergétique, mais elle nécessite une électronique de puissance complexe et onéreuse.

En hybridation indirecte, deux topologies peuvent être observées :

- Structure parallèle à deux convertisseurs (Figure I-49, illustration de gauche).
- Structure parallèle à un convertisseur (Figure I-49, illustration de droite).

La première architecture consiste à associer à chaque source un convertisseur statique. Le convertisseur dédié à la PAC est unidirectionnel en puissance et fonctionne en mode élévateur de tension. Le convertisseur connecté aux SC fonctionne en survolteur lorsque ceux-ci fournissent transitoirement une partie de la puissance motrice, et opère en dévolteur lorsque les SC récupèrent l'énergie dissipée (lors de freinage par exemple pour une application transport) ou lorsqu'elles sont chargées par la PAC. Cette structure permet de maîtriser parfaitement la puissance de chaque source. Toutefois, les inévitables pertes associées à chaque convertisseur statique ainsi qu'un coût plus élevé constituent les principaux inconvénients de cette architecture.

La seconde architecture consiste à connecter directement la PEMFC à la charge et à n'utiliser qu'un seul convertisseur bidirectionnel pour réguler sa contribution. Ce convertisseur n'est utilisé que de manière intermittente, puisqu'il assure l'adaptation de la tension et du courant entre les SC et la charge. Cette architecture est reconnue pour sa simplicité ainsi que la réduction des pertes et des coûts car elle nécessite moins de composants électroniques.

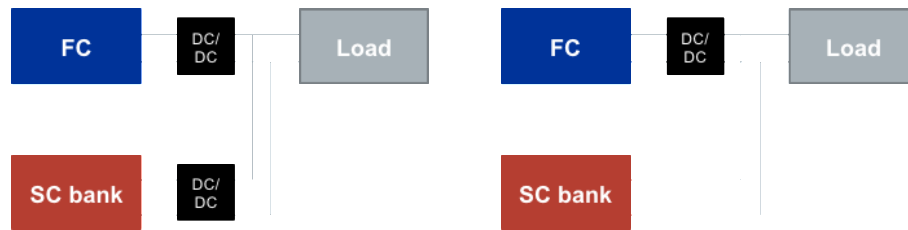


Figure I-49 : Schéma illustrant les deux architectures d'hybridation indirecte.

Avec de telles configurations, l'hybridation indirecte fait appel à différentes stratégies de contrôle pour la commande et la gestion des flux électriques.

Certains travaux proposent des stratégies de contrôle basées sur l'état du système, en associant à chaque mode fonctionnement un algorithme dédié [245, 246]. Dans cette logique, la transition entre les différents modes de fonctionnement est problématique et peut engendrer des appels de courant instantanés néfastes pour le système. Des techniques d'intelligence artificielle, basées sur des contrôleurs flous ou bien des contrôleurs neuronaux sont également utilisées [247-249]. Enfin, on peut faire appel à la régulation de bus DC et utiliser des contrôleurs simples tels que les régulateurs à action proportionnelle, intégrale et dérivée [250-254]. Ces méthodes sont très intéressantes et efficaces car, d'une part, le même algorithme s'applique à toutes les configurations du système énergétique et, d'autre part, les contrôleurs se basent sur un nombre réduit de paramètres et de variables du système. D'autres stratégies de contrôle existent mais sont employées pour des cas particuliers car hautement complexes et engendrent des coûts supplémentaires non négligeable par rapport à celles citées ci-dessus [255, 256].

5.3.2. Hybridation directe

Inversement, on parle d'hybridation directe (ou passive) lorsque la SC est électriquement connectée en parallèle aux bornes d'une ou deux cellules. La répartition d'énergie se fait naturellement suivant les dynamiques propres à chaque composant. Dans notre étude, nous nous intéresserons uniquement à une hybridation directe d'une seule cellule élémentaire de PAC avec une SC. Toutefois, il existe des cas où une supercapacité est connectée directement en parallèle à deux cellules de PAC [257] (Figure I-50). Associer une SC à plus de deux cellules n'est techniquement pas possible car elles sont limitées à des tensions de fonctionnement inférieures à 3 V.

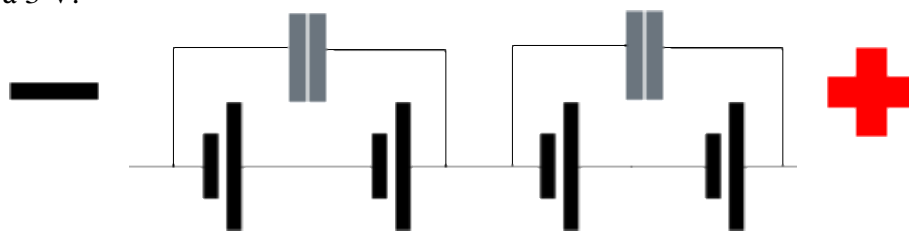


Figure I-50 : Hybridation directe d'une SC avec deux cellules de PAC.

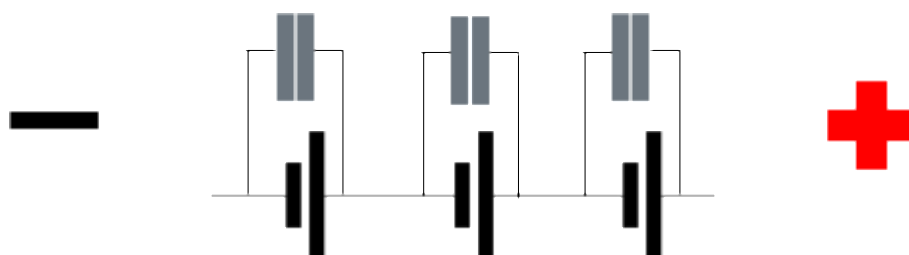


Figure I-51 : Hybridation directe d'une cellule PAC avec une SC.

Enfin, l'association d'une cellule élémentaire de PAC avec une SC (Figure I-51) ouvre des possibilités intéressantes pour les systèmes hybrides PEMFC-SC.

En effet, la tension de fonctionnement d'une cellule PEMFC, inférieure à 1 V, permet l'utilisation d'électrolyte aqueux pour les supercapacités. Combiné à d'autres matériaux alternatifs, ceci permet de concevoir des SC moins chères, moins dangereuses et plus respectueuses de l'environnement.

De plus, cette stratégie permet de s'abstenir de composants électroniques rendant le système moins lourd, réduisant le risque de panne, et diminuant les coûts.

Enfin, l'hybridation passive serait un moyen efficace de pallier les problèmes de dynamique des PAC. L'hybridation directe de chaque cellule d'un stack constitue une solution intéressante liée aux hétérogénéités de fonctionnement le long d'un stack de PEMFC.

6. Conclusion du chapitre

Le contexte de transition énergétique qui vise à réduire la part des énergies fossiles est favorable au développement des PAC. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons dominent le marché puisqu'elles conviennent à de nombreuses applications regroupées en trois catégories : stationnaires, portables et transport.

Malgré un principe de fonctionnement assez simple, la mise en œuvre des PEMFC est très complexe. Le choix très restreint des matériaux possibles pour chaque composant reste un frein à leur développement. De plus, les conditions de fonctionnement sont parfois responsables d'un vieillissement accéléré suivant des mécanismes de dégradation complexes. Enfin, s'il est difficile de maintenir des conditions de fonctionnement idéales à l'échelle d'une mono-cellule, ceci l'est encore plus à l'échelle d'un stack. En effet, on ne peut pas réduire le comportement d'une PEMFC à la somme des contributions de chaque cellule qui la compose. Leurs performances restent très sensibles aux conditions hétérogènes de fonctionnement le long du stack ce qui se traduit par un vieillissement inhomogène des cellules.

Le comportement des PEMFC durant les phases transitoires (démarrage/arrêt et variations brusque de puissance) constitue donc le principal frein au développement de ces systèmes dans l'automobile et les applications portables. Toutefois, l'association des piles à combustible de type PEM avec une source de stockage d'énergie secondaire contribuerait à pallier ces difficultés.

Aujourd'hui, les supercapacités ont atteint un stade de développement qui leur permet de répondre aux exigences de ce stockage auxiliaire. Plus fiables et moins polluant que les batteries, les supercapacités possèdent également des temps de charge plus courts, des durées de vie plus longues et des densités de puissance plus élevées, le tout pour un coût plus raisonnable. Elles possèdent ainsi toutes les caractéristiques idéales pour concevoir des systèmes hybrides afin d'améliorer les performances des PEMFC. Le concept de système hybride PAC-SC permet de répondre aux besoins des différents systèmes portables et des transports en matière de poids, d'autonomie, de temps de charge, de durée de vie et de puissance instantanée.

L'association des PEMFC et des SC par hybridation directe ouvre des possibilités intéressantes pour les systèmes hybrides en termes de performance, simplification des systèmes, de coût, de longévité et d'impact sur l'environnement.

Dans le chapitre suivant, nous mettons en avant les bénéfices que nous pouvons tirer d'une hybridation directe PAC-SC en termes de performance et de simplicité du système.

Chapitre II: Impact de l'hybridation directe sur les performances d'une PEMFC

Le débit des réactifs joue un rôle essentiel pour le bon fonctionnement des PEMFC. Lorsque le courant varie subitement et fortement, le système d'alimentation de la PAC ne permet généralement pas d'acheminer immédiatement la quantité de réactifs correspondant à l'intensité demandée. Une suralimentation de la pile permet de pallier ce problème mais conduit à un gaspillage d'énergie. De plus cela conduit à sur-dimensionner les composants annexes ce qui constitue une solution qui augmente les coûts de fabrication et l'encombrement du système.

Couplées à des supercapacités, il est possible d'améliorer les performances des PEMFC durant les variations de courant. Le partage de puissance se fait naturellement en fonction des temps caractéristiques de ces systèmes électrochimiques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les principales méthodes de diagnostic utilisées pour nos travaux. Elles sont employées afin de caractériser l'évolution des performances des AME utilisées.

Dans la seconde partie, la pile à combustible et le banc d'expérimentation utilisés durant cette thèse seront présentés. Ce dispositif expérimental permet de fonctionner avec différents types d'alimentation. Il est également possible de connecter puis de déconnecter automatiquement une supercapacité. Les conditions expérimentales et les supercapacités utilisées seront également décrites.

La troisième partie nous permet de mettre en évidence l'impact des conditions d'alimentation sur les performances de la PEMFC à travers l'étude d'un cas particulier du profil DGA.

Nous étudions le comportement d'une cellule de pile à combustible non-hybridée lors d'échelons de courant dans la quatrième partie.

La 5^{ème} partie nous permet de souligner l'influence des caractéristiques des SC sur les performances d'une hybridation directe avec une PEMFC

Enfin, nous terminons ce chapitre par une comparaison des performances atteintes en hybridation directe avec l'une de nos supercapacités planes à celles obtenues avec des SC achetées dans le commerce. Nous considérerons également d'autres paramètres comme la stœchiométrie des réactifs.

1. Outils de diagnostic

1.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique couramment utilisée en électrochimie. Elle permet d'étudier les phénomènes à l'interface électrode/électrolyte. Elle consiste à appliquer à une électrode (dite électrode de travail), une variation linéaire et constante de potentiel en mV/s (Figure II-2) tout en mesurant la réponse en courant. Le résultat est appelé voltampérogramme. Son analyse permet d'obtenir des informations sur les différentes étapes réactionnelles ainsi que sur leurs cinétiques. Parmi les applications hors pile à combustible, on peut citer l'utilisation de la voltampérométrie cyclique dans la caractérisation des électrodes de supercapacités [258].

1.1.1. Principe de mesure

La voltampérométrie cyclique est couramment utilisée pour estimer l'activité catalytique d'une électrode PEMFC. Elle est réalisée hors-fonctionnement. La détermination in-situ de la surface active est possible selon deux méthodes. La première est basée sur l'adsorption/désorption du CO : On parle alors de « *CO stripping voltammetry* ». La deuxième méthode, celle que nous avons retenue, se base sur l'adsorption/désorption de l'hydrogène : on parle de « *hydrogen underpotential deposition* ». Dans ce cas, l'anode, alimentée par de l'hydrogène, agit à la fois comme électrode de référence et comme contre-électrode (Figure II-1). Le potentiel de l'électrode de référence (V_m^{ref}) doit être stable et la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode minimise les variations de potentiel ($V_m^{ref} = V_m^a \approx E_{H^+/H_2}^0$). Toutefois, le potentiel de référence dépend des conditions opératoires (température, pression partielle de l'hydrogène, etc.). Des précautions doivent donc être prises lors de l'analyse de voltampérogrammes obtenus dans différentes conditions. De son côté, la cathode joue le rôle de l'électrode de travail et son potentiel (V_m^w) est donné par rapport au potentiel de référence. Dans le cas des PEMFC, le potentiel de l'électrode de travail (V_m^w) est donné directement par la tension aux bornes de la cellule ($U \approx V_m^w = V_m^c$).

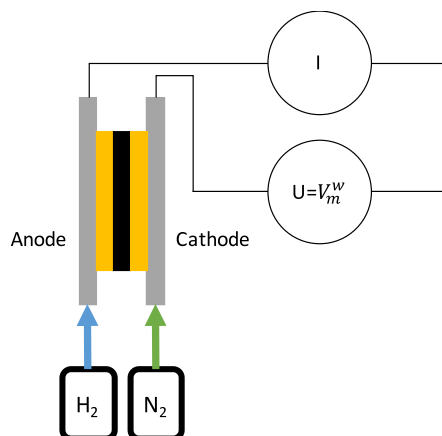


Figure II-1 : Schéma d'un dispositif expérimental lors d'une voltampérométrie cyclique réalisée pour un système PEMFC.

Avant la mesure, il faut s'assurer que tout l'oxygène présent au niveau de l'électrode de travail soit évacué afin de ne pas biaiser la mesure. Pour ce faire, la cathode est alimentée, pendant plusieurs secondes, par de l'azote avant le début de la voltampérométrie cyclique. Sur notre banc d'expérimentation, la tension est imposée avec un profil triangulaire de 0,1 V à 0,8 V avec une vitesse de variation égale à 50 mV/s. Simultanément, l'intensité est mesurée à l'aide d'une résistance de shunt de 10 Ohm. L'humidité relative des gaz d'alimentation est de 70 %.

1.1.2. Réactions électrochimiques mises en jeu

L'électrode de travail étant préalablement balayée par un gaz inerte, seules les espèces occupant déjà les sites réactionnels ou celles ayant traversé la membrane (de l'anode à la cathode) peuvent réagir. Lors de la mesure, deux scans sont effectués. Un scan est composé d'une montée et d'une descente en potentiel (Figure II-2). Le premier scan permet de saturer les sites catalytiques de l'électrode en hydrogène. De ce fait, seuls les résultats du second scan sont interprétés (Figure II-2).

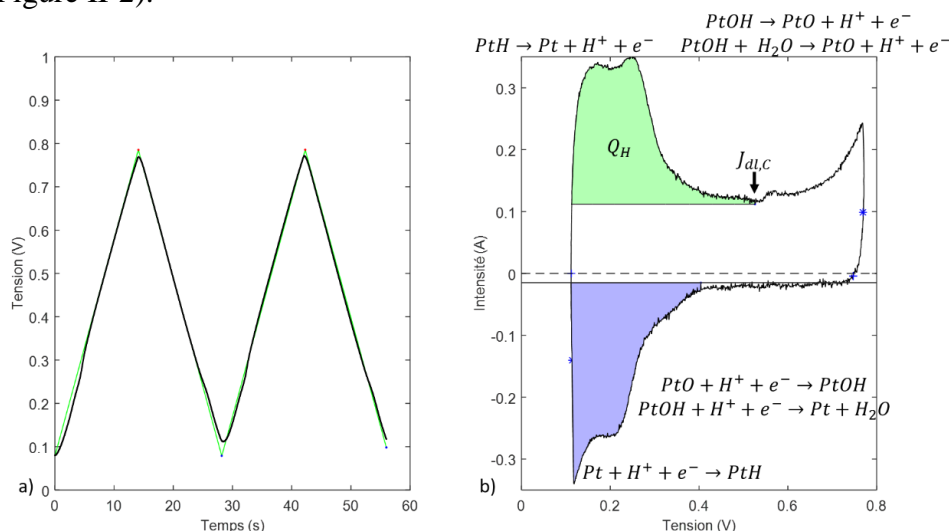


Figure II-2 : Voltampérométrie expérimentale réalisée entre 0,1 V et 0,8 V pour une électrode Pt/C.

Pour interpréter la voltampérométrie cyclique, on considère que l'hydrogène et le platine sont les principales espèces qui réagissent durant la mesure. A bas potentiel, l'hydrogène est adsorbé sur le platine. Lors de la montée en potentiel, l'hydrogène s'oxyde : un pic de courant positif, qui s'étend de 0,1 V à environ 0,4 V, apparaît sur le voltampérométrie (Figure II-2). La détermination du nombre de charges échangées (noté Q_H) lors de la désorption de l'hydrogène permet de calculer la surface active électrochimique (**ElectroChemical Surface Area**, notée **ECSA**). A haut potentiel, les pics de courant sont liés à l'oxydation du platine. Toutefois, les différents mécanismes réactionnels restent encore discutés dans la littérature [259, 260]. Il faut noter que d'autres espèces peuvent réagir (eau ou carbone) mais que la distinction entre les différentes contributions reste difficile [261]. Lors de la descente en potentiel, les espèces précédemment oxydées sont réduites et des pics négatifs de courant apparaissent. Pour l'hydrogène, la descente en potentiel conduit à l'adsorption des protons sur le platine.

1.1.3. Surface active (ECSA)

La valeur de l'ECSA, représentative de la surface de catalyseur, se déduit à partir des charges totales échangées (Q_H) lors de la désorption de l'hydrogène. L'estimation de la valeur d'ECSA à partir de la voltampérométrie cyclique se fait en deux étapes :

- Soustraction de la contribution du courant capacitif du courant global.
- Estimation du nombre de charges échangées Q_H par intégration du courant faradique.

Soustraction de la contribution du courant capacitif du courant global.

Le courant global j_c est la somme des contributions faradiques $j_{f,c}$ (associées aux transferts de charge à l'interface électrode/électrolyte) et capacitives $j_{dl,c}$:

$$j_c = j_{f,c} + j_{dl,c}$$

Équation 84

Le courant capacitif $j_{dl,c}$ est associé à la modification de la répartition des charges électroniques à l'interface électrode/électrolyte. Il existe à cette interface une double couche électrochimique qui se comporte en première approximation comme un condensateur. Le courant $j_{dl,c}$ peut s'écrire en fonction de la capacité de double couche ($C_{dl,c}$) et de la variation de potentiel (E_c) appliquée à cette double couche :

$$j_{dl,c}(t) = C_{dl,c} \frac{dE_c(t)}{dt}$$

Équation 85

Lors de la voltampérométrie cyclique, la vitesse de balayage en potentiel (v) est constante. En supposant que la capacité de la double couche ($C_{dl,c}$) ne varie pas en fonction du potentiel, la contribution capacitive $j_{dl,c}$ est considérée constante :

$$j_{dl,c}(t) = vC_{dl,c} = j_{dl,c}$$

Équation 86

Le courant capacitif est donné par la valeur de courant mesurée en l'absence de réaction faradique. C'est pourquoi la valeur de $j_{dl,c}$ est estimée dans la zone de transition entre les réactions liées à l'hydrogène et au platine. Sur la Figure II-2, cela correspond à la valeur minimale de courant mesurée sur la plage de potentiel comprise entre 0,4 et 0,6 V.

Estimation du nombre de charges échangées Q_H par intégration du courant faradique :

Le nombre de charges échangées Q_H (en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^2$) est estimé en intégrant le courant faradique $j_{f,H}$, lié à la désorption de l'hydrogène, entre 0,1 V et 0,5 V :

$$j_{f,H} = j - j_{dl,c}$$

Équation 87

$$Q_H = \int j_{f,H} dt$$

Équation 88

L'ECSA est exprimée en surface de platine par unité de masse (m_{Pt}^2/g_{Pt}). Sa valeur peut être calculée à partir du nombre de charges pouvant réagir à la surface du platine ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}_{Pt}^{-2}$) [4, 262, 263] et du chargement en platine L_{Pt} de l'électrode (en $g_{Pt}m^{-2}$).

$$ECSA = \frac{Q_H}{210L_{Pt}}$$

Équation 89

La valeur de l'ECSA calculée permet de caractériser la capacité d'une électrode à fournir du courant. Plus cette valeur est élevée, plus les performances de l'électrode sont bonnes. Il faut également noter que la valeur de l'ECSA dépend de la taille des particules de platine présentes sur l'électrode. En effet, de petites particules offrent un ratio surface/volume plus grand et donc une surface spécifique plus élevée [264]. Généralement, les particules de platine utilisées dans les électrodes des PEMFC ont un diamètre de l'ordre de 2 à 4 nm en début de vie [263, 265, 266].

1.2. Courant de perméation

La perméabilité de la membrane est un paramètre important qui permet d'évaluer son état. Pour évaluer ce paramètre, il nous faut mesurer le courant de perméation généré par le passage de l'hydrogène de l'anode vers la cathode. Pour ce faire, on alimente l'anode avec de l'hydrogène et la cathode avec de l'azote. Par la suite on applique aux bornes de la cellule un potentiel de 0,6 V. Sous l'effet de cette différence de potentiels, les molécules d'hydrogène vont traverser la membrane depuis l'électrode négative vers l'électrode positive contenant l'azote.

En atteignant l'électrode positive, les molécules d'hydrogène s'oxydent instantanément (Figure II-3).

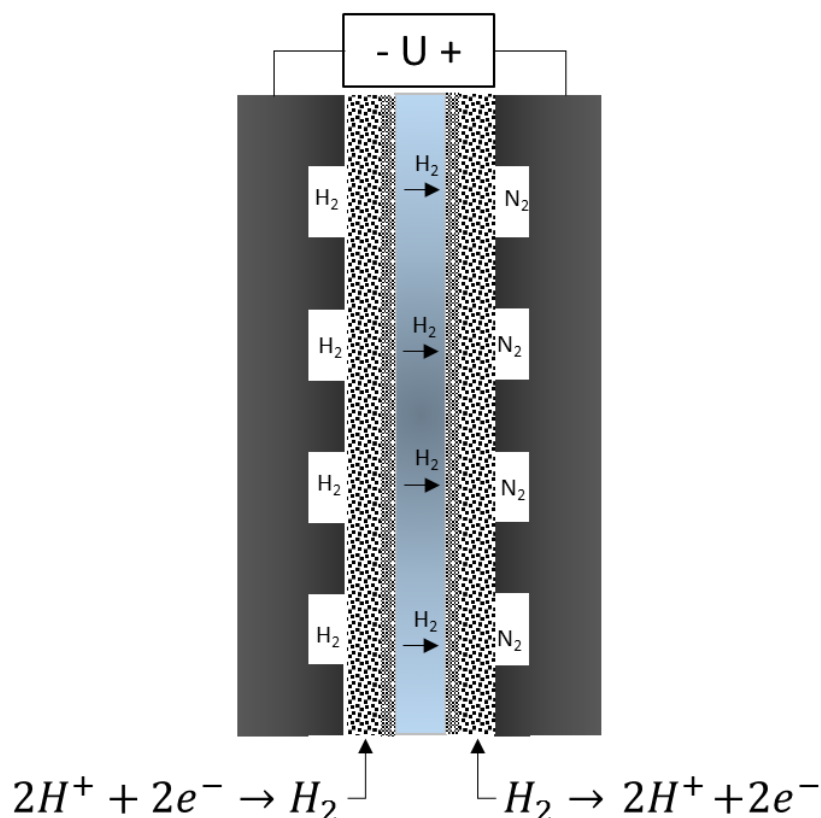


Figure II-3 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure de perméation de l'hydrogène à travers la membrane.

Il en résulte un courant de perméation j_{perm} proportionnel au nombre de molécules d'hydrogène ayant traversé la membrane. Un courant élevé est le signe d'une dégradation de la membrane. Comme la perméation n'est pas gouvernée par les forces électrostatiques, le courant de perméation est en principe indépendant du potentiel appliqué.

Cependant, la faible conductivité électronique de la membrane peut conduire à une chute ohmique proportionnelle au courant de perméation. Les courants de perméation sont à comparer pour un même potentiel donné. Dans notre cas, la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule est de 0,6 V.

Compte tenu de la durée de nos vieillissements, présentés dans le chapitre 4, aucune variation significative n'a été observée. Il n'y avait donc aucune utilité à présenter nos mesures du courant de perméation.

1.3. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (appelée **EIS** - **Electrochemical Impedance Spectroscopy**) est un outil de diagnostic qui permet de caractériser un système électrochimique. L'EIS consiste à appliquer une perturbation harmonique au système et à mesurer son impédance sur une gamme de fréquences donnée. Pour le cas d'une PEMFC, on applique au courant (ou au potentiel), une faible perturbation sinusoïdale et on mesure la réponse associée en potentiel (ou en courant) pour une fréquence donnée.

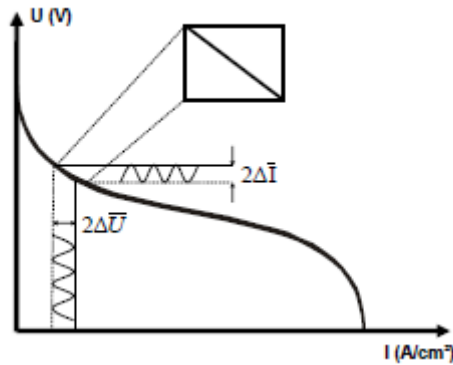


Figure II-4 : Courbe de polarisation et domaine d'application de la mesure par EIS (10).

L'interprétation des résultats permet d'identifier les principaux facteurs qui limitent les performances (cinétique, ohmique et transport de masse) au moyen d'un modèle de spectre d'impédance. A titre d'exemple, Antoine et al. [267] ont eu recours à l'EIS pour étudier la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (côté cathode). De leur côté, Ciureanu et Roberge ont utilisé l'EIS afin d'optimiser les conditions de fonctionnement de leur cellule [267].

Sur la Figure II-5, on retrouve le circuit électrique équivalent d'un AME à partir du modèle de Randles qui prend en compte l'impédance de Warburg. Cette figure présente également le spectre d'impédance théorique associé pour une PEMFC.

L'EIS peut également être utilisée pour déterminer les propriétés électroniques des composants et des différentes interfaces. On peut citer les travaux de Guo et al. [268], Fouquet et al. [269] ou encore ceux de Le Canut et al. [270]. Bien que d'autres méthodes lui soient préférées, Reidet al. [271] ont utilisé l'EIS pour estimer la surface active d'une électrode.

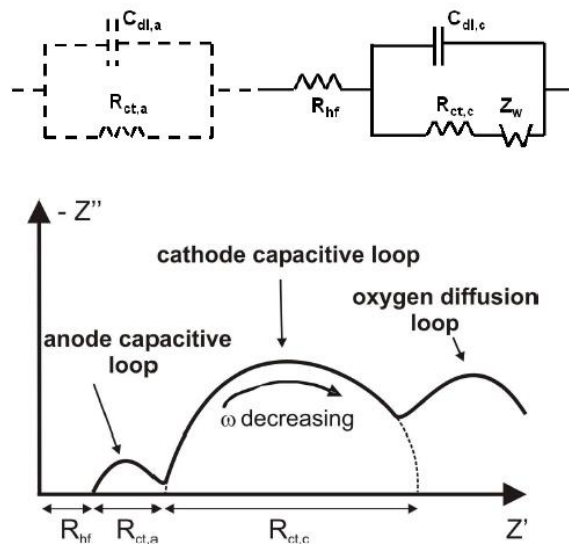


Figure II-5 : Circuit électrique équivalent et diagramme de Nyquist associé pour une PEMFC idéale.

Le diagramme de Nyquist (Figure II-5) est la façon la plus usuelle de représenter le spectre d'impédance. Il consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance Z en fonction de sa partie réelle. Le diagramme obtenu contient alors généralement un ou plusieurs arcs de cercle selon le domaine fréquentiel. Les phénomènes que l'on souhaite observer dépendent de la gamme de fréquence choisie.

Les faibles fréquences sont adaptées à l'étude des phénomènes dont la cinétique est lente (par exemple, le transport de masse lié à la réaction de réduction de l'oxygène). Inversement, les fréquences élevées sont utilisées pour étudier les mécanismes plus rapides, tels que la charge ou la décharge de la capacité de double couche. Pour les PEMFC, la gamme de fréquence généralement utilisée s'étend de 5 mHz à 10 kHz.

Ainsi à partir du spectre d'impédance expérimental, il est possible d'estimer les différents paramètres qui composent le circuit électrique équivalent. L'EIS nous permet donc de suivre l'évolution temporelle de l'impédance du système et de chaque paramètre physique associé. Il s'agit donc d'une technique d'analyse puissante dont découlent de nombreuses informations. De plus, cette technique non intrusive ne nécessite pas l'arrêt de la PEMFC.

2. Bancs expérimentaux

2.1. Mono-cellule de 20 cm²

Les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres 2 et 4 ont été obtenus à l'aide d'une monocellule. Le banc d'essai (Figure II-6 et Figure II-8), réalisé au LEMTA, est entièrement pilotable à l'aide du PC de contrôle, avec une fréquence d'acquisition de 0,01 s. La connexion ou non de la SC peut se faire automatiquement à l'aide d'un interrupteur branché en série entre elle et la PEMFC.

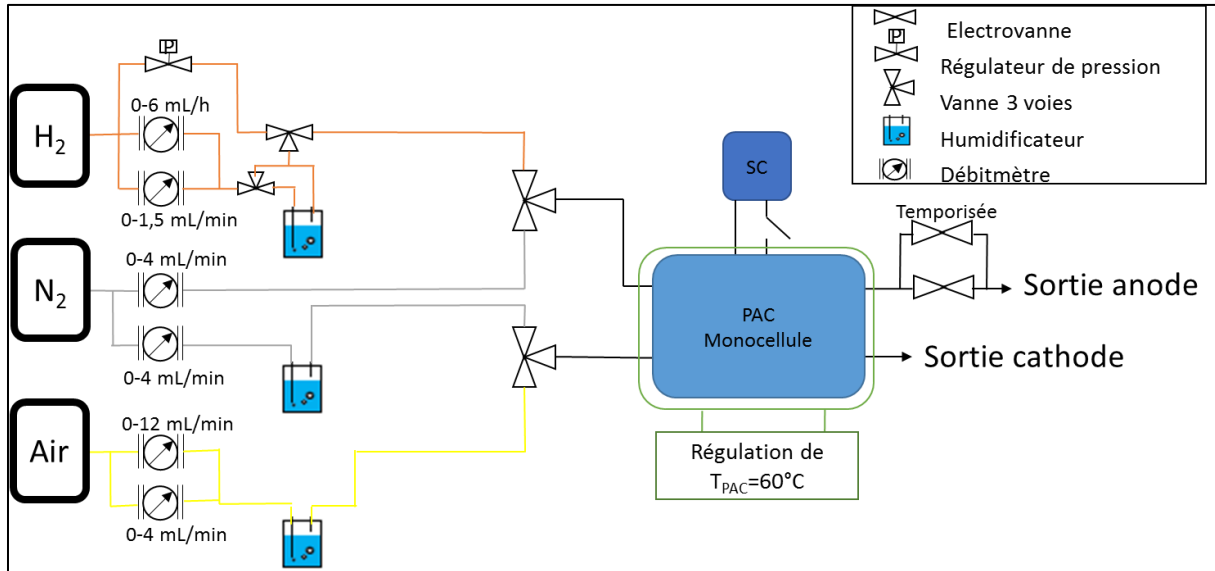


Figure II-6 : Schéma simplifié du banc d'essai.

Six régulateurs de débits permettent d'alimenter la PAC en gaz. La pile à combustible fonctionne à une température de 60°C et est alimentée en air à une humidité relative (HR) de 70 %, avec une stœchiométrie de 3. Lors de la voltampérométrie cyclique ou de la mesure du courant de perméation, la cathode est alimentée avec de l'azote humide (70% RH). L'alimentation de l'anode en dihydrogène, en co-courant, diffère suivant les cas :

- Le fonctionnement en anode ouverte (schéma à gauche, Figure II-7) consiste à laisser la sortie anodique ouverte en alimentant en H₂ avec une humidité relative de 70%.
- Contrairement au mode anode ouverte, en mode bouché (schéma à droite, Figure II-7) la sortie anodique reste fermée. Une électrovanne temporisée nous permet de faire des purges. On alimente alors la pile en H₂ sec à l'aide d'un régulateur de pression qui se substitue aux débitmètres de l'hydrogène (1,3 bar absolu) et effectuons des purges de 1 s toutes les 60 s. Ce mode permet de s'affranchir d'un humidificateur : l'humidification de l'hydrogène se fait alors par diffusion de l'eau à travers la membrane (de la cathode vers l'anode). Ce flux, initié par un gradient de concentration entre l'anode et la cathode, assure une auto-humidification de l'hydrogène le long des canaux.

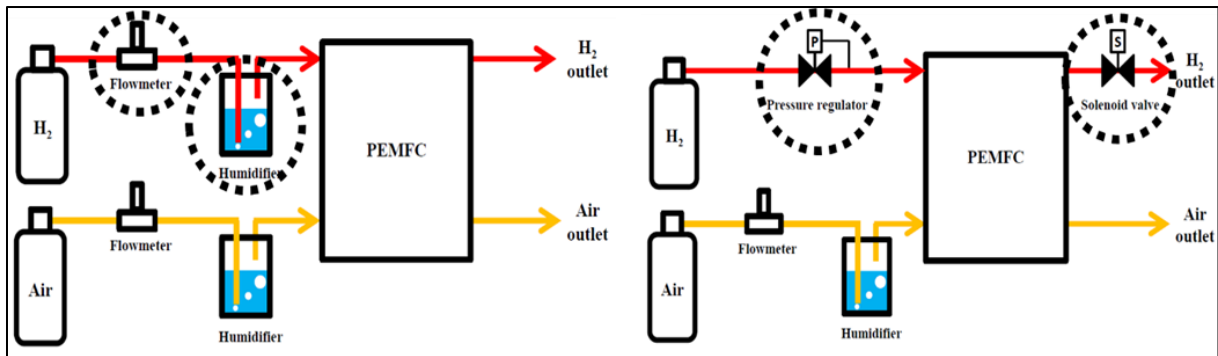


Figure II-7 : Principe de fonctionnement du mode anode ouverte (à gauche) et du mode bouché (à droite).

La régulation en température de la PEMFC est assurée par un bain thermostaté à circulation qui alimente en eau un circuit hydrique qui circule à l'intérieur des plaques de compression situées de part et d'autre de l'assemblage Figure II-8.

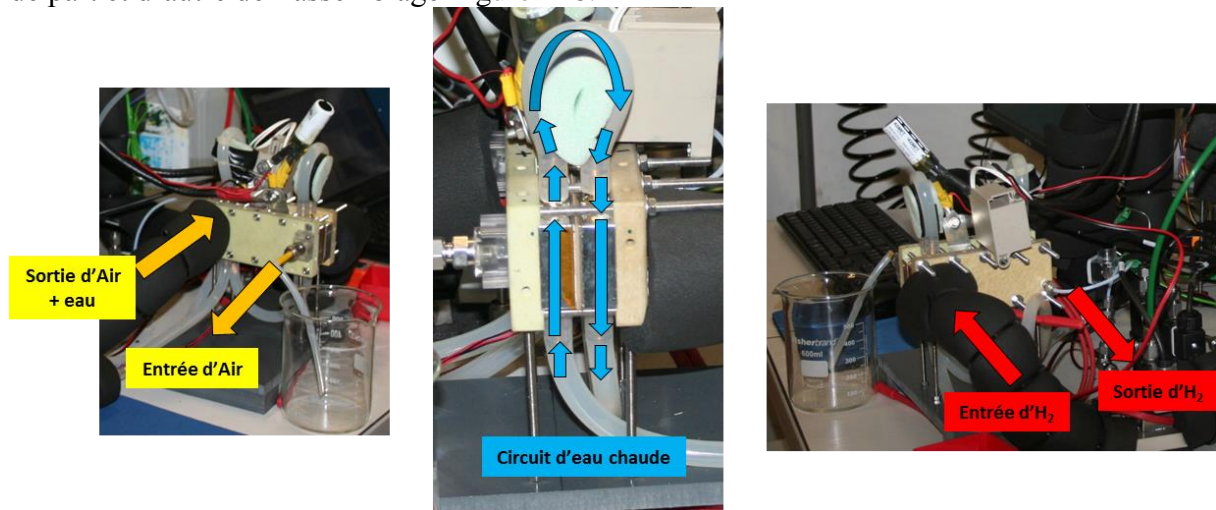


Figure II-8 : Photos des circuits fluidiques de la mono-cellule.

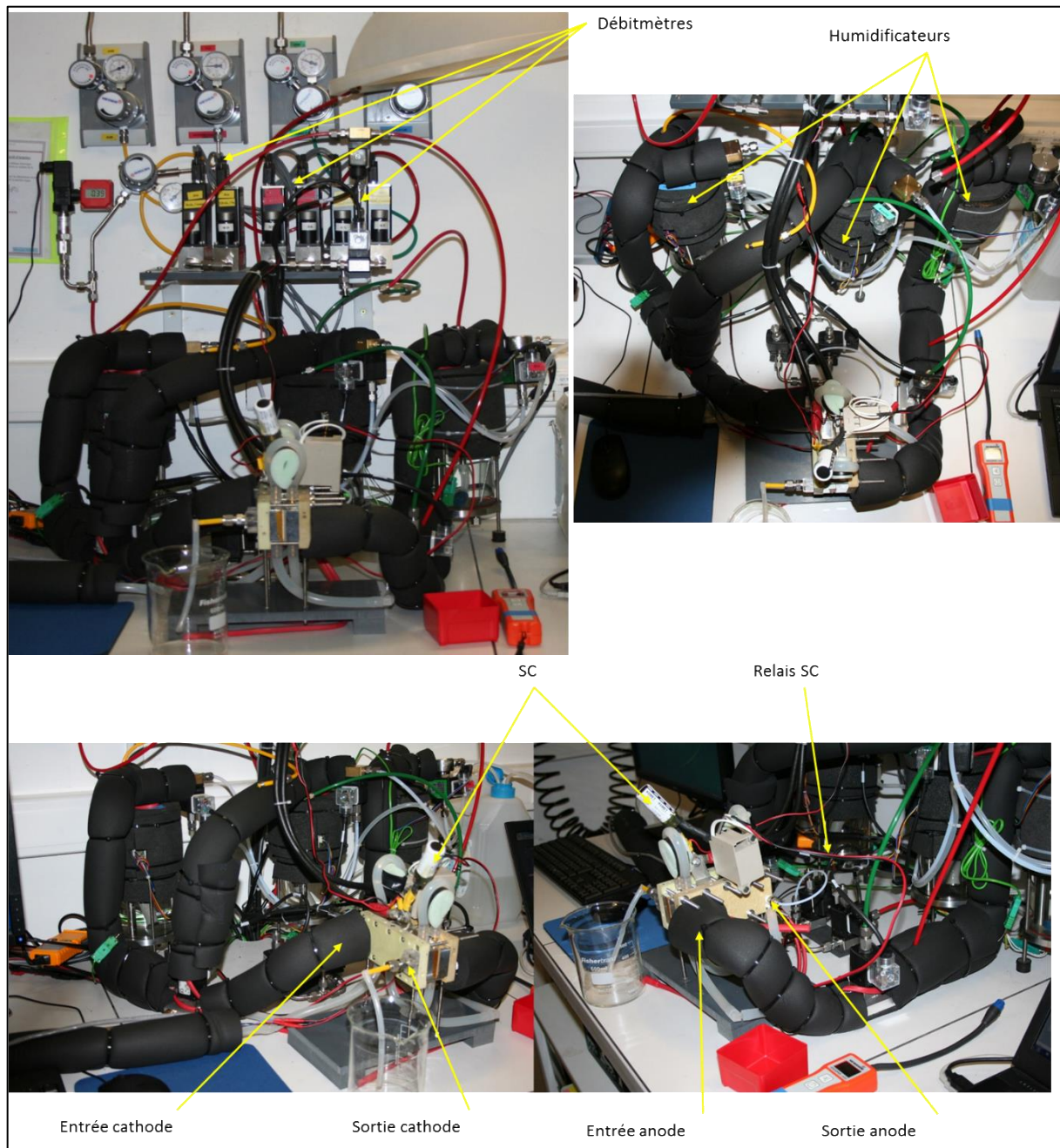


Figure II-9 : Photos du banc d'essai.

2.2. Assemblage Membrane-Électrodes et GDL

Les Assemblages Membrane-Electrodes utilisées durant les tests de vieillissement sont des *H400E MEA* de *SolviCore GmbH & Co. KG* d'une surface de 20 cm² (100 mm x 20 mm) et de 20 µm d'épaisseur. Leur charge en platine est estimée à 0,4 mgPt/cm².

Les deux électrodes sont couvertes par des couches de diffusion SGL 24BC de *SGL Carbon*. Ces GDL de 235 µm d'épaisseur sont découpées aux dimensions voulues au laboratoire et compressées pour atteindre une épaisseur de 200 µm.

Pour alimenter l'ensemble, 10 canaux fluidiques parallèles, de 1 mm d'épaisseur pour 99 mm de longueur avec une profondeur de 0,4 mm, sont usinés sur les plaques distributrices, Figure II-10, (fabriquées par électro-érosion) en inox puis traitées avec un flash d'or.

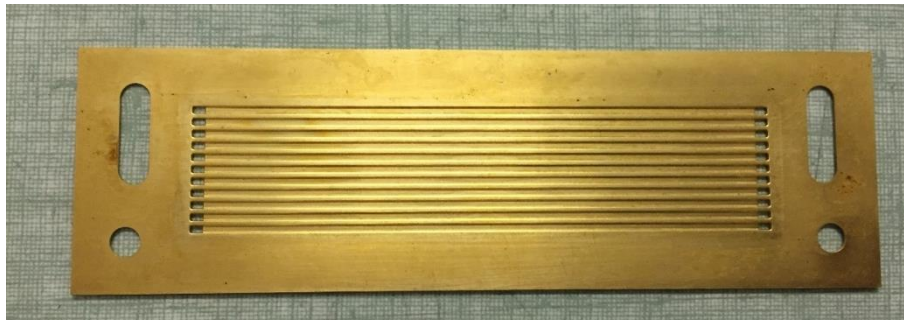


Figure II-10 : Photo du type de plaque distributrice utilisée pour notre PEMFC.

2.3. Conditionnement des AME

La littérature et les instructions de certains fabricants mettent en avant l'importance des protocoles de conditionnement des AME. Il est expérimentalement prouvé qu'une période de rodage est nécessaire en début de vie afin d'optimiser les performances des PEMFC [272-274].

2.3.1. Protocole du conditionnement

S'il existe des procédures de conditionnement à courant constant [272-274], dans notre cas, le conditionnement des AME se fait à l'aide de créneaux de courant. C'est le type de procédure qui est le plus répandu dans la littérature et celui qui nous a été recommandé par notre fournisseur d'AME. Durant 2 h, la pile est soumise à une succession d'échelons de courant d'une durée de 60 s. Durant chaque cycle, l'intensité varie entre 0,4 A/cm² et 1 A/cm². Une montée progressive du courant est employée avant le premier cycle (Figure II-11).

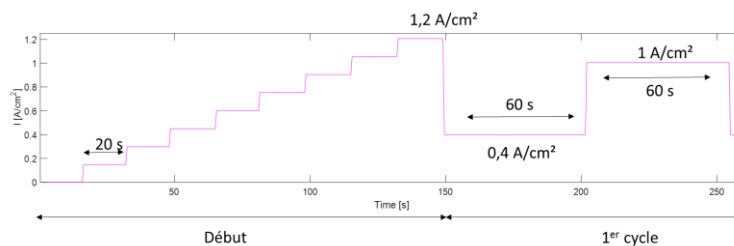


Figure II-11 : Extrait du profil de courant employé pour conditionner nos AME.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure II-12, la succession des conditionnements permet d'améliorer les performances de la PEMFC.

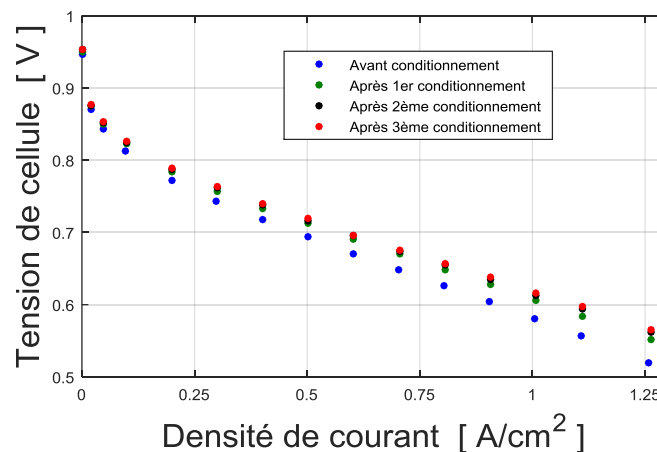


Figure II-12 : Évolution des courbes de polarisation avant et après les différents conditionnements.

Nous remarquons que pour une densité de courant donnée, la tension de la cellule augmente au fur et à mesure des conditionnements. L'amélioration des performances de la PEMFC est la plus marquée après le premier conditionnement (courbe verte).

2.3.2. Tension de la PEMFC à 0,5 A/cm² après conditionnement

La Figure II-13 représente les tensions moyennes de la pile à 0,5 A/cm² pour des AME ayant subi le même conditionnement décrit précédemment. Nous expliquerons plus en détail pourquoi nous avons effectué ces mesures et pourquoi nous avons choisi cette valeur dans le chapitre 4.

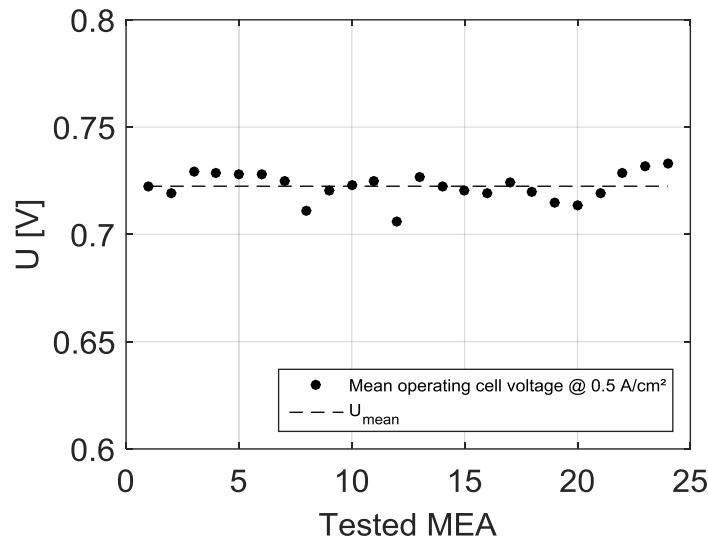


Figure II-13 : Tension de la pile à 0,5 A/cm² après conditionnement.

Avec une moyenne de 0,7224 V et un écart type de 0,0091 V (correspondant à 1,6 % de la tension moyenne), la dispersion est très faible. La reproductibilité des performances initiales des AME n'est pas à remettre en cause puisque l'on retrouve des valeurs de tension moyenne proche les unes des autres après chaque conditionnement.

2.4. Profils de courant étudiés

Pour étudier la dynamique de nos PEMFC lors de phases instationnaires nous avons utilisé des profils comprenant des variations brusques et répétées de courant, connus pour induire des variations de potentiel qui dégradent à la fois les nanoparticules de platine et leur support carboné.

2.4.1. NEDC

Le profil NEDC (New European Driving Cycle) (Figure II-14) est constitué de plusieurs créneaux de courant, d'une durée variant de 10 s à 80 s. Le profil NEDC permet de simuler le cycle de conduite d'une automobile en reproduisant la consommation d'un véhicule en milieu urbain.

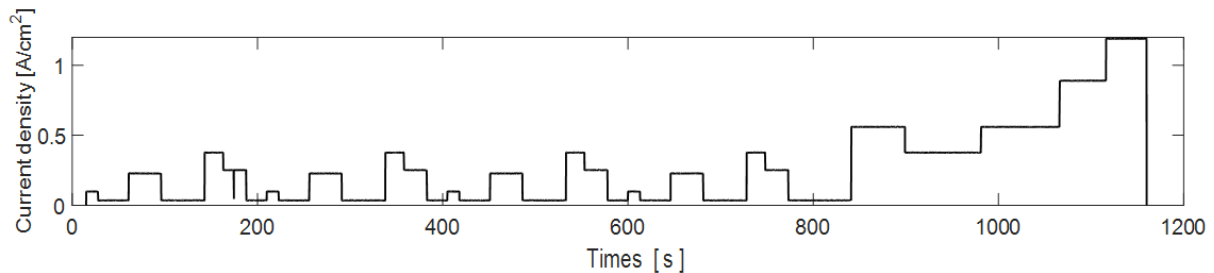


Figure II-14 : Profil du courant imposé au système pile par le profil NEDC.

Il faut savoir que le protocole NEDC appliqué aux piles prend en compte les anticipations de débit ce qui nous a incité à travailler avec un profil modifié en supprimant ces anticipations afin de garder une certaine cohérence, d'un point de vue système, dans nos résultats. En effet, dans la réalité nous n'avons pas la connaissance de l'évolution de la demande en courant et donc l'impossibilité d'anticiper toute variation, sauf si on suralimente la PEMFC. D'autre part, le profil NEDC est aujourd'hui obsolète, il a été remplacé par les cycles **WLT** (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures, ou procédure d'essai mondiale harmonisée pour les voitures particulières et véhicules utilitaires légers).

2.4.2. Profil DGA

La particularité du profil DGA (Figure II-15) est d'inclure à la fois des créneaux et des pics de courant courts de 0,1 s. Un intervalle d'environ 60 s sépare chaque pic.

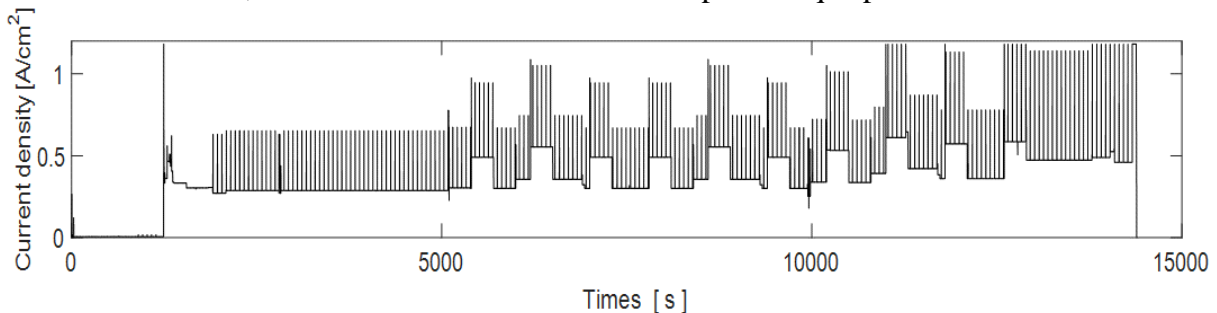


Figure II-15 : Profil du courant imposé au système pile par le profil DGA.

Le profil DGA, fourni par la DGA, permet de simuler la consommation des équipements électroniques des fantassins ou des drones. L'objectif est de mesurer les performances d'une PEMFC pour ce type d'application et de les améliorer à l'aide de l'hybridation.

2.4.3. Créneaux

Afin de généraliser au maximum nos résultats, nous avons créé un profil de courant en créneaux (Figure II-16) en plus des profils de charge qui nous ont été transmis. L'idée était d'étudier :

- La réponse en tension du système global (PAC plus SC) en fonction de la durée de l'échelon
- L'évolution de l'état de charge de la SC

Ces travaux nous ont permis d'observer le comportement du système hybride pour différents régimes transitoires mais aussi de quantifier le report de puissance de la PAC vers la SC suivant l'évolution du profil de charge.

Le système hybride est soumis à des échelons de courant dans les conditions suivantes :

- Courant constant de 0,25 A/cm²
- Pics d'intensité jusqu'à 0,95 A/cm²
- Durée des échelons : 0,1 ; 0,15 s ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 7 et 10 s
- Intervalle entre 2 échelons : 40 s

En plus des motivations décrites un peu plus haut, ce profil de courant reprend des amplitudes de courant moyens observable sur les protocoles cherchant à simuler les variations de puissance d'un véhicule en zone urbaine, comme on peut le voir sur le profil NEDC.

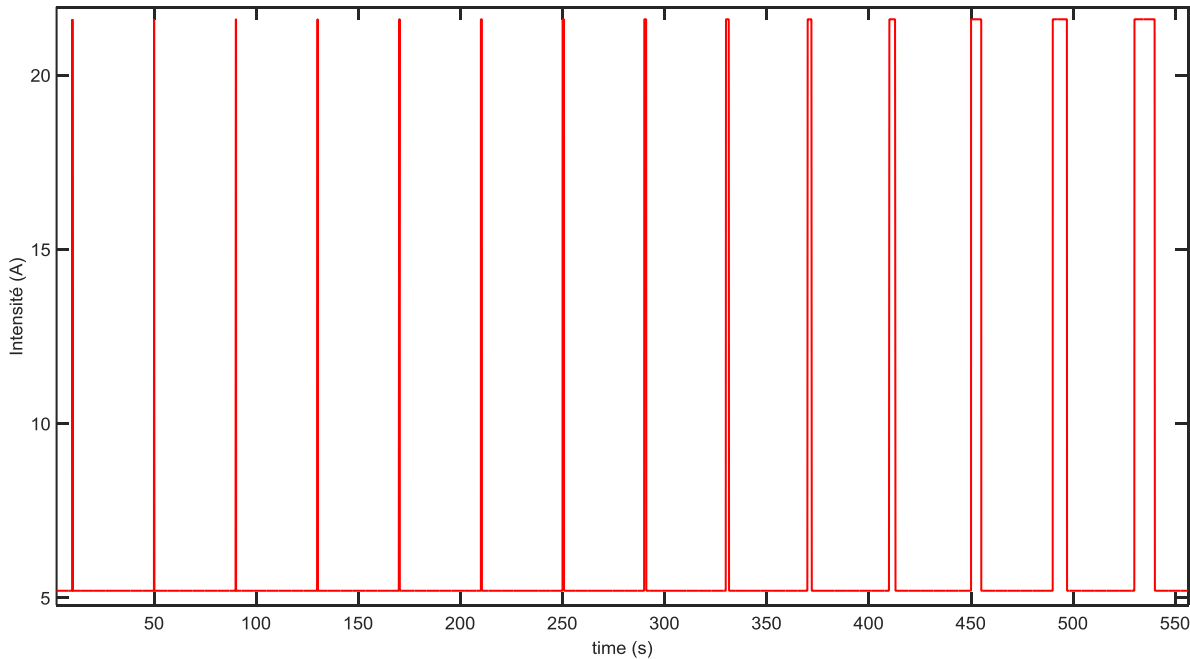


Figure II-16 : Évolution du courant sur notre profil de courant en créneaux.

2.5. Caractérisation des supercapacités

2.5.1. Supercapacités étudiées

Nous avons étudié 6 supercapacités planes (notée CB3*, CB4, CB5, CB6, CB7 et CB8) conçues et réalisées à l'IMN et dont nous détaillerons leurs compositions par la suite, que nous avons comparées à deux autres, non plane, achetées dans le commerce. Les six prototypes possèdent une capacité apparente d'environ 19 F contre 20 F et 100 F pour les SC que nous avons achetées dans le commerce (Figure II-17). Ces valeurs ont été obtenues par calcul de la quantité de charges accumulées entre 0 V et 1 V par intégration du courant (Figure II-21).

Pour distinguer les SC planes, les abréviations suivantes seront utilisées :

- CB3* correspond à la SC plane avec les électrodes déposées sur de l'inox
- CB4 correspond à la SC plane avec les électrodes déposées sur du nickel
- CB5 correspond à la SC plane avec les électrodes déposées sur de l'inox dorées, ayant subi 5000 cycles** à l'IMN
- CB6 correspond à la SC plane avec les électrodes déposées sur du nickel dorées, ayant subi 5000 cycles** à l'IMN
- CB7 correspond à la SC plane avec les électrodes déposées sur de l'inox dorées
- CB8 correspond à la SC plane avec les électrodes déposées sur du nickel dorées

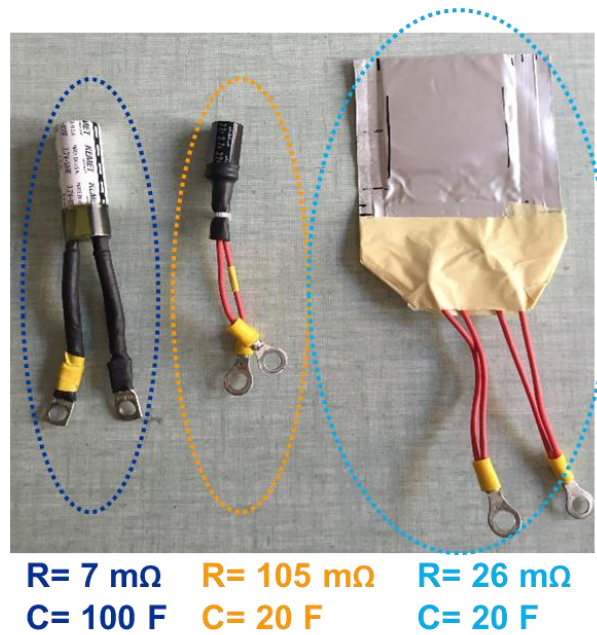


Figure II-17 : Photo des SC utilisées, de la gauche vers la droite : SC de 100 F achetée dans le commerce, SC de 22 F achetée dans le commerce et SC plane de 20 F conçue à l'IMN.

*Le terme CB (Coffe Bag) est employé par les concepteurs des SC plane à l'IMN.

**cycle de charge/décharge de 0 à 1V avec une vitesse de balayage de 20mV/s

A noter que les supercapacités planes sont composées de 3 dispositifs à 2 électrodes connectées en parallèles. Les électrodes, en carbone, possèdent une surface d'environ 25,7 cm² (39*66 mm) pour une épaisseur moyenne de 162 μm.

2.5.2. Calcul de la valeur de la capacité nécessaire

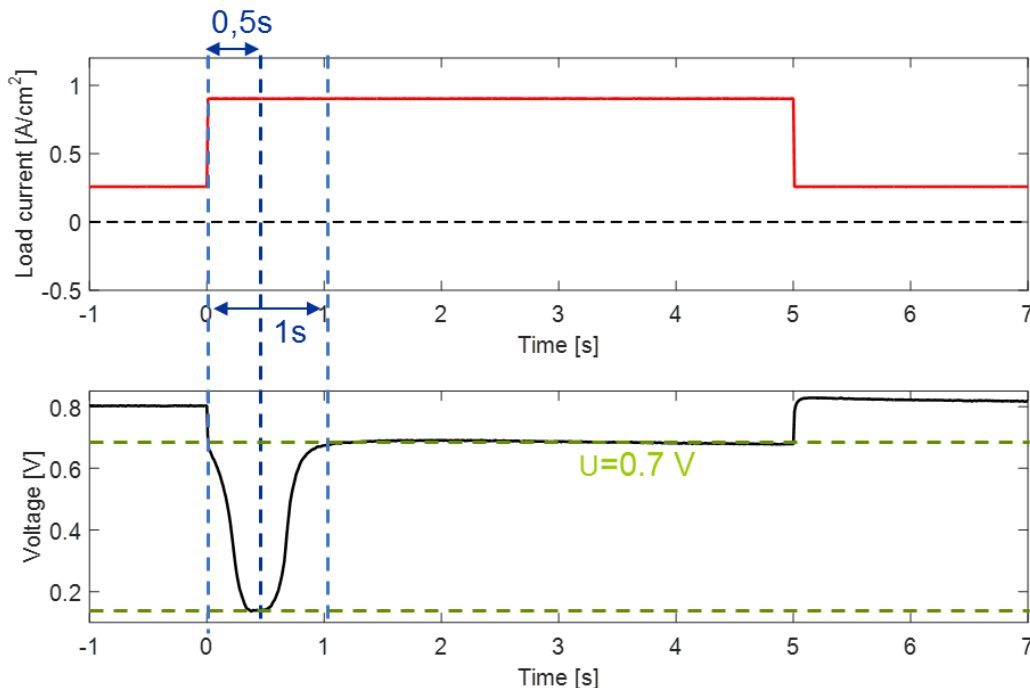


Figure II-18 : Évolution de la tension de notre PEMFC lors d'un échelon de courant (de 0,25 A/cm² à 0,95 A/cm²) d'une durée de 5 s.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure II-18, lors d'une variation de courant, la quantité des réactifs doit augmenter proportionnellement à l'intensité demandée. Cependant, le système d'alimentation en gaz (compresseur, débitmètres...) possède un temps de réponse. Pour nos banc d'expérimentation, nos débitmètres massiques ont des temps d'ouverture et de régulation d'environ 0,5 s à 1 s ce qui ne permet pas de fournir instantanément la quantité de gaz nécessaire après une subite augmentation du courant de charge. Ainsi, lorsque la densité de courant varie subitement, il se produit une sous-alimentation temporaire. Le potentiel de la pile chute anormalement et revient à la tension nominale lorsque la pile est à nouveau correctement alimentée.

Partant de ce constat, afin de dimensionner nos SC, nous définissons les conditions de fonctionnement suivantes:

- Un appel de courant de 0,95 A/cm²
- Un temps de réponse du système d'alimentation compris entre 0,5 et 1 s
- On souhaite maintenir une tension de fonctionnement égale à 0,7 V

En s'appuyant sur les caractéristiques d'une capacité :

$$Q = I \times \Delta t \tag{Equation 90}$$

$$C = \frac{Q}{U} \tag{Equation 91}$$

D'où :

$$C = \frac{I \times \Delta t}{U} \tag{Equation 92}$$

Ainsi, avec nos conditions de fonctionnement définis précédemment, nous avons besoins, au minimum, une capacité de l'ordre de 0,7 à 1,4 F/cm² pour hybrider notre PEMFC. Sachant que nos AME ont une surface d'environ 20 cm², nous avons décidé de concevoir des SC possédant des capacités de l'ordre de 20 F.

2.5.3. Caractérisation des différentes supercapacités

Nous rappelons que pour caractériser nos SC (voir Chapitre 1), nous avons choisi un modèle à deux branches d'après les travaux de F.Belhachemi et Zubieta [227, 238] (Figure II-19).

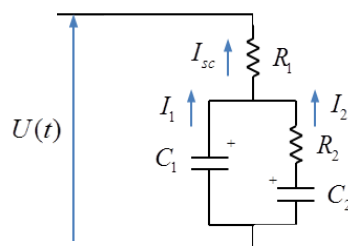


Figure II-19 : Modèle électrique d'une supercapacité [2].

Le modèle à deux branches repose sur la partition de l'énergie électrostatique d'une supercapacité en deux : une branche rapide qui caractérise la charge et la décharge de la SC,

comprenant la résistance série R_1 et la capacité C_1 , ainsi qu'une branche lente qui caractérise la redistribution des charges en absence d'alimentation, constituée de R_2 et C_2 .

Compte tenu du fait que nous nous intéressons uniquement à la charge et la décharge des SC, nous nous concentrerons sur les paramètres R_1 et C_1 .

Origine	Électrolyte	Collecteur	Dénomination	R_1 (m Ω)	C_1 (F)	T (s)	Remarque
IMN	Aqueux	Inox doré	CB5	87	22	1,94	5000 cycles
			CB7	93	21	1,95	0 cycle
		Nickel doré	CB6	28	21	0,59	5000 cycles
			CB8	26	21	0,54	0 cycle
		Inox	CB3	611	15	9,16	
		Nickel	CB4	2166	83	179,2	
Commerce	Liquide organique	Aluminium	100 F	7	106	0,73	
			20 F	105	21	2,56	

Figure II-20 : Tableau récapitulatif des valeurs de R_1 et C_1 obtenues pour les différentes SC.

Les caractérisations des SC ont été réalisées pour différentes intensités allant de 1 A à 5 A lors de charges et décharges entre 0 V et 1 V. Les paramètres R_1 et C_1 figurant sur le tableau ci-dessus (Figure II-20) sont une moyenne des valeurs obtenues.

On remarque une nette amélioration des caractéristiques des SC planes depuis les CB 3/CB4 jusqu'aux CB6/CB8. En effet, les CB 3 et 4 possèdent des résistances série (R_1) dix fois supérieures à celles disponibles dans le commerce (22 F et 100 F). Les valeurs de R_1 mesurée sur les supercondensateurs planes les plus récentes (CB5 à 8) sont semblables à celle obtenue sur la capacité commerciale cylindrique de 20 F. Les SC composées de nickel doré (CB 6 et CB 8) possèdent une résistance série quatre fois plus faible que les SC issues du commerce pour une capacité équivalente de 20 F.

Si on se fie à la composition du collecteur de charge (de l'aluminium), les SC du commerce devraient avoir des résistances séries plus faibles que celles conçues à l'IMN ce qui n'est pas toujours le cas. Par exemple, la supercondensateur de 20 F possède une résistance série quatre fois plus élevée que celle des CB6 et CB8. Or la conductivité électronique du nickel, matériau sur lequel sont déposées les électrodes de ces SC planes 6 et 8, est d'environ $1,3 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ce qui est 29 fois inférieur à la conductivité de l'aluminium (utilisé pour la SC de 22 F acheté dans le commerce). On peut alors se demander pourquoi la résistance série (notée R_1) de la SC de 22 F est plus importante que celle du CB 8. Bien évidemment, la puissance maximale que peut fournir une source d'énergie électrique dépend directement de sa capacité à délivrer un courant (ce qui est caractérisé par ce que nous avons appelé la résistance série, ou interne, notée R_1), celle-ci est liée aux matériaux composant le système :

- Les disparités ne peuvent provenir des électrodes car elles sont toutes composées de carbone. Or comme nous l'avons vu précédemment, les collecteurs des SC disponibles dans le commerce sont principalement composés d'aluminium ou de polymère dans certains cas (le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline) [232]. Le nickel possède une conductivité électrique de $1,3 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ alors que celle de l'aluminium est de $37,7 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$. Le problème ne vient donc pas des collecteurs.
- Cependant, la valeur de la résistance série ne dépend pas que des matériaux composants les électrodes et les collecteurs mais de plusieurs autres facteurs. Dans le cas des supercondensateurs, on peut simplifier la résistance interne en deux termes, l'un associé à la conduction électronique, dépendant de la qualité électrique des électrodes et des collecteurs, et l'autre associé à la conduction ionique [275]. Cette dernière est liée aux

caractéristiques de l'électrolyte, dans lequel intervient la conductivité de l'électrolyte ainsi que l'aptitude des ions à migrer plus ou moins aisément dans la porosité de l'électrode ce qui va dépendre de la concentration en porteurs de charge libres, de la mobilité de ces porteurs... [276]. Les conditions de fonctionnement d'une cellule PEMFC (**tension inférieure à 1 V** et **température inférieure à 60°C**) permettent l'utilisation d'un électrolyte aqueux (LiNO_3) à la place de liquide organique (acétonitrile). Moins cher, moins nocif pour l'environnement et ayant une meilleure conductivité ($> 400 \text{ mS.cm}^{-1}$ contre 60 mS.cm^{-1} pour un électrolyte organique) le nitrate de lithium permet d'améliorer les performances de nos SC.

En d'autres termes et pour faire simple, on peut dire que les performances d'une SC dépendent des matériaux qui la composent mais également des résistances d'interface entre chaque composant. En effet, si on compare la résistance interne du CB8 ($26 \text{ m}\Omega$) à celle du CB6 ($2166 \text{ m}\Omega$), on remarque que le dépôt d'or à la surface du collecteur permet de diviser par 100 la valeur de R_1 . Combiné à un électrolyte aqueux, ces collecteurs dorés permettent à la SC plane CB8 d'avoir une résistance 4 fois plus faible que celles du commerce à capacité égale (Figure II-17).

Pour aller plus loin dans la caractérisation des SC, nous avons réalisé des mesures de charge avec les CB 5 à 8, ainsi que les SC commerciales de 22 F et 100 F. On détermine une capacité apparente, par intégration du courant de charge entre 0 et 1 V (Figure II-21), ce qui correspond à la plage d'utilisation des SC dans les stacks hybrides de pile à combustible. Les résultats sont les suivants :

- CB 5 et CB7 (inox doré) : environ $18 \text{ F} \pm 1 \text{ F}$
- CB6 et CB8 (nickel doré) : environ $19,0 \text{ F} \pm 0,5 \text{ F}$
- 22 F : environ $19,0 \text{ F} \pm 0,5 \text{ F}$
- 100 F : environ $94 \text{ F} \pm 2 \text{ F}$

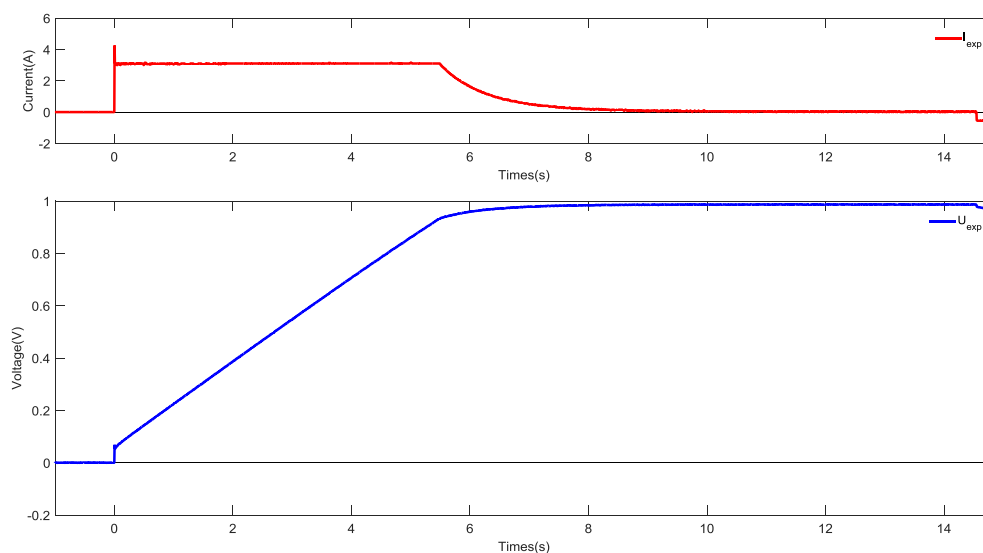


Figure II-21 : Exemple de charge de 0 V à 1 V d'une SC (cas du CB8).

On retrouve alors des valeurs de capacité proches de celles obtenues via le modèle à deux branches.

Les résistances séries (R_1) étant très élevées pour les CB 3 et 4, aucune décharge n'est observable lors des hybridations qui ont été menées. Nous ne présenterons donc pas les résultats obtenus avec ces SC.

3. Influence des conditions d'alimentation : cas du profil DGA

Pour comprendre pourquoi nous avons mis en place différents modes d'alimentation avec le profil de courant en créneau, il nous faut présenter les résultats préliminaires obtenus lors de nos premiers tests.

Lors des premiers tests sur le profil DGA, nous avons remarqué une chute importante de la tension lors d'un pic de puissance d'une durée supérieure à 2 s. Comme on peut l'observer sur la Figure II-22, pour certains cas, la tension chute fortement et avoisine 0 V.

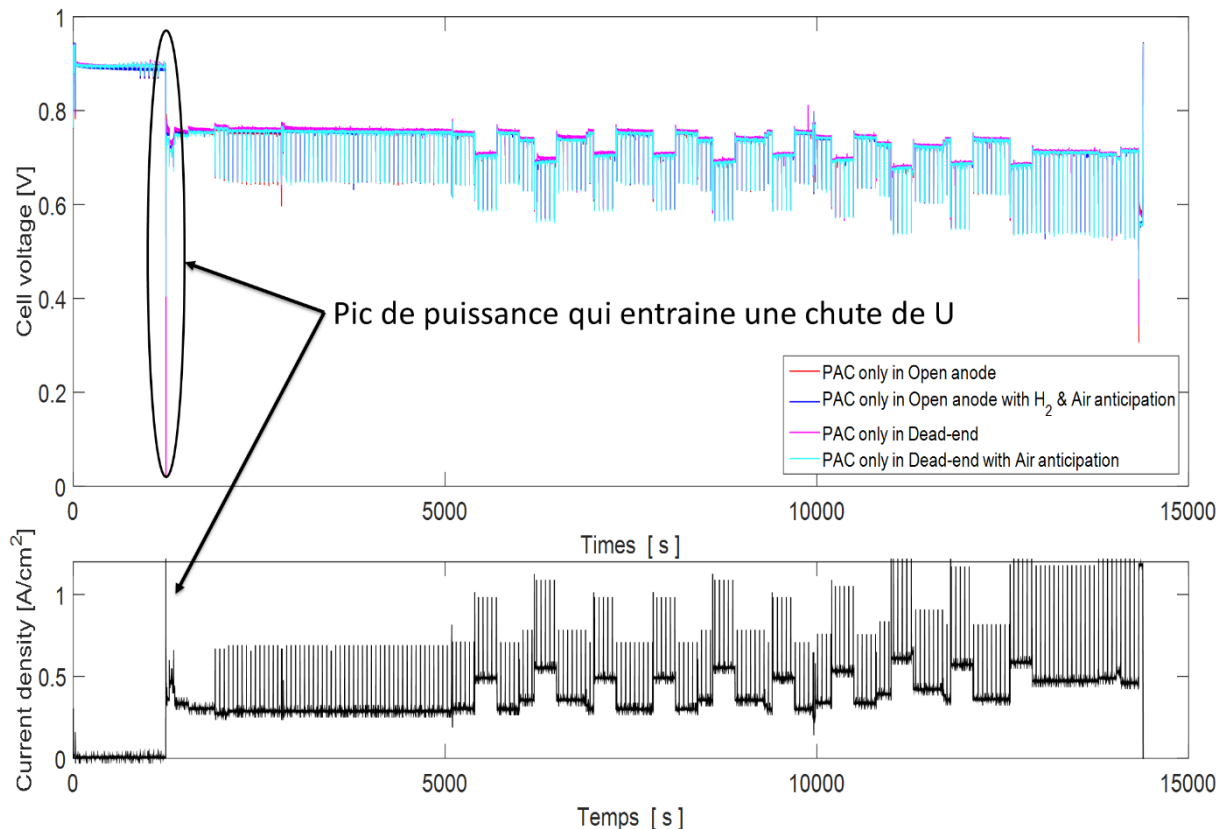


Figure II-22 : Vue d'ensemble de la réponse en tension du système hybride pour le profil DGA, comparaison de différent mode d'alimentation.

Lors de ce test, les débits de dihydrogène et d'air étaient programmés pour faire fonctionner la pile à la puissance moyenne sans prendre en compte les pics de puissance. Ceci nous a conduits à retravailler avec un profil DGA avec anticipation des débits (courbes bleue et bleu ciel, Figure II-24). Lors d'un pic de puissance d'une durée supérieure à 1s, nous anticipons les changements de débits 2 s avant le pic de puissance et rétablissons les débits 2 s après la fin de l'échelon (Figure II-23).

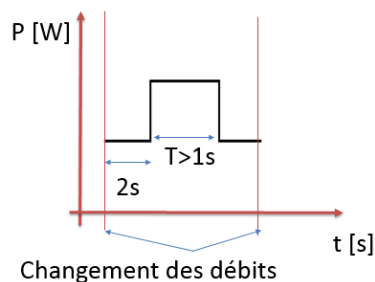


Figure II-23 : Principe de fonctionnement de l'anticipation des débits.

Pour aller plus loin, nous avons répété les deux fonctionnements précédents en mode anode bouché (courbe rose et bleu clair, Figure II-24).

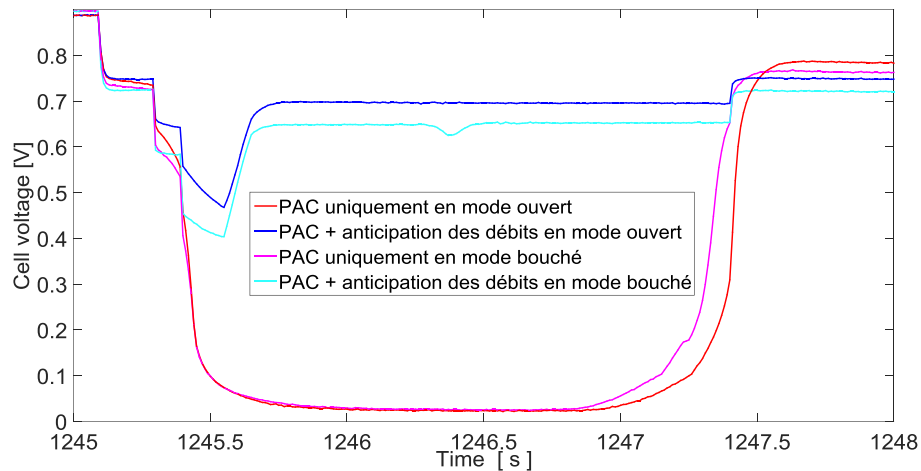


Figure II-24 : Réponse en tension de la cellule PAC avec et sans anticipation au profil de puissance AERO entre 1245s et 1248s.

Sur la Figure II-24, on observe que sans anticipation des variations de débit et avec la sortie anodique ouverte, la tension devient très faible et se rapproche de 0 V. Avec un fonctionnement en mode bouché, la tension reste également très faible ce qui laisse à penser que le problème se situe plutôt côté air. Enfin, on remarque qu'en mode ouvert, l'anticipation des débits limite en grande partie la chute de tension.

Il semble que le déficit en air soit le principal responsable des chutes de tension lors des pics de puissance, mais il reste à vérifier que le déficit en hydrogène est effectivement moins significatif.

Ces résultats préliminaires nous ont conduits à mettre en place 3 modes d'alimentation pour notre profil de courant en créneaux :

- **Synchronized** : la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant.
- **Underfed** : on ne change pas la commande des débits, la pile reste alimentée pour un fonctionnement à 0,25 A/cm² pendant tout le temps de l'échelon.
- **Overfed** : on ne change pas la commande des débits, la pile est constamment alimentée pour un fonctionnement à 0,95 A/cm². Ce cas nous servira de référence pour nos analyses.

4. Tests expérimentaux effectués sur le profil créneaux

Dans la suite de ce chapitre, nous allons analyser le comportement en tension de la PEMFC pour les trois modes d'alimentation décrits précédemment, en **open anode** et en **dead-end**. Afin d'étudier la dynamique de la pile, nous allons nous intéresser à l'évolution de la tension pour 3 durées d'échelon : 0,3 s, 1 s et 5 s (exemple Figure II-25).

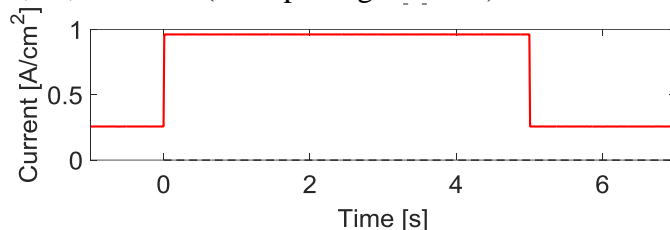


Figure II-25 : Evolution du courant de charge, cas d'un échelon de 5 s.

L'emploi de créneau est idéal pour étudier la réponse dynamique d'une PEMFC car la variation du courant est instantanée. Les temps étudiés permettent de suivre progressivement l'évolution de la tension et permettent donc une meilleure analyse.

4.1. Fonctionnement en open anode

Les figures qui suivent (Figure II-26 à Figure II-28) présentent l'évolution de la tension de la PEMFC durant des échelons de courant pour les 3 différents modes d'alimentation en **open anode** (**sortie anodique ouverte**) pour respectivement un échelon de 0,3 s, 1 s et 5 s :

- Synchronized : Lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant (courbe rouge).
- Underfed : Lorsque la PEMFC est sous-alimentée (courbe bleue)
- Overfed : Quand la pile est suralimentée (courbe verte).

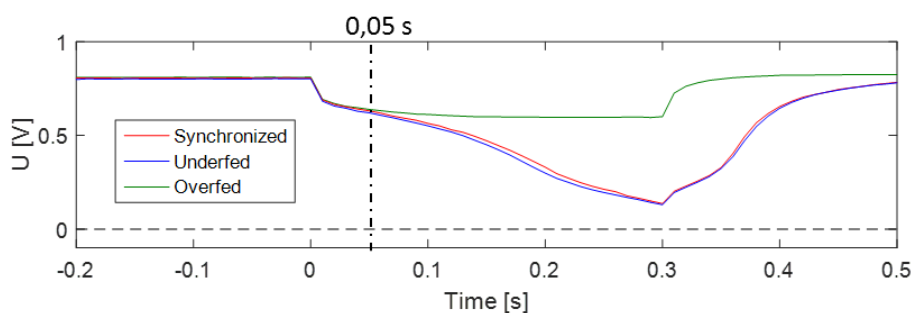


Figure II-26 : Évolution de la tension de cellule, en open anode, durant un échelon de courant de 0,3 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) pour les 3 différents modes d'alimentation.

Lors d'un échelon de 0,3 s, Figure II-26, on peut observer qu'en absence de suralimentation (courbes rouge et bleue), la tension de la PEMFC chute continuellement. On remarque que l'écart de la tension entre le cas suralimenté et les deux autres modes d'alimentation se creuse 0,05 s après le début de l'échelon. 0,01 s après le début de l'échelon, l'écart entre les tensions est de l'ordre de 0,1 V. On n'observe pas de différence flagrante entre l'évolution de la tension lorsque la PEMFC est sous-alimentée ou lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant.

En fin d'échelon, on note une différence de tension de 0,5 V entre ces deux modes d'alimentation et le cas suralimenté.

Enfin, lorsque la densité de courant revient à $0,25 \text{ A/cm}^2$, il faut souligner que la tension met $0,2 \text{ s}$ à revenir à une valeur nominale (par rapport au cas dit idéal en overfed, (courbe verte) pour les modes d'alimentation underfed et synchronized.

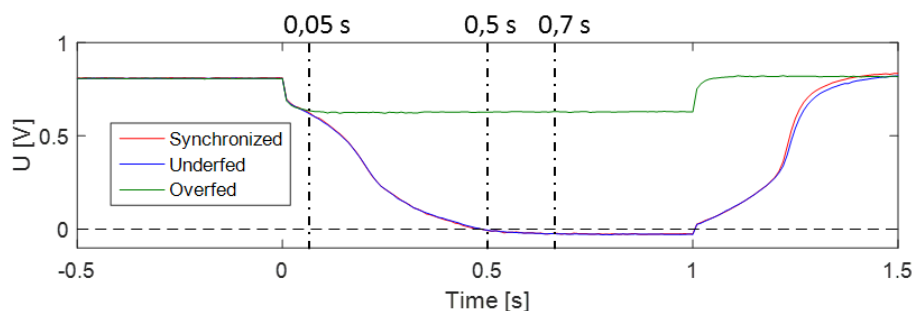


Figure II-27 : Évolution de la tension de cellule, en open anode, durant un échelon de courant de 1 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) pour les 3 différents modes d'alimentation.

Lors d'un échelon de 1 s , Figure II-27, la tension de la PEMFC chute jusqu'à devenir négative, en underfed et en synchronized (courbes rouge et bleue).

On peut alors distinguer 3 étapes :

- Le déficit en réactif se fait ressentir au bout de $0,05 \text{ s}$ pour les cas underfed et synchronized, conformément à ce on peut voir sur la Figure II-26.
- L'écart de tension s'accroît de plus en plus au fur et à mesure de l'échelon.
- Au bout d'une demi-seconde, la tension devient négative et semble converger vers une valeur de $-0,03 \text{ V}$.

L'apparition d'une tension négative durant l'échelon s'explique par l'apparition d'un déficit en hydrogène [277]. L'absence de réactif à l'anode fait augmenter le potentiel de l'électrode jusqu'à devenir supérieur au potentiel cathodique, d'où une tension négative ($U = U_{\text{cathode}} - U_{\text{anode}}$). $0,7 \text{ s}$ après le début de l'échelon, la tension de cellule semble stagner à une valeur proche de $-0,03 \text{ V}$ lorsqu'on sous-alimente la pile (courbe bleue) et lorsqu'on synchronise la commande des débits au profil de courant (courbe rouge). La tension ne chute pas plus mais stagne car, d'une part, la pile est alimentée en réactifs même si la quantité n'est pas suffisante et, d'autre part, le déficit en hydrogène provoque une dépression à l'anode, et ainsi une aspiration du gaz contenu dans la tuyauterie en aval de la sortie anodique [278].

Enfin, on remarque que la courbe rouge coïncide avec la courbe bleue durant la totalité de l'échelon : les performances de la cellule en synchronized sont les mêmes que celles obtenues en underfed. Ceci prouve que malgré l'ordre donné aux contrôleurs de débit, le système d'alimentation ne parvient toujours pas à fournir la quantité de réactifs nécessaire au bon fonctionnement de la PEMFC 1 s après le début de l'échelon.

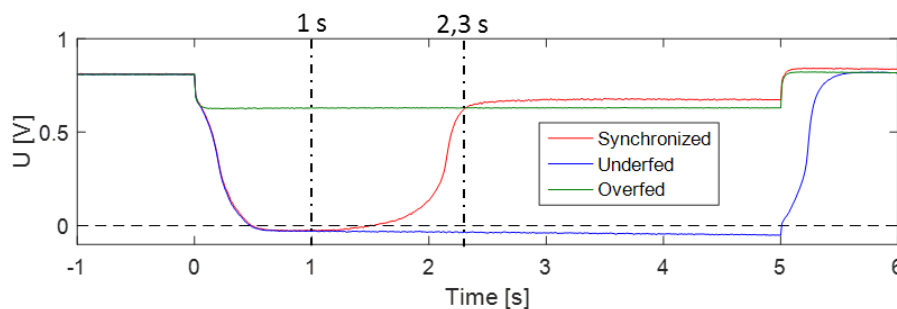


Figure II-28 : Évolution de la tension de cellule, en open anode, durant un échelon de courant de 5 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) pour les 3 différents modes d'alimentation.

Pour un échelon de 5 s, Figure II-28, si on ne change pas la commande des débits ou qu'on la synchronise avec le profil de courant, (courbes bleue et rouge), la tension chute rapidement comme précédemment. L'évolution de la tension diffère 1 s après le début de l'échelon.

En synchronized (courbe rouge), la tension commence à remonter 1 s après le début de l'échelon, le temps nécessaire pour que les contrôleurs de débits acheminent les quantités de réactifs nécessaires au bon fonctionnement de la PEMFC. Par la suite, la tension met environ 1,3 s pour revenir à une valeur nominale (ce qui correspond au croisement de la courbe rouge et de la courbe verte). On peut alors estimer le temps de réponse du système d'alimentation en gaz à 2,3 s. Passé ce temps, on remarque que la tension de la cellule en synchronized devient supérieure à celle en overfed (courbe verte). On parle de régénération des électrodes. En fonctionnement, le platine s'oxyde à la surface du carbone de l'électrode cathodique [259, 279]. Lors de l'échelon, le déficit en oxygène provoque une chute du potentiel cathodique. Lorsque ce potentiel chute en dessous de 0,6 V la réduction des oxydes de platine a lieu [259, 279]. Ceci tend à améliorer temporairement les performances de la PEMFC comme on peut le voir sur la Figure II-28.

4.2. Fonctionnement en dead-end

La Figure II-29 présente l'évolution de la tension de la PEMFC durant différents temps d'échelons (0,3 s, 1 s et 5 s,) et pour les 3 différents modes d'alimentation en **dead-end** (**sortie anodique fermée**). Le code couleur reste identique à la partie précédente :

- Courbe rouge : lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant (synchronized).
- Courbe bleue : lorsque la PEMFC est sous-alimentée (underfed).
- Courbe verte : quand la pile est suralimentée (overfed).

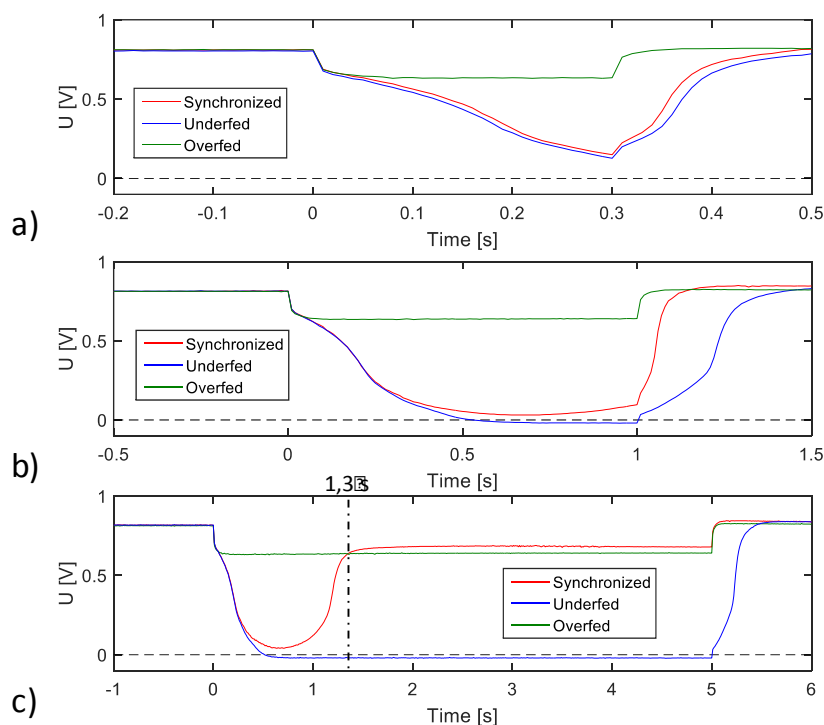


Figure II-29 : Évolution de la tension de cellule, en dead-end, pour les 3 différents modes d'alimentation et pour différents temps d'échelon de courant ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) : (a) 0,3 s ; (b) 1 s ; (c) 5 s.

En absence de suralimentation (en underfed et en synchronized), on observe toujours une importante chute de la tension de la PEMFC, tout comme en open anode. Contrairement à un fonctionnement en open anode, on observe que la tension de la cellule est légèrement supérieure en synchronized qu'en underfed.

Lors d'un échelon de 1 s, la tension commence à remonter avant même que le courant ne soit rétabli à $0,25 \text{ A/cm}^2$ (0,7 s après le début de l'échelon), ce que nous n'avons pas observé en open anode. A la fin de l'échelon, il faut près de 0,15 s pour que la tension retrouve une valeur nominale en synchronized contre 0,4 s en underfed, ce qui est plus court qu'en open anode.

Il faut également noter qu'avec la sortie anodique fermée en synchronized (courbes rouge), la tension avoisine 0 V mais reste positive en synchronized, ce qui prouve que la pile est mieux alimentée à l'anode.

Sur le graphique c, en synchronized (courbe rouge), si la tension commence à remonter 0,7 s après le début de l'échelon, elle a besoin de 0,6 s pour revenir à une valeur nominale (croisement des courbes rouge et verte). On peut alors estimer que le temps de réponse du système d'alimentation en gaz est de 1,3 s. Tout comme en open anode, et pour les mêmes raisons, la tension de la cellule en synchronized devient supérieure à celle en overfed (courbe verte) après la chute de la tension.

4.3. Comparaison entre un fonctionnement en open anode et un fonctionnement en dead-end

Afin de mieux se rendre compte des différences que nous avons indirectement observées entre un fonctionnement en open anode et un fonctionnement en dead-end, nous allons comparer directement certains résultats en les superposant sur les mêmes graphiques.

La Figure II-30 compare l'évolution de la tension de la PEMFC durant les échelons de courant de 0,3 s, 1 s et 5 s, pour un fonctionnement en open anode (courbe bleu foncé) et en dead-end (courbe bleu clair). On cherche à mettre en évidence l'influence des conditions d'alimentation à l'anode sur l'évolution de la tension en synchronized.

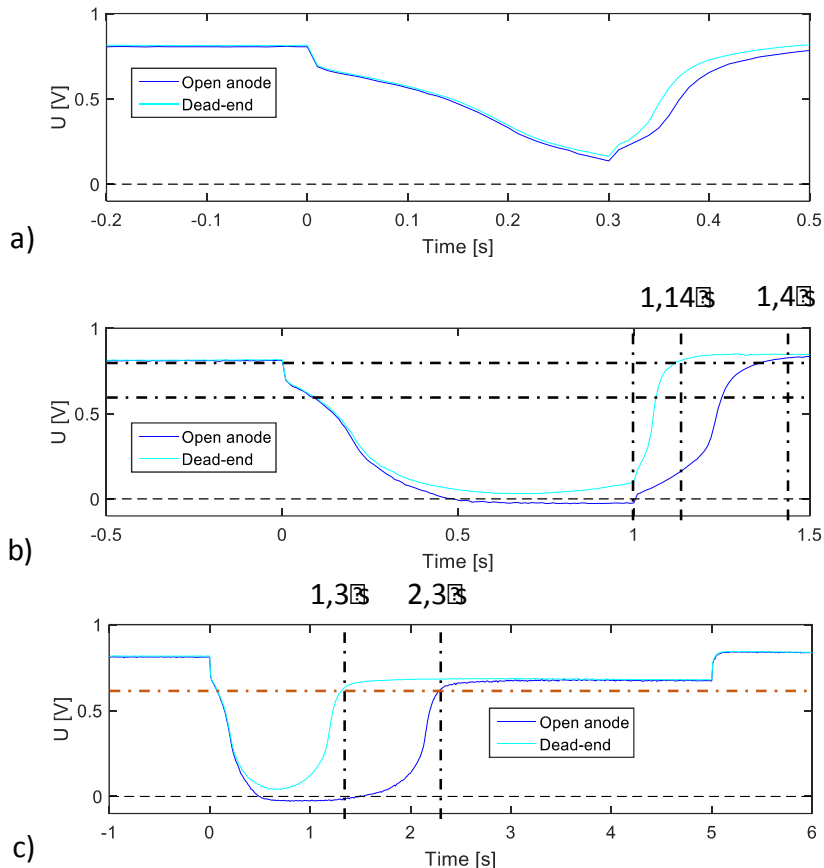


Figure II-30 : Évolution de la tension de cellule, en dead-end et en open anode, pour le mode d'alimentation synchronized durant un échelon de courant ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) de : (a) 0,3 s ; (b) 1 s ; (c) 5 s.

En synchronized, l'évolution de la tension diffère selon les conditions imposées à l'anode pendant un échelon de courant et pour des temps supérieurs à 0,2 s. Pour un temps d'échelon de 0,3 s, graphique b, on peut remarquer que la courbe bleu clair se détache de la courbe bleu foncé lorsque le courant revient à $0,25 \text{ A/cm}^2$. La tension remonte plus vite en dead-end qu'en open-anode.

Lors d'un échelon de 1 s, graphique b, en dead-end (courbe bleu clair), la tension chute mais reste positive et commence à remonter 0,7 s après le début de l'échelon. En open anode (courbe bleu foncé) la tension décroît du début à la fin de l'échelon. Elle devient même négative 0,5 s après l'augmentation du courant (de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$). Après l'échelon, la tension met 0,14 s pour revenir à une tension nominale de 0,813 V (valeur de la tension mesurée en début d'échelon) en dead-end, contre en 0,4 s open anode.

L'évolution de la tension lors de l'échelon de 5s, graphique c, permet de mettre en évidence la variation du temps de réponse du système d'alimentation en réactif entre un fonctionnement en open anode et un fonctionnement en dead-end. Après le début de l'échelon, la tension met 1,3 s pour revenir à une tension nominale en dead-end contre en 2,3 s open anode (la valeur nominale correspond à la tension mesurée à 0,95 A/cm² lors d'un fonctionnement en overfed, Figure II-28).

En résumé, quand on s'abstient de suralimenter la PEMFC et lorsque l'intensité du courant de charge varie brutalement, la tension de la cellule chute et peut devenir négative, c'est le cas en open anode. En synchronized, le temps de réponse des contrôleurs de débit ne permet pas de fournir instantanément la quantité de réactif nécessaire pour assurer le bon fonctionnement de la PEMFC : La tension chute et remonte quelques secondes après le début de l'échelon.

En dead-end, le fait d'alimenter l'anode en hydrogène sec sous pression permet une réadaptation naturelle du débit en H₂, ce qui pallie le temps de réponse du contrôleur de débit lorsque le courant augmente subitement. C'est pourquoi la chute de tension est moins importante et qu'elle remonte plus vite qu'en open anode. Toutefois, il est primordial d'adjoindre une source d'énergie secondaire à la PEMFC afin de fournir la puissance nécessaire à la charge qui sera placé en aval du système durant les 1^{er} instants de l'échelon. Ce qui est tout à fait possible avec des supercapacités.

5. Problématiques de l'hybridation directe

5.1. Influence des caractéristiques des surcapacités sur leurs performances

Les principales caractéristiques d'une supercapacité sont :

- Une capacité, notée C
- Une résistance (série ou haute fréquence), notée R

Comme présenté dans le chapitre 1, les supercapacités peuvent être modélisées par un circuit R-C (Figure II-31).

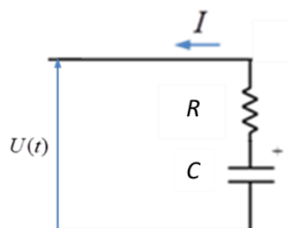


Figure II-31 : Modèle électrique simple d'une SC.

Ainsi le temps de réponse d'une SC, noté τ (Équation 93), correspond au produit de sa résistance et de sa capacité :

$$\tau = R \times C$$

Équation 93

Il est donc nécessaire de minimiser la résistance afin de ne pas impacter la charge/décharge des SC.

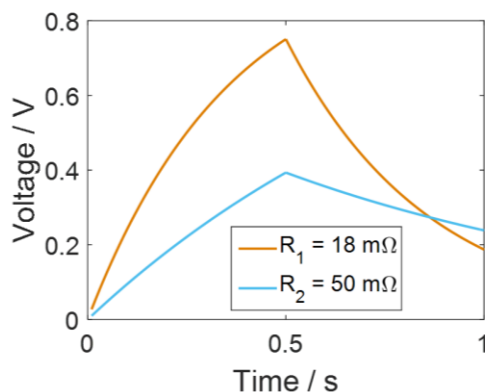


Figure II-32 : Évolution de la tension lors de la charge et la décharge d'un circuit R-C de même capacité mais avec des résistances différentes.

La Figure II-32 présente l'évolution de la tension lors de la charge et la décharge de deux supercapacités avec deux valeurs de résistances différentes mais de même capacité. La résistance du 1^{er} circuit (courbe orange) est presque 3 fois inférieure à celle du 2nd circuit (courbe bleue). Comme on peut le voir sur la figure, une résistance plus élevée augmente le temps de réponse de la SC. La supercapacité met plus de temps à se charger et à se décharger. Dans le cas d'une hybridation directe avec une PEMFC, ceci illustre à quel point les performances de la SC dépendent à la fois de la quantité d'énergie qu'elle peut stocker et également de sa faculté à l'emmagasiner et à la restituer.

La suite de ce chapitre permet de mettre en évidence l'impact de la résistance des SC dans le cas d'une hybridation directe.

Partant de ce constat, nous pouvons nous demander qu'elle valeur maximale de la résistance série est admissible pour notre SC avec une capacité de l'ordre de 20 F, valeur déterminée précédemment (partie 2.5.2 de ce chapitre).

Si nous nous prenons une valeur de 100 mOhm, ce qui est le cas pour la SC de 20 F achetée dans commerce, le temps de réponse de notre SC est de 2 s. Ceci est beaucoup trop long, puisque c'est le temps qu'il faut à nos débitmètres pour réagir. En revanche, avec 25 mOhm, ce qui est le cas pour notre CB 8, la constante de temps est égale à 0,5 s, ce qui est déjà plus raisonnable et surtout inférieur au temps de réaction de nos débitmètres.

Dans le meilleur des cas, nous pouvons supposer que :

- Le temps de réponse des débitmètres était de **2 s**, et que
- Le temps de survie notre pile (temps nécessaire pour consommer toute l'oxygène et/ou l'hydrogène après l'échelon de courant) est compris entre **0,1** et **0,2 s**,

Dans ce cas, il est nécessaire d'avoir un temps de réponse de l'ordre de 0,2 s (ou 0,1 s), ce qui correspond au dixième du temps de réponse des débitmètres.

La valeur maximale admissible de la résistance série de la SC est alors égale à **10 mOhm**, voir **5 mOhm**. En-dessous de ces temps nous ne gagnerons plus grand-chose en termes de performance.

5.2. Hybridations avec les différentes supercapacités planes de l'IMN

Les figures qui suivent (Figure II-33 et Figure II-34) présentent l'évolution de la tension de la PEMFC, en open anode lorsque la commande des débits est synchronisée au profil de courant durant des échelons de 0,1 s et 5 s et lorsqu'elle est hybridée avec les supercapacités planes présentées dans la partie 2.5 de ce chapitre :

- CB5 ou SC plane 5 (courbe bleu foncé) avec une résistance de 85 mΩ,
- CB6 ou SC plane 6 (courbe orange) avec une résistance de 28 mΩ,
- CB7 ou SC plane 7 (courbe bleu clair) avec une résistance de 83 mΩ et
- CB8 ou SC plane 8 (courbe grise) avec une résistance de 21 mΩ.

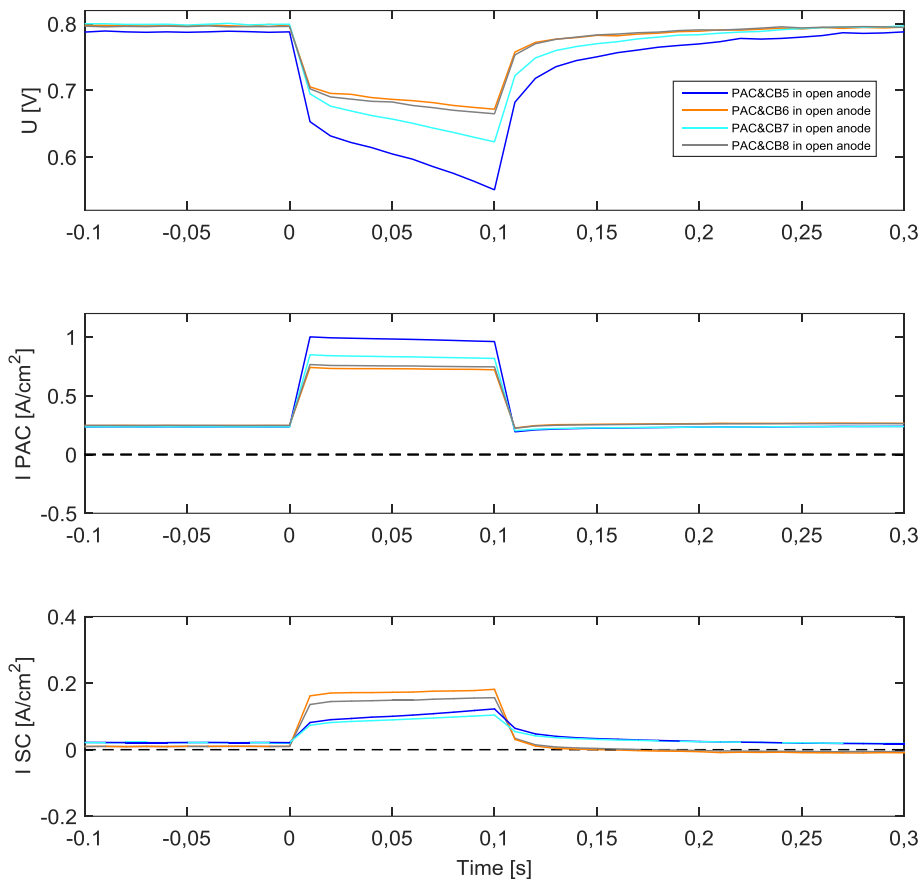


Figure II-33 : Réponse en tension et en courant des systèmes hybrides pour un échelon de 0,1 s (0,25 – 0,95 A/cm²), en open anode, lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant.

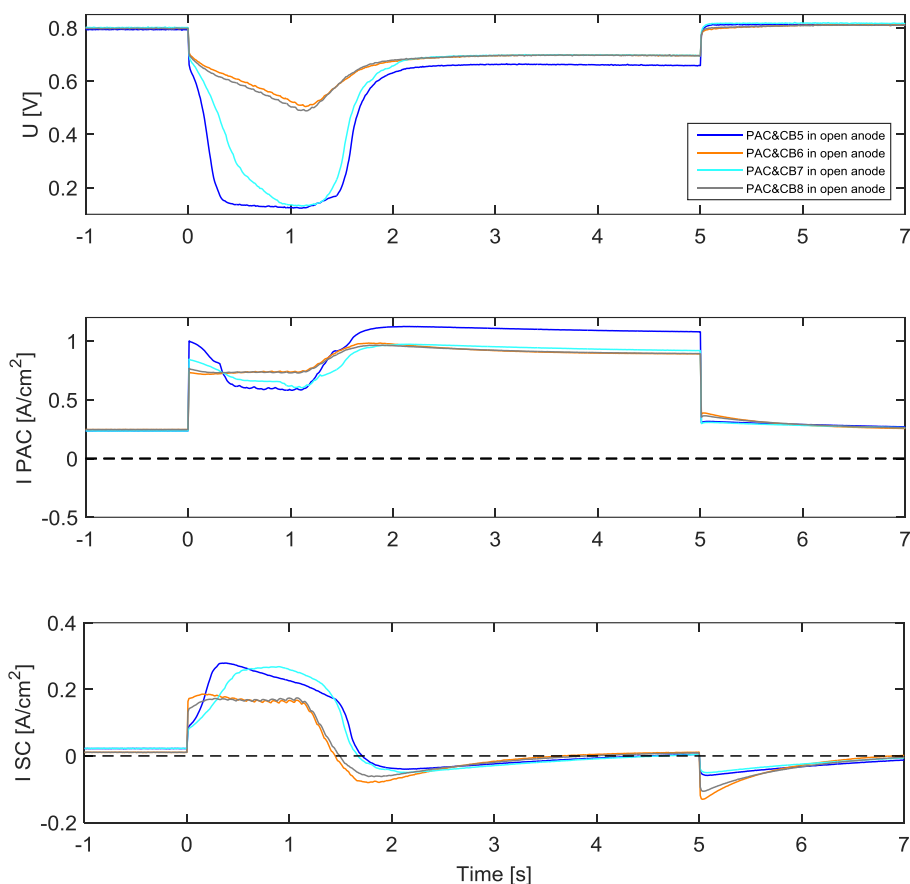


Figure II-34 : Réponse en tension des systèmes hybrides pour un échelon de 5 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$), en open anode, lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant.

Comme on peut le remarquer, les supercapacités planes fabriquées à partir de nickel doré sont les plus performantes. On observe une chute plus importante de la tension lors des échelons de courant avec les CB 5 et 7 qu'avec les CB6 et 8 (Figure II-33 et Figure II-34)

En début d'échelon, les CB 6 et 8 délivre plus de courant que les autres SC planes. Ceci parce qu'elles possèdent une résistance série plus faible. Lorsque la PEMFC est hybridée avec la CB 5 ou 7, la tension de la cellule devient très faible (Figure II-34). Ces SC vont alors se décharger plus, contrairement aux supercapacités 6 et 8 où la tension de la cellule reste supérieure à 0,5 V. Ceci est directement relié à la valeur de la résistance série.

De plus, les 5000 cycles de fonctionnement impactent les CB fabriqués avec de l'inox doré comme le montrent les résultats obtenus avec les CB 5 et 7.

La supercapacité plane 6, fabriquée à partir de nickel doré, n'est pas impactée par les 5000 cycles qu'elle a subis : les performances du CB6 et CB8 sont très proches.

Enfin, les performances sont toujours meilleures en mode bouché, grâce à la meilleure alimentation de la pile à combustible en H_2 comme on peut le voir sur la Figure II-35.

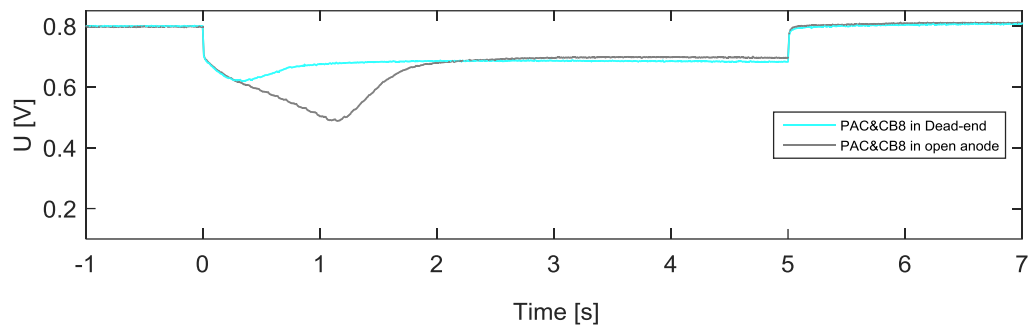


Figure II-35 : Comparaison de l'évolution de la tension aux bornes de la PAC hybridée avec le CB8, en mode bouché et en anode ouverte.

Compte tenu des observations faites précédemment, les résultats du CB8 seront comparés aux SC du commerce.

Enfin, les SC planes utilisées pour hybrider notre stack ont été conçues de la même manière que la CB8.

6. Comparaison des hybridations entre une supercapacité plane et des supercapacités du commerce

La suite de ce chapitre permet de comparer les résultats obtenus en hybridation directe avec les trois supercapacités présentées sur la Figure II-17.

6.1. Hybridation en condition standard

Les figures qui suivent (Figure II-36 et Figure II-37) présentent l'évolution de la tension de la PEMFC (hybridée ou non), respectivement en open anode et en dead-end, avec un mode d'alimentation synchronized, durant des échelons de courant de 5 s. Ces hybridations ont été réalisées avec les supercapacités suivantes (Figure II-17) :

- 100 F issue du commerce (courbe bleu foncé) avec une résistance de $7 \text{ m}\Omega$,
- 20 F issue du commerce (courbe orange) avec une résistance de $105 \text{ m}\Omega$,
- **CB8** ou **SC plane 8** (courbe bleu clair) avec une résistance de $26 \text{ m}\Omega$ et
- Sans hybridation (courbe grise).

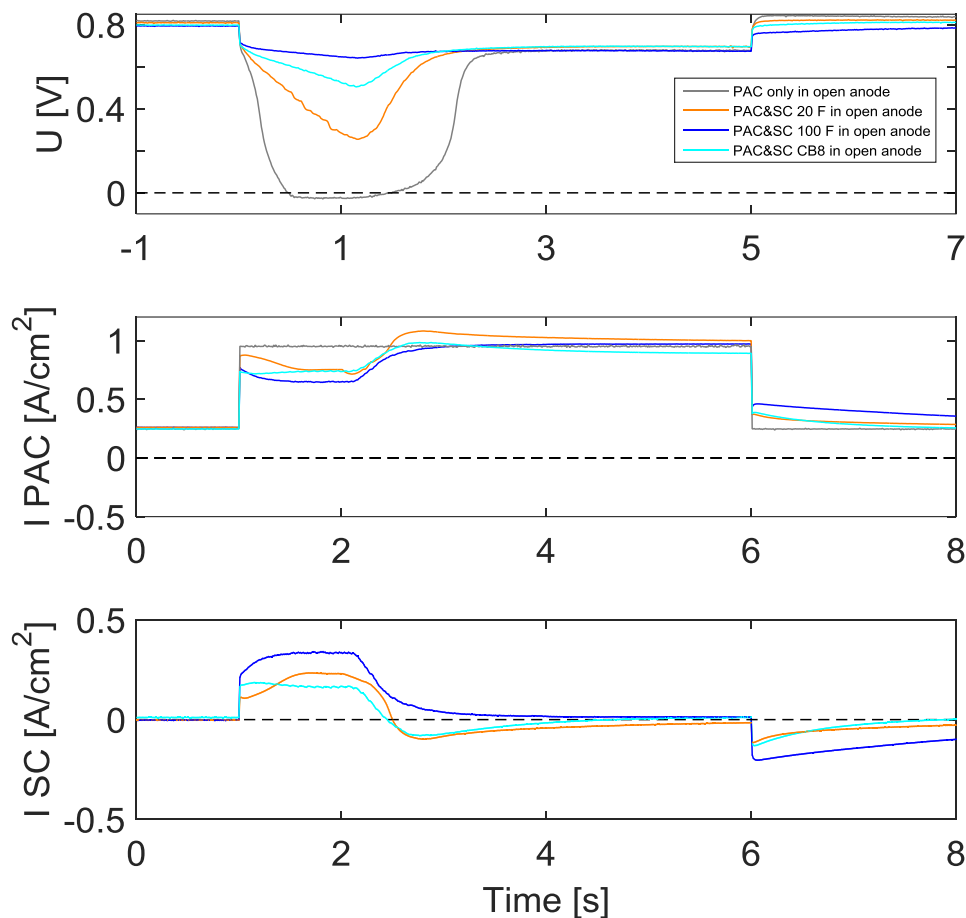


Figure II-36 : Réponse en tension et en courant des systèmes hybrides pour un échelon de 5 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$), en open anode, lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant.

La Figure II-36 met en avant l'influence des SC lors d'un échelon de courant. On remarque que leur présence permet d'atténuer les chutes de tension (courbes en bleu foncé, orange et bleu clair) observées lorsque la PEMFC n'est pas hybridée (courbes grises). Ceci est d'autant plus visible sur la Figure II-36 avec un minimum de tension mesurée de :

- 0,641 V avec la SC de 100 F,
- 0,255 V avec la SC de 20 F,
- 0,488 V avec la SC plane 8 et
- - 0,244 V sans SC.

Ces résultats nous permettent de conclure que la CB8 offre de meilleurs résultats que la SC de 20 F du commerce. Ceci s'explique par le fait que le courant débité par la SC plane est plus important que celui débité par la SC de 20 F au début de l'échelon : la résistance série de la SC de 20 F, 4 fois plus élevée que celle de la CB8, en est la cause.

Enfin, comme nous pouvons le voir sur la Figure II-37, lorsqu'on passe à un fonctionnement en mode bouché, on améliore les performances de la PEMFC et donc des systèmes hybrides. Les résultats obtenus avec la SC plane (courbe bleu clair) se rapprochent de ceux de la SC de 100 F (courbe bleu foncé). Encore une fois, la CB8 donne de meilleures performances que la SC de 20 F.

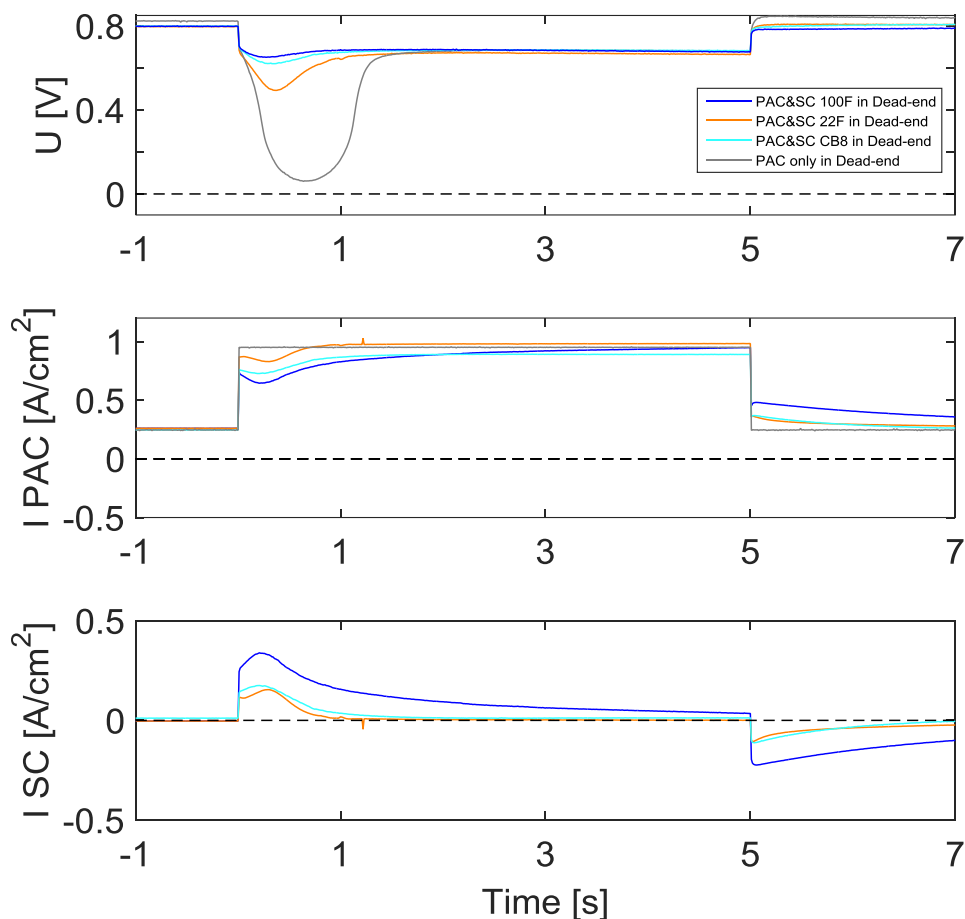


Figure II-37 : Réponse en tension et en courant des systèmes hybrides pour un échelon de 5 s (0,25 – 0,95 A/cm²), en dead-end, lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant.

La plus faible tension mesurée est de :

- 0,651 V en dead-end contre 0,641 V en open anode, avec la SC de 100 F,
- 0,493 V en dead-end contre 0,255 V en open anode, avec la SC de 20 F,
- 0,62 V en dead-end contre 0,488 V en open anode, avec la SC plane 8 et
- 0,06 V en dead-end contre -0,244 V en open anode, sans SC.

Les différents tests expérimentaux mettent bien en avant l'impact de la résistance série (R_1), sur les performances des SC dans le cadre d'une hybridation avec des PAC. Pour approfondir notre étude, nous étudions à la suite de ce chapitre l'impact de l'hybridation directe avec ces dernières SC lorsqu'on accentue le déficit en air.

6.2. Influence de la stœchiométrie en air

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'influence d'une hybridation directe en cas de déficit en air. Pour ce faire, nous allons analyser la chute de la tension en fonction de la durée d'un échelon de courant (de 0,25 à 0,95 A/cm²) pour 4 différentes stœchiométries d'air (3 ; 2,5 ; 2 ; 1,5) selon si l'anode est fermée (Figure II-38) ou ouverte (Figure II-39).

Le cas non hybridé constitue une référence pour départager l'efficacité des SC. Le code couleur est identique à celui utilisé dans la partie 6.1 de ce chapitre.

6.2.1. Fonctionnement en dead-end

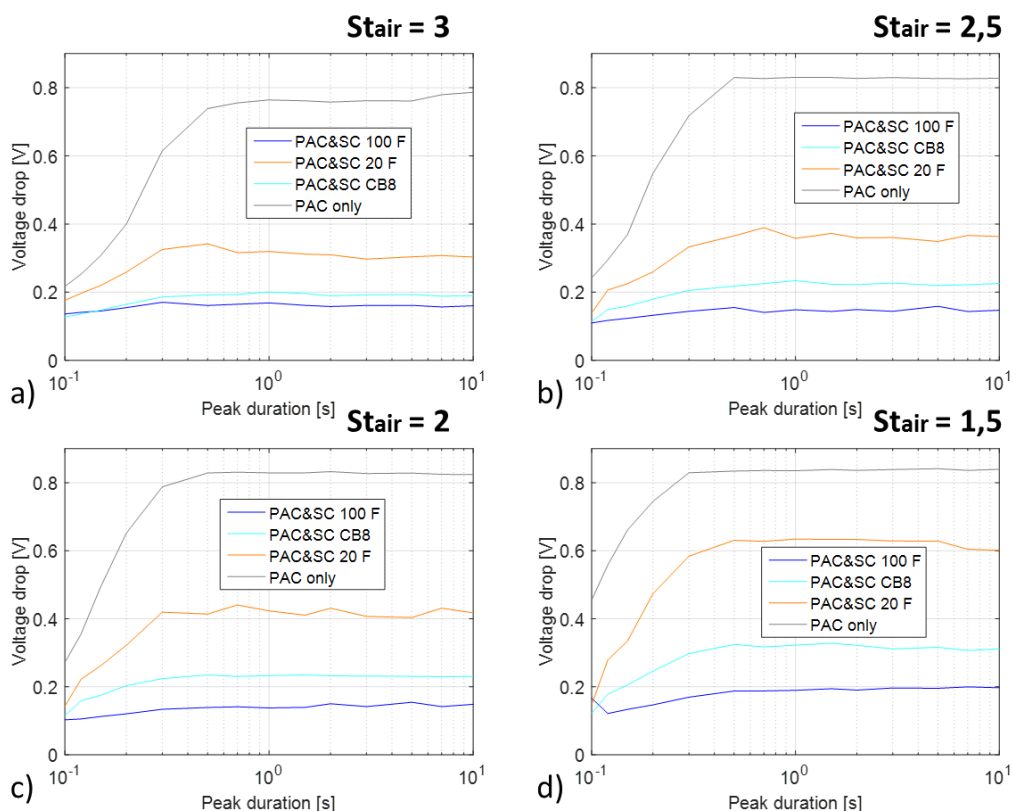


Figure II-38 : Chute de la tension mesurée pour différents échelons de courant (0,25 – 0,95 A/cm²), en dead-end, lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant et pour différentes stœchiométries d'air : (a) 3, (b) 2,5, (c) 2 et (d) 1,5.

Stœchiométrie en air égale à 3 en dead-end

Comme observé dans la partie 3 de ce chapitre, la présence d'une supercapacité aux bornes de la PEMFC (courbes oranges et bleues) permet d'atténuer la chute de la tension provoquée par la variation brusque du courant et l'inertie du système d'alimentation en gaz (courbe grise).

Encore une fois, on remarque que les performances sont meilleures lorsqu'on hybride notre pile à combustible avec la supercapacité plane (courbe bleu clair) qu'avec une supercapacité de 20 F issue du commerce (courbe orange).

Les performances atteintes avec la CB8 sont assez proches de celles obtenues avec une SC de 100 F achetée dans le commerce.

Stœchiométrie en air égale à 2,5 en dead-end

Avec la SC de 100 F, la PEMFC n'est pas impactée par la diminution de la quantité d'air. Cela n'est pas le cas avec les 3 autres configurations où la chute de la tension s'accroît de 0,05 V comparé aux performances mesurées avec une stœchiométrie de 3.

Stœchiométrie en air égale à 2 en dead-end

Quand on diminue la stœchiométrie d'air à 2, la PEMFC hybridée avec la SC de 20 F est la plus impactée par cette nouvelle variation alors que les performances restent stables pour les deux autres cas hybridés.

Stœchiométrie en air égale à 1,5 en dead-end

Lorsqu'on passe à une stœchiométrie de 1,5 c'est encore le système hybridé avec la SC de 20 F qui est le plus impacté. La chute des performances est 3 fois plus importante qu'avec la SC de 100 F et 2 fois qu'avec la CB8.

6.2.2. Fonctionnement en open anode

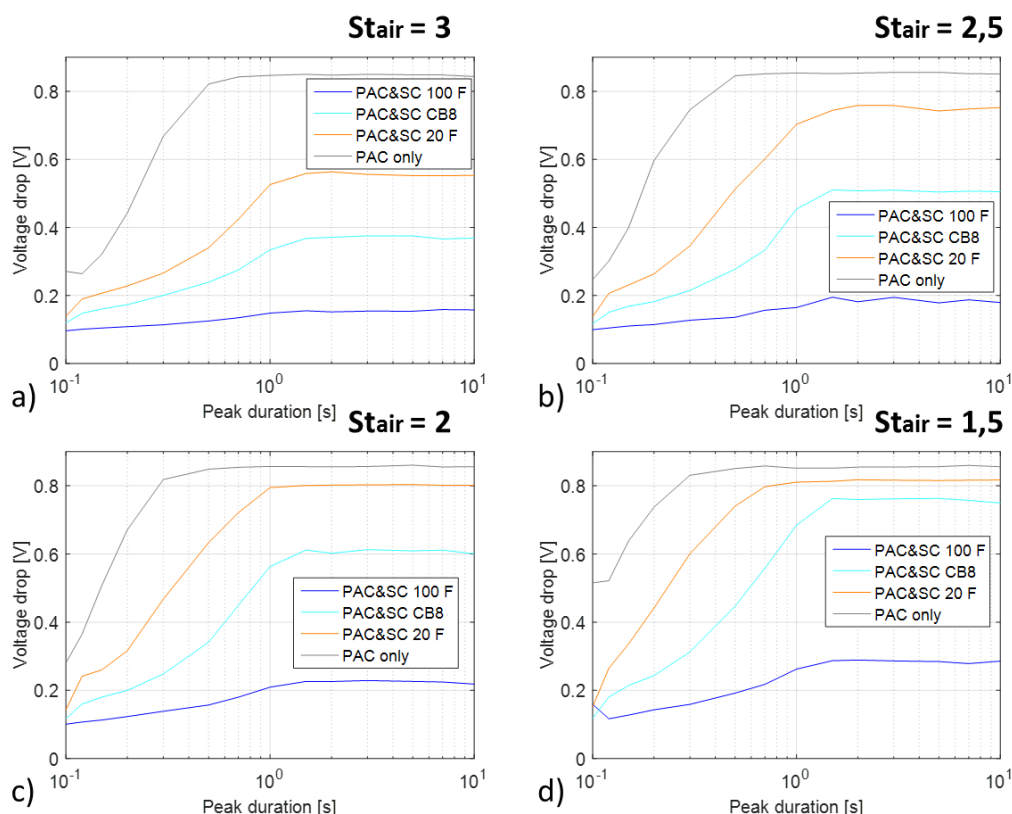


Figure II-39 : Chute de la tension mesurée pour différents échelons de courant (0,25 – 0,95 A/cm²), en open anode, lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant et pour différentes stœchiométries d'air : (a) 3, (b) 2,5, (c) 2 et (d) 1,5.

Stœchiométrie en air égale à 3 en open anode

La tendance des courbes confirme qu'en fonctionnant avec la sortie anodique ouverte, la chute de tension est plus importante qu'en dead-end, mais cela est moins marqué lorsqu'on hybride notre PEMFC avec une SC de 100 F (courbe bleu foncé).

Tout comme lors d'un fonctionnement en dead-end, on remarque qu'on obtient de meilleurs résultats lorsqu'on hybride notre pile à combustible avec la supercapacité plane (courbe bleu clair) qu'avec une supercapacité de 20 F achetée dans le commerce (courbe orange).

Stœchiométrie en air égale à 2,5 en open anode

Lorsqu'on passe d'une stœchiométrie d'air de 3 à 2,5, seule la PEMFC hybridée avec la SC de 100 F n'est pas grandement affecté par cette diminution : les chutes de la tension sont de l'ordre de 0,03 V.

La Figure II-40 permet de s'interroger sur l'efficacité de la SC de 20 F. La tension chute jusqu'à 0,1 V, donc une perte de puissance de l'ordre de 87 %, ce qui peut être très problématique pour fournir l'énergie nécessaire au système placé en amont de la PEMFC.

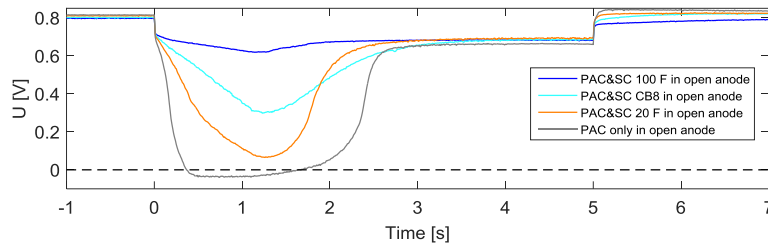


Figure II-40 : Réponse en tension des systèmes hybrides, en open anode, durant un échelon de courant de 5 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant et pour une stœchiométrie d'air de 2,5.

Stœchiométrie en air égale à 2 en open anode

Lorsqu'on passe à une stœchiométrie de 2, l'hybridation avec la SC de 20 F devient inefficace et très critique avec la CB8, ce qui est très bien illustré par la Figure II-41:

- Les performances atteintes avec la supercapacité de 20 F sont proches de celles obtenues lorsque la pile n'est pas hybridée.
- Malgré la présence de la CB8, la tension de la PEMFC se rapproche de 0 V une seconde après le début de l'échelon.

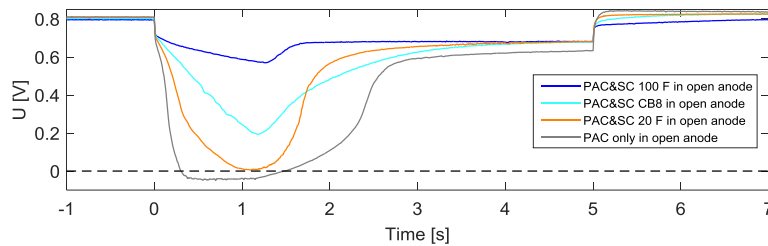


Figure II-41 : Réponse en tension des systèmes hybrides, en open anode, durant un échelon de courant de 5 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant et pour une stœchiométrie d'air de 2.

A l'inverse, la 100 F permet de maintenir de très bonnes performances, avec une chute de la tension de 0,224 V contre 0,607 V avec la CB8 et 0,802 V avec la SC de 20 F.

Stœchiométrie en air égale à 1,5 en open anode

Si on fonctionne en open anode avec une stœchiométrie d'air de 1,5, seule l'hybridation avec une supercapacité de 100 F permet de garantir une puissance relativement suffisante à la charge.

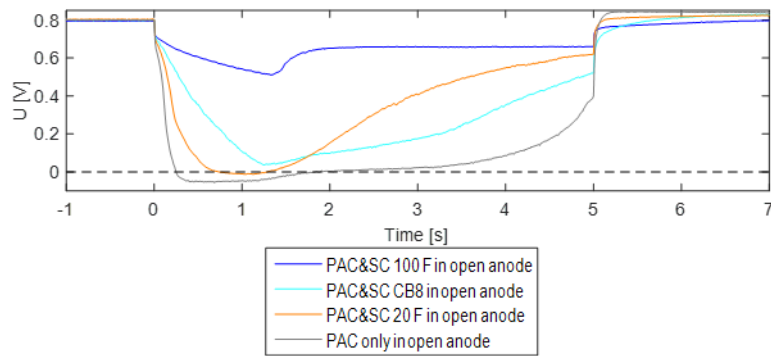


Figure II-42 : Réponse en tension des systèmes hybrides, en open anode, durant un échelon de courant de 5 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant et pour une stœchiométrie d'air de 1,5.

De plus, comme on peut le voir Figure II-42, la tension devient négative lorsque la PEMFC est hybridée avec la SC de 20 F (courbe orange) et quasiment nulle lorsque on utilise la CB8 (courbe bleu clair). Hybrider la pile avec des SC de l'ordre de 20 F est inefficace.

6.2.3. Bilan

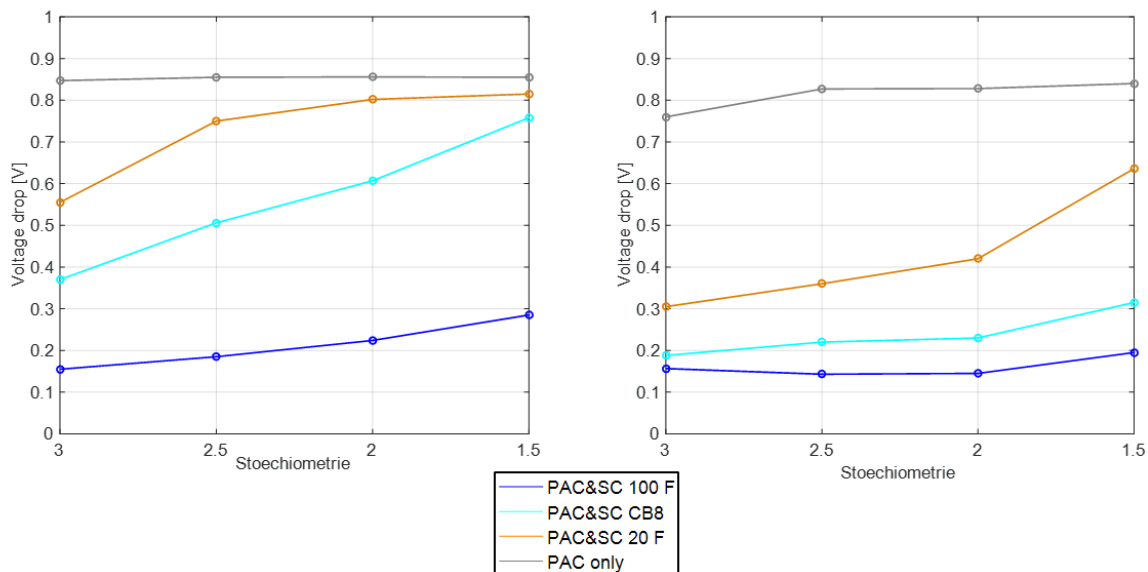


Figure II-43 : Chute de la tension maximale mesurée pour les différents systèmes PEMFC, à différentes stœchiométries d'air en dead-end (à droite) et en open anode (à gauche).

La Figure II-43 permet d'effectuer une synthèse des résultats obtenus avec les différents systèmes PEMFC pour les différentes stœchiométries d'air. Elle reprend la chute de tension maximale mesurée avec nos différents systèmes hybrides pour les 4 différentes stœchiométries étudiées en dead-end (à droite) ainsi qu'en open anode (à gauche).

Comme attendu, la chute de la stœchiométrie d'air impacte la dynamique de la PEMFC. Les SC permettent d'atténuer la chute de la tension provoquée par la variation subite du courant et le temps de réponse du système d'alimentation. Toutefois on observe des disparités de performance d'une SC à une autre.

Comparaison des hybridations entre une supercapacité plane et des supercapacités du commerce

Hybrider la PEMFC avec la SC de 100 F garantit de fournir une puissance non négligeable quelle que soient les conditions d'alimentation à l'anode pour les 4 stœchiométries d'air étudiées.

Enfin on observe de meilleures performances lorsqu'on associe la CB8 à notre PAC que lorsqu'on emploie la SC de 20 F achetée dans le commerce, même si elles deviennent inefficaces pour certaines stœchiométries en fonction des conditions à l'anode.

7. Conclusion du chapitre

Le système d'alimentation en gaz de la PEMFC impacte grandement sa dynamique lors d'une variation subite du courant. Il est ainsi nécessaire de le surdimensionner ou de suralimenter la PEMFC pour pallier ce problème. Mais ces stratégies alourdissent le système et augmentent sa consommation globale et ses coûts de fabrication. Synchroniser la commande des débits au profil de courant peut être envisageable à condition d'avoir une source secondaire capable de délivrer une grande quantité d'énergie en quelques dixième de secondes pour pallier les retards du système d'alimentation.

En utilisant une hybridation directe, nous évitons l'emploi de composants électroniques supplémentaires et réduisons la taille et les coûts du système. La conception en est d'autant plus simple qu'elle ne nécessite pas de travailler sur la mise en place d'un algorithme complexe afin de réguler le report de puissance entre les deux sources.

L'hybridation directe permet également l'utilisation de matériaux alternatifs et non nocifs pour l'environnement, tel qu'un électrolyte aqueux (tension de cellule inférieure à 1 V et température de fonctionnement inférieure à 80°C).

Les différentes hybridations testées sur les profils créneaux mettent en avant l'impact de la résistance série (R_1), sur les performances des SC. En effet, avec une résistance série plus faible, la CB8 permet d'obtenir de meilleurs résultats en hybridation directe qu'avec une SC de 20 F issue du commerce.

Enfin, même si les performances du CB8 n'atteignent pas celles obtenues avec la SC de 100F, les résultats sont très encourageants, à la vue des améliorations qui ont été apportées entre chaque nouvelle version des SC planes.

L'hybridation directe d'une PEMFC avec une supercapacité à électrolyte aqueux ouvre la possibilité de concevoir des systèmes PAC plus simples, fiables et performants.

Enfin, on observe de meilleures performances en dead-end qu'en open anode. En effet, fonctionner avec la sortie anodique fermée permet une réadaptation naturelle et instantanée du débit d'hydrogène à l'anode, ce qui pallie le temps de réponse du contrôleur de débit lorsque le courant augmente subitement. En plus d'être pertinent d'un point de vue performance, le fonctionnement en dead-end permet de prévenir un déficit temporaire en hydrogène lorsque le courant augmente subitement, ce qui impacte considérablement la durabilité de la PEMFC comme on le montre dans le chapitre 4.

Compte tenu des résultats présentés dans la partie 6.2 de ce chapitre, l'hybridation directe semble être une stratégie intéressante pour pallier aux conditions de fonctionnement hétérogènes le long d'un stack, notamment lors des phases transitoires.

Chapitre III: Hybridation directe d'un stack composé de 3 cellules

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, la mise en œuvre d'un stack comprend plusieurs défis techniques compte tenu de la difficulté à maintenir des conditions de fonctionnement optimales d'une cellule à une autre. C'est pourquoi on peut observer des variations importantes de température et de concentration en réactifs et en eau entre différentes cellules d'un stack. Ainsi en fonctionnement, on peut observer des performances et un vieillissement non-homogènes des cellules. Si c'est le cas en régime stationnaire (fonctionnement à courant constant, système de production d'électricité et de chaleur avec PEMFC), ce phénomène apparaît régulièrement en régime instationnaire (variations importantes et répétées du courant de charge, PEMFC pour des applications de type transport). Comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent, le comportement dynamique d'une PEMFC à l'échelle d'une mono-cellule est grandement impacté par le temps de réponse du système d'alimentation. Si l'hybridation permet d'y remédier, associer chaque cellule d'un stack à une supercapacité permet également d'améliorer leur performance durant certaines phases instationnaires. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux performances d'un stack de trois cellules lors d'un échelon de courant afin de mettre en évidence l'intérêt d'hybrider directement chaque cellule.

1. Conception du stack

1.1. Architecture électrique

Dans le cadre de cette thèse, un stack composé de 3 cellules PEMFC a été conçu et fabriqué au LEMTA. Son architecture électrique originale (Figure III-1), destinée à optimiser la gestion fluide et thermique du stack, provient d'une alternance anode-cathode-cathode-anode-anode-cathode plutôt que l'alternance anode-cathode-anode-cathode des empilements classiques. De plus, cette architecture permet d'envisager l'insertion de supercapacités planes entre deux cellules consécutives du stack. Elle facilite également la connexion des cellules avec des supercapacités externes pour une hybridation directe.

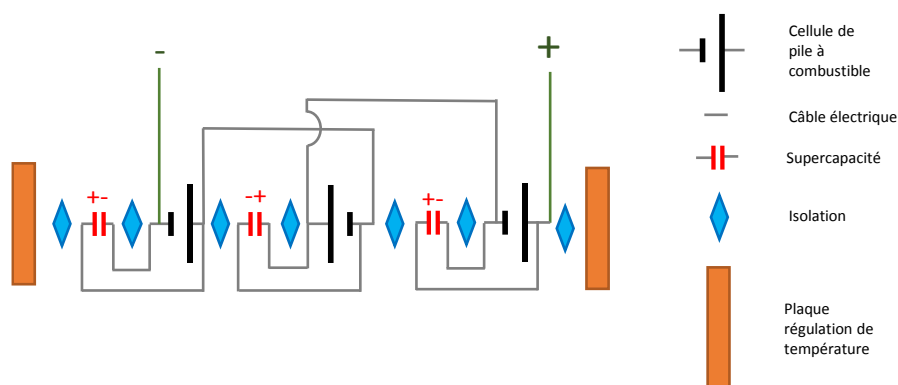


Figure III-1 : Schéma électrique du stack.

1.2. Architecture fluïdique

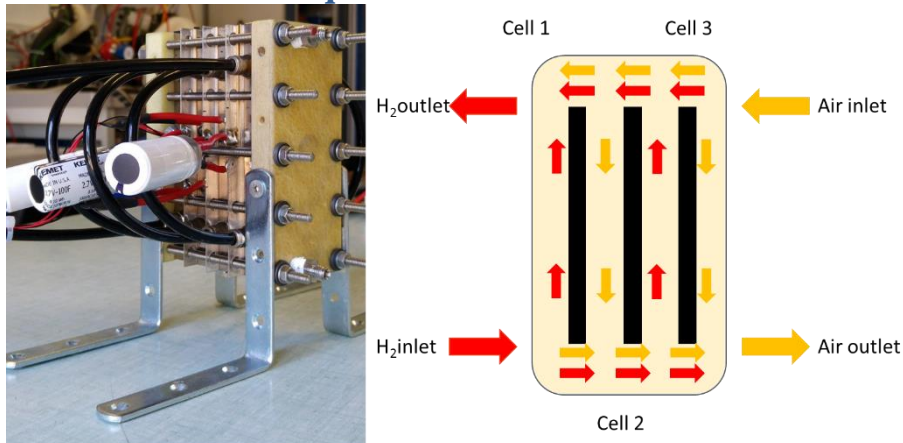


Figure III-2 : Alimention en gaz du stack.

Comme on peut le voir sur la Figure III-2, la disposition des cellules permet de simplifier la gestion fluïdique du stack. En effet, la manière dont sont alternées les cellules permet aux électrodes de même polarité de se retrouver en vis-à-vis. Ainsi, un seul canal est nécessaire entre deux cellules pour acheminer les gaz.

Cependant, cette architecture a été mise en place afin de pouvoir gérer indépendamment la thermique à l'anode et à la cathode pour générer un gradient de température de part et d'autre d'une cellule à l'aide d'ailette. Ceci permet en outre d'éviter un noyage de la cellule [280, 281].

1.3. Représentativité des résultats

Avant tout, il est important de souligner deux choses :

- Les résultats présentés par la suite ne se réfèrent bien sûr qu'à notre stack. La complexité de la mise en œuvre d'un tel assemblage et la conception particulière de notre système conduit donc à relativiser en partie les conclusions.
- D'autre part, compte tenu du temps des tests et du coût d'un stack, il est difficile de pouvoir travailler avec plusieurs assemblages pour arriver à des conclusions générales.

Ceci étant dit, nos résultats confirment bien les observations précédentes. Comme nous l'avons vu dans la partie 3 du premier chapitre, nous ne pouvons pas extrapoler des résultats obtenus à l'aide d'une mono-cellule pour prédire le comportement d'un stack [108, 109]. En effet, les phénomènes de transport de masse et de chaleur dans un assemblage de plusieurs cellules ne sont pas les mêmes et sont beaucoup plus difficiles à prédire que pour une mono-cellule [110]. L'inhomogénéité très marquée des tensions de cellule d'un stack témoigne de cela [122, 123]. Ces observations ont été faites pour des fonctionnements en régime stationnaire. Il n'y a que peu de publications qui traitent des régimes instationnaires. Mais, s'il est difficile de maintenir des conditions de fonctionnement homogènes le long d'un stack opérant à courant constant cela l'est encore plus avec des variations de courant brusques et répétées, comme nous le présentons dans la suite de ce chapitre.

2. Réponse en tension des cellules d'un stack durant un échelon de courant

Afin de tester le comportement de notre stack en régime instationnaire, nous avons réalisé des tests avec un profil de courant composé d'échelons successifs comme pour la mono-cellule (Chapitre 2 partie 2.4.3). Le stack opère également dans les mêmes conditions de fonctionnement avec le même type d'AME (Chapitre 2 partie 2.1). L'intensité du courant varie de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$. Nous avons mené des études avec différentes durées d'échelon de 0,1 seconde à 10 s, mais seules trois durées seront présentées dans ce chapitre : 0,5 s, 1 s et 5 s. Nous avons également étudié le comportement du stack en régime instationnaire avec les trois modes d'alimentation (overfed, underfed et synchronized) détaillés dans la partie 4 du deuxième chapitre. L'objectif de ce chapitre étant de mettre en évidence l'intérêt d'hybrider directement chaque cellule d'un stack PEMFC, nous présentons uniquement les résultats obtenus en gaz depletion, c'est à dire lorsque l'on synchronise la commande des débits en réactifs avec le profil de courant.

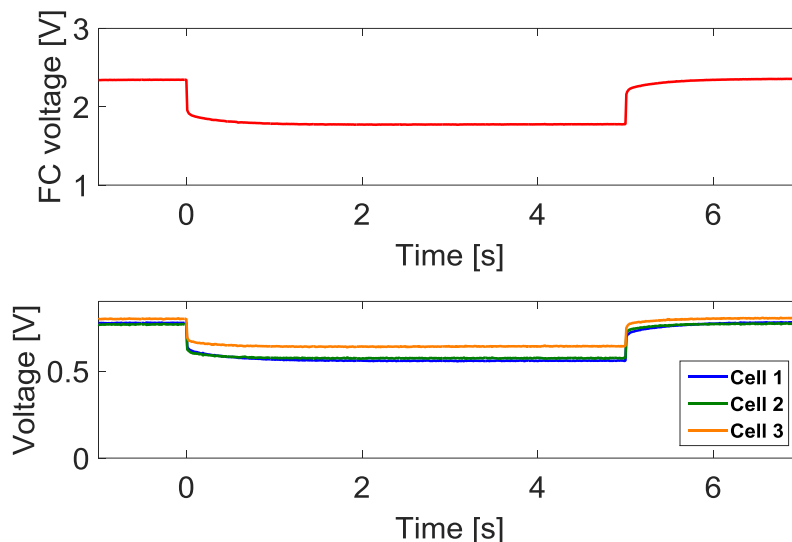


Figure III-3 : Évolution de la tension du stack (en haut) et des cellules (en bas) durant un échelon de courant ($0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$) d'une durée de 5 s en mode suralimentés.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure III-3, lorsque l'on suralimente notre stack, la réponse en tension des cellules (courbes orange, verte et bleue) à un échelon de courant est homogène. Même si certaines tensions de cellule sont plus élevées que d'autres, nous n'observons pas de chute anormale de la tension lorsque l'intensité du courant augmente subitement. Il y a donc peu d'intérêt à hybrider le stack dans ces conditions.

2.1. Premier montage

2.1.1. Hétérogénéité des tensions de cellule

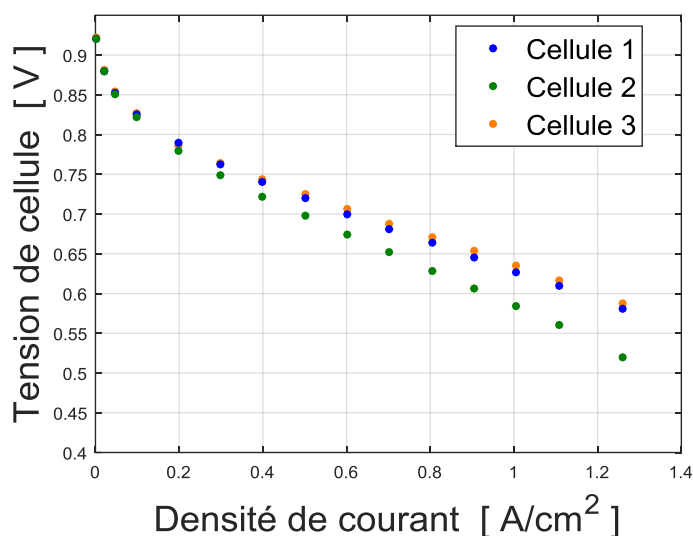


Figure III-4 : Courbe de polarisation des cellules du stack.

La Figure III-4, représente la courbe de polarisation des 3 cellules du stack étudié lors de notre première campagne de test. En condition de fonctionnement normal (sortie anodique ouverte, température de cellule égale à 60°C, HR en réactif de 70 %, stœchiométrie d'air de 3 et stœchiométrie d'hydrogène de 1,2) et dans un état stationnaire, on constate que les performances ne sont pas les mêmes d'une cellule à une autre. Compte tenu des dimensions et du nombre de cellules de notre stack, ces résultats peuvent être surprenants mais restent en accord avec la littérature [109, 118].

La cellule 3 située à l'entrée d'air (courbe orange) présente une tension légèrement plus élevée que la cellule numéro 1 (courbe bleue) qui se trouve à l'entrée d'hydrogène. Les performances de la cellule 2 (courbe verte), qui se situe au centre du stack, sont plus basses. Enfin, l'écart entre les tensions de cellules, négligeable à faible courant, s'accroît lorsque l'intensité du courant augmente.

Notre stack présente donc une hétérogénéité de fonctionnement entre les cellules probablement due à un défaut de distribution des réactifs ou de sevrage des cellules.

2.1.2. Comportement du stack non hybridé durant un échelon de courant

La Figure III-5 et Figure III-6 représentent l'évolution de la tension du stack (courbe rouge) et de chaque cellule sans hybridation (cellule 1 en bleu, cellule 2 en vert et cellule 3 en orange) pour les différents échelons étudiés, ces résultats sont issus de la première campagne de test.

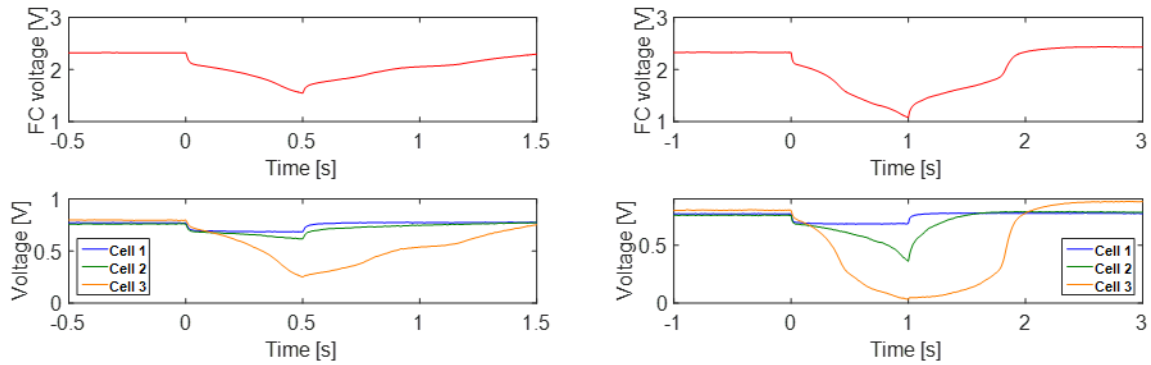


Figure III-5 : Évolution de la tension du stack et des cellules durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de $0,5 \text{ s}$ (à gauche) et 1 s (à droite).

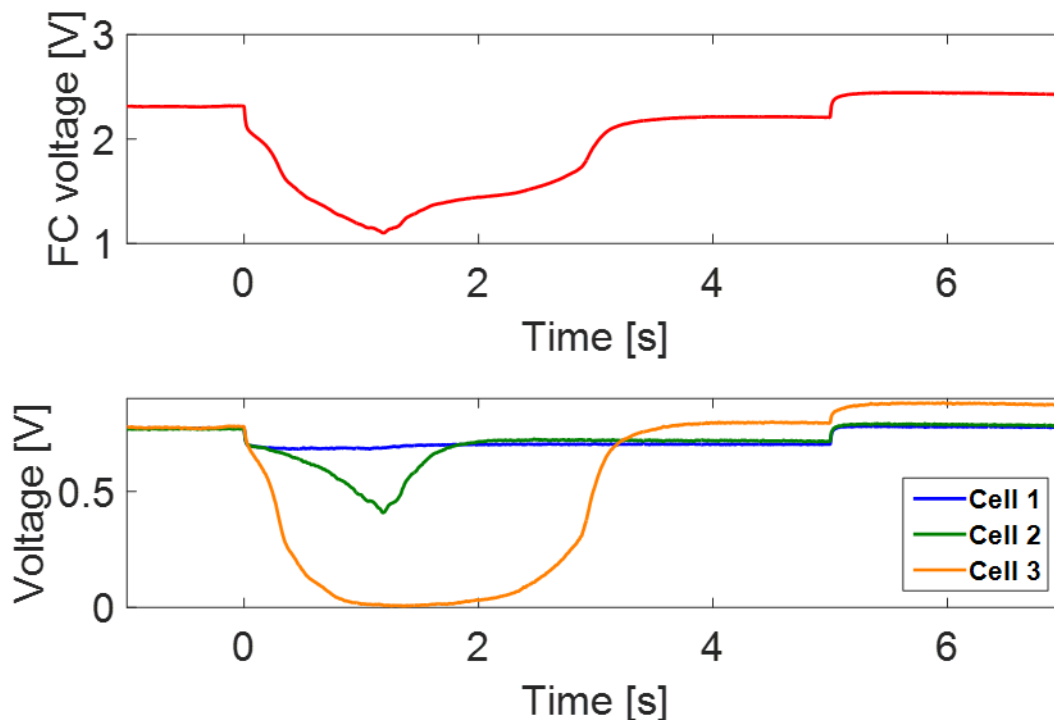


Figure III-6 : Évolution de la tension du stack et des cellules durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de 5 s .

Lorsqu'il n'est pas hybridé, la variation brusque du courant provoque une chute de la tension du stack dès le début de l'échelon (courbes rouges). Il faut près de 1 s pour que la tension augmente de nouveau et 2 s de plus pour qu'elle revienne à une valeur nominale.

Durant l'échelon, la dynamique des cellules n'est pas la même (graphiques du bas). Aucune chute anormale de la tension n'est observable au niveau de la cellule 1 (courbe bleu) située près de l'entrée d'hydrogène. La cellule 3 (courbe orange), située à l'entrée d'air et à la sortie d'hydrogène, voit sa tension chuter subitement et revenir à une tension nominale 3 s après le début de l'échelon. Les performances de la cellule 2 (courbe verte) sont meilleures puisque sa tension décroche une demi-seconde après la variation du courant et remonte aussitôt.

Il faut également noter que pour des échelons de $0,5 \text{ s}$ et 1 s , la tension de la cellule 3 nécessite entre 1 s et $1,5 \text{ s}$ pour revenir à une valeur nominale après l'échelon. La tension du stack met autant de temps pour se stabiliser à la tension nominale.

2.1.3. Impact de l'hybridation sur les performances du stack avec des SC cylindrique de 100 F

Pour cette première campagne de mesures, nous avons hybridé chaque cellule de notre stack avec une supercapacité de 100 F identique à celle présentée dans la partie 2.5.1 du chapitre 2.

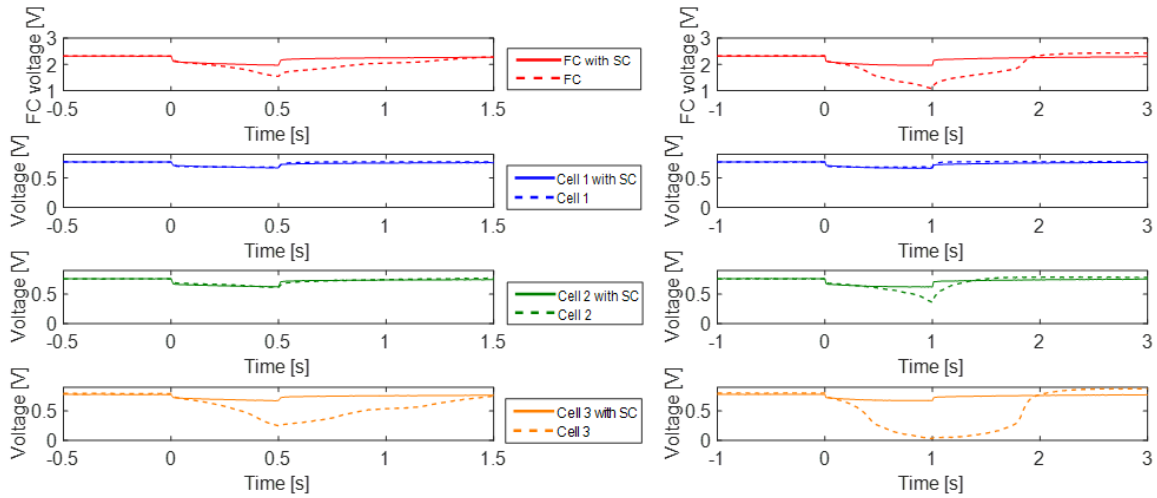


Figure III-7 : Évolution de la tension du stack (graphiques du haut) et des trois cellules durant un échelon de courant, $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de $0,5 \text{ s}$ (à gauche) et 1 s (à droite), avec et sans hybridation (SC de 100 F).

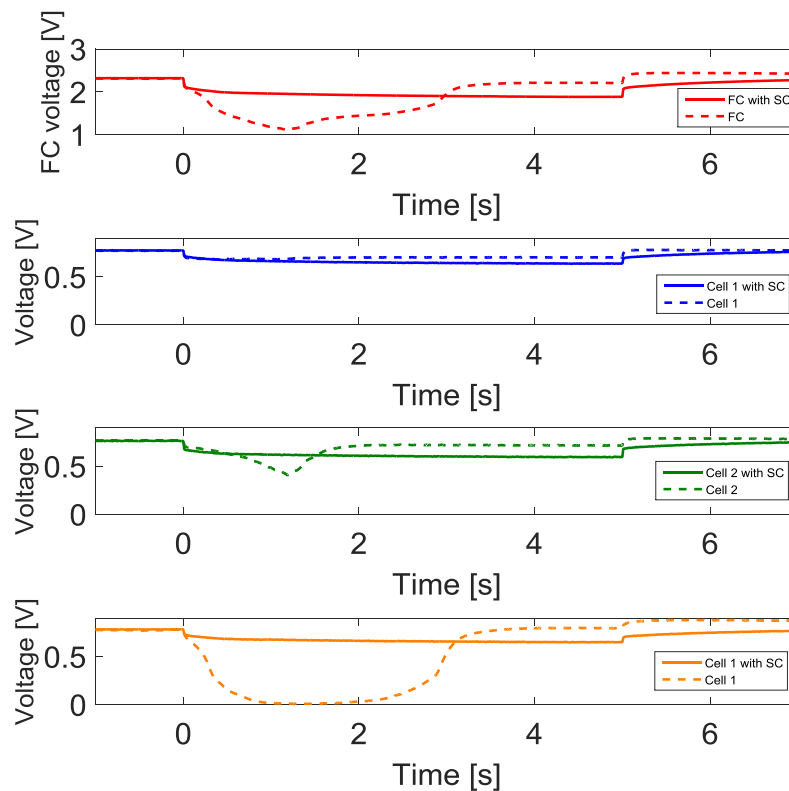


Figure III-8 : Évolution de la tension du stack et des cellules durant un échelon de courant, $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de 5 s avec et sans hybridation (SC de 100 F).

La Figure III-7 et la Figure III-8 représentent l'évolution de la tension de la première version du stack et de ses cellules avec et sans hybridation. Les courbes en trait plein correspondent aux résultats obtenus avec hybridation tandis que les courbes en trait pointillé illustrent le cas non hybridé vu précédemment, pour comparaison.

Connecter une SC à chaque cellule, permet d'améliorer les performances du stack. En effet, lorsqu'il est hybridé la tension du stack (courbe rouge, Figure III-8) ne chute pas.

L'influence des supercapacités est visible à travers l'évolution des tensions des cellules (courbes bleue, orange et verte en trait plein). Contrairement au cas non hybridé, la dynamique des cellules est exactement la même. Connecter une supercapacité aux bornes de chaque cellule permet d'éviter à sa tension de chuter et pallie aux conditions de fonctionnement hétérogènes observées sans hybridation (courbes bleue, orange et verte en pointillées).

Pour des échelons plus courts, lorsque la cellule 3 (la plus impactée par le déficit d'alimentation en hydrogène très probablement) est hybridée, sa tension revient à une valeur nominale dès la fin de l'échelon, ce qui n'est pas le cas en l'absence de supercapacité (courbes oranges, Figure III-7).

2.2. Second montage

Compte tenu de la dynamique très hétérogène des tensions de cellule sans hybridation et après avoir détecté des fuites de gaz durant certaines mesures, le stack a été amélioré afin de le rendre plus étanche et d'assurer une meilleure diffusion des réactifs. Si l'architecture n'a pas été changée, les dimensions des joints ont été revues et le câblage électrique a été simplifié afin de faciliter la connexion des surcapacités planes à électrolyte aqueux conçues à l'IMN (afin de diminuer la résistance électrique et de renforcer les soudures), Figure III-9.

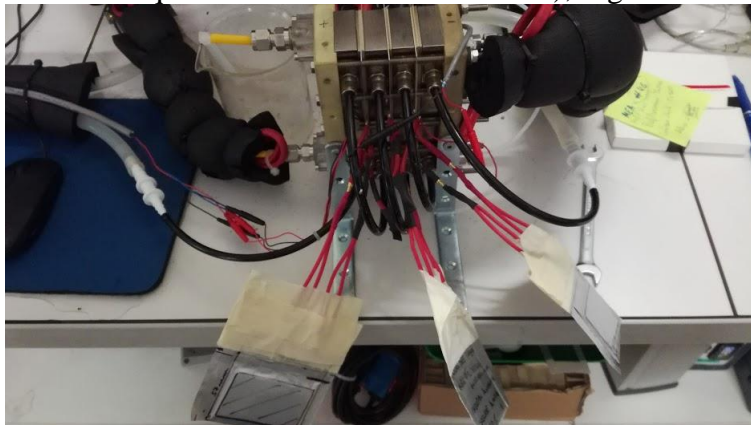


Figure III-9 : Photo du stack hybridé avec des supercapacités planes conçues à l'IMN et connectées à l'extérieur du stack.

2.2.1. Hétérogénéité des tensions de cellule

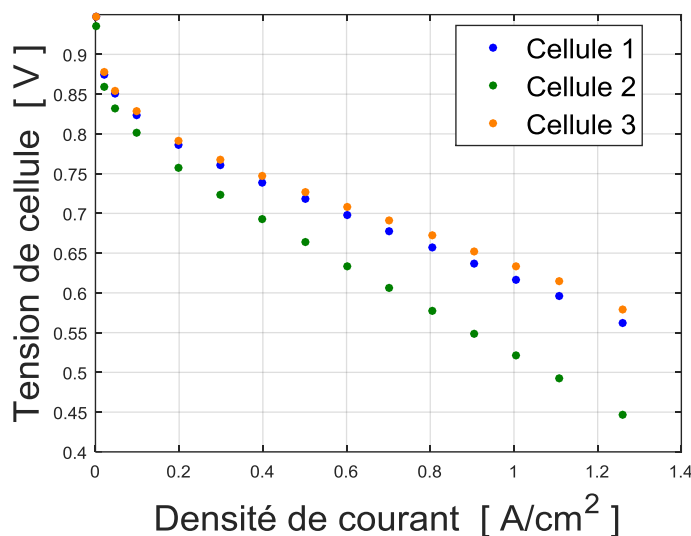


Figure III-10 : Courbe de polarisation des cellules du stack lors du 2nd montage.

La Figure III-10, représente les courbes de polarisation des 3 cellules du stack étudiées lors de notre seconde campagne de test. Encore une fois, en fonctionnement normal (même condition que dans la partie 2.1.1) et stationnaire, les performances mesurées sont différentes d'une cellule à une autre.

La cellule 2 (courbe verte) possède des performances plus basses que les deux autres cellules aux extrémités. Enfin, malgré les améliorations apportées au stack l'écart entre les tensions de cellules est plus marqué que lors de nos 1^{ères} expérimentations et la tension des cellules plus basse à courant élevé (Figure III-4).

2.2.2. Comportement du stack durant un échelon de courant

La Figure III-11 et la Figure III-12 permettent d'observer l'évolution de la tension du 2^{ème} stack (courbe rouge) et des cellules (courbes bleu, verte et orange), sans hybridation, pour des échelons d'une durée de 0,5 s, 1 s et 5 s.

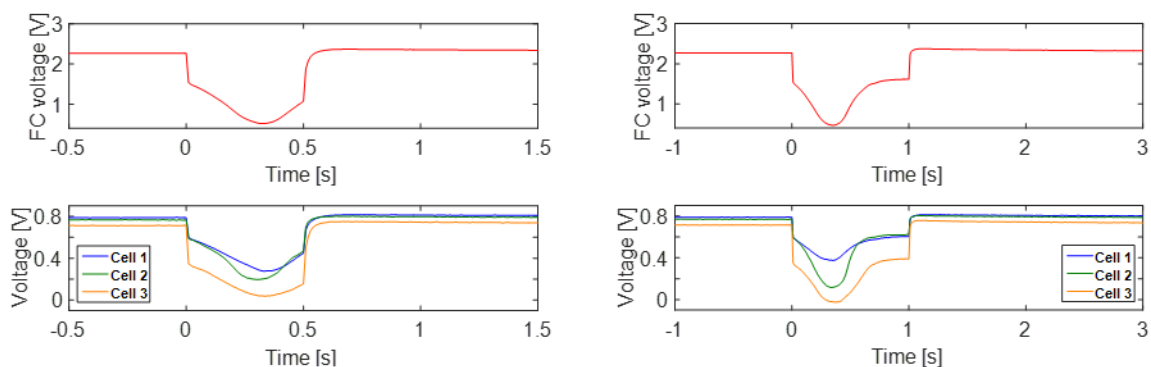


Figure III-11 : Évolution de la tension du stack et des cellules durant un échelon de courant, de 0,25 A/cm² à 0,95 A/cm², d'une durée de 0,5 s (à gauche) et 1 s (à droite).

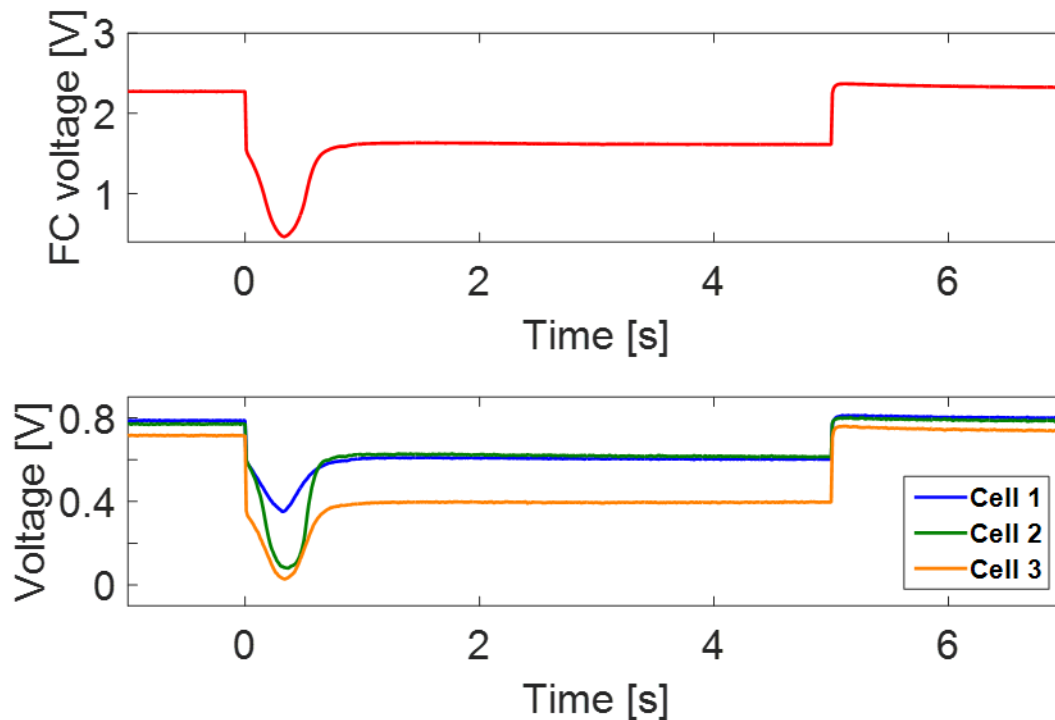


Figure III-12 : Évolution de la tension du stack et des cellules durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de 5 s.

La variation brusque du courant provoque une chute de la tension du stack au début de l'échelon (courbe rouge, Figure III-12). La tension chute durant 0,5 s après le début de l'échelon de 5 s avant de revenir à une valeur nominale 0,5 s après.

Durant les échelons, la dynamique des cellules est assez similaire, on retrouve un comportement semblable à celle d'une PEMFC mono-cellule, mais l'amplitude de la chute de tension est différente (courbes bleu, orange et verte, Figure III-12). Une légère diminution de la tension est à noter au niveau de la cellule 1 située près de l'entrée d'hydrogène (courbe bleue). La tension des deux autres cellules s'effondre 0,5 s après la variation du courant et remonte à une tension idéale 1 s après le début de l'échelon. On souligne également que la tension de la cellule 3, située près de l'entrée d'air et de la sortie d'hydrogène, (courbe orange) ne remonte pas aussi vite que celle de la cellule 2 (courbe verte).

2.2.3. Impact de l'hybridation sur les performances du stack avec des SC planes à électrolyte aqueux conçues à l'IMN

Pour étudier l'impact de l'hybridation directe des cellules du second stack, nous présentons les résultats observés durant un échelon de courant d'une durée de 0,5 s, 1 s et 5 s.

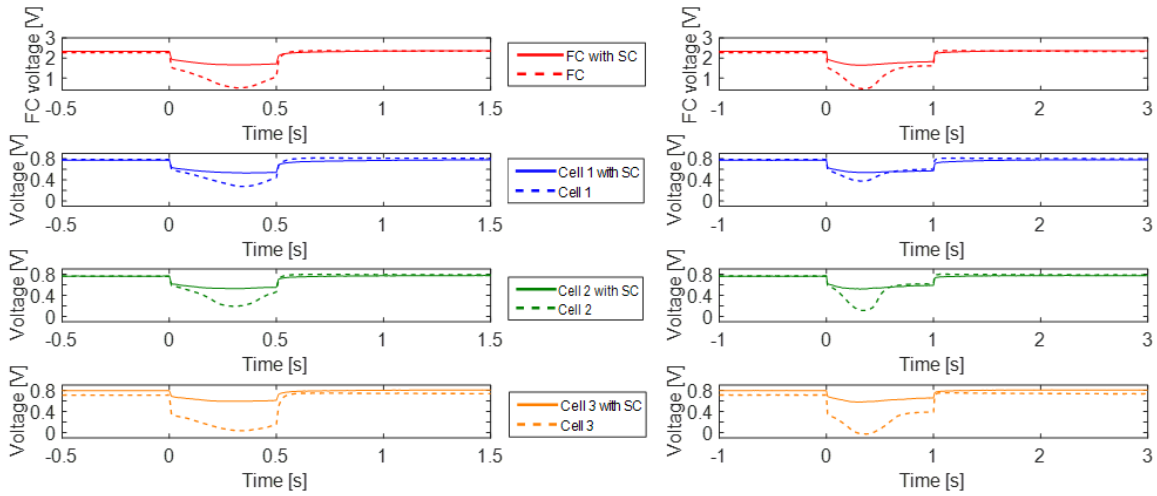


Figure III-13 : Évolution de la tension du stack et des cellules durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de 0,5 s (à gauche) et 1 s (à droite), sans et avec hybridation (SC plane de 20 F conçue à l'IMN).

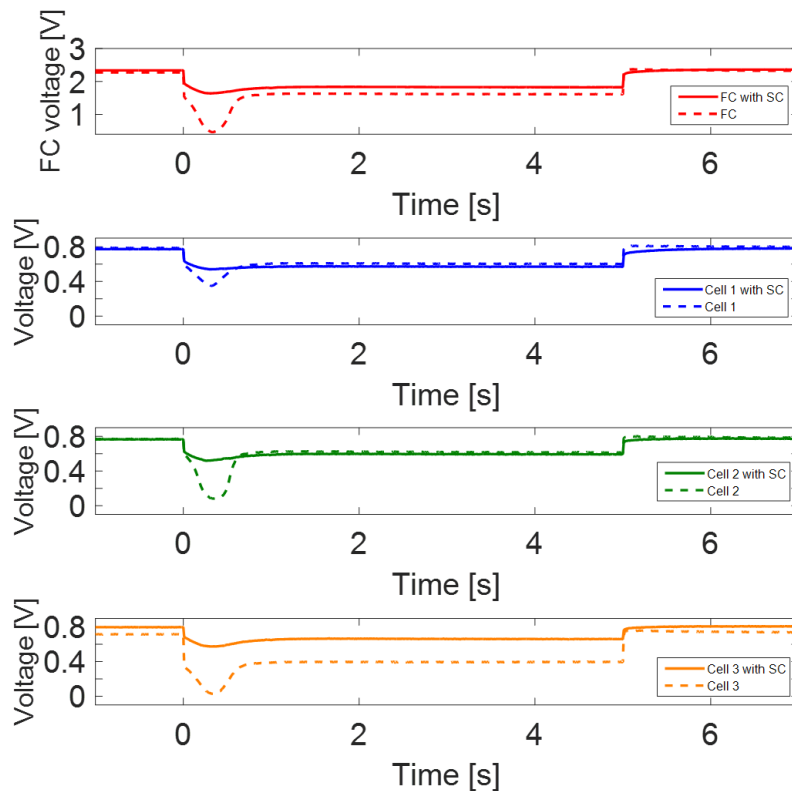


Figure III-14 : Évolution de la tension du stack et des cellules durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de 5 s avec et sans hybridation (SC plane de 20 F conçue par l'IMN).

La Figure III-13 et la Figure III-14 représentent l'évolution de la tension du stack et de ses cellules avec et sans hybridation, pour la seconde version du stack. Les courbes en trait plein correspondent toujours aux résultats obtenus avec hybridation et inversement pour les courbes

en pointillées. Pour cette seconde campagne de mesure, nous avons hybridé directement les trois cellules de notre stack avec des supercapacités planes à électrolyte aqueux d'une capacité apparente de 20 F conçues et fabriquées par l'IMN.

L'hybridation directe de chaque cellule avec une SC plane permet d'améliorer les performances du stack indépendamment de la durée de l'échelon. Même si une légère chute de la tension du stack (courbe rouge) est observable en début d'échelon, ainsi qu'au niveau des 3 cellules (courbe orange, bleu et verte en trait plein), la présence des SC améliore considérablement la dynamique du système. On en conclue qu'une capacité de 20 F, soit $1 \text{ F/cm}^2_{\text{AME}}$, suffit pour assurer le bon fonctionnement du stack.

2.3. Confrontation des deux montages

Comme le montre les courbes de polarisation, Figure III-15, les performances du 2^{ème} stack sont plus basses, notamment à haut courant avec la deuxième version du stack.

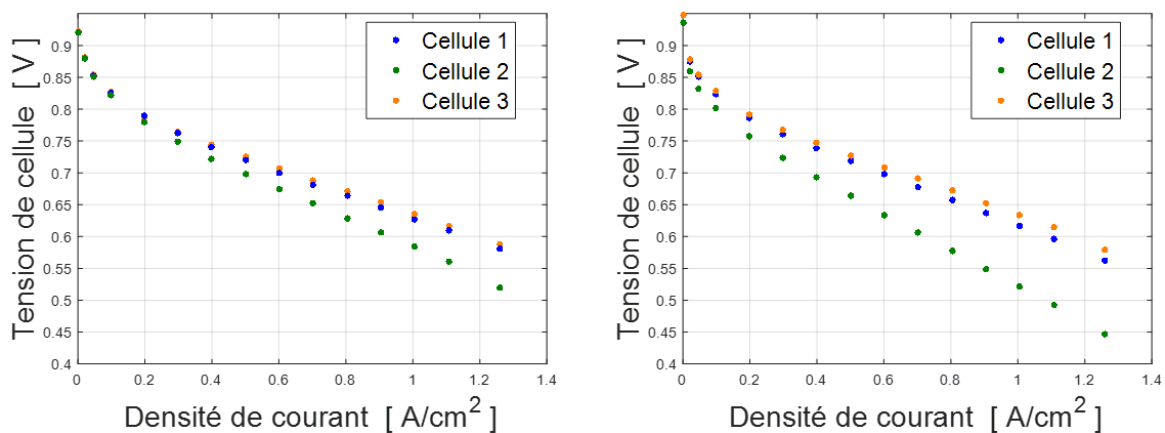


Figure III-15 : Comparaison des courbes de polarisation des cellules du 1^{er} (à gauche) et du 2nd (à droite) stack

Ainsi la tension du second montage durant les échelons, lorsque le courant atteint $0,95 \text{ A/cm}^2$, est plus basse. De plus, les performances du stack varient d'une expérimentation à une autre lorsqu'on change les AME indépendamment de la version donnée. La conception non optimisée du stack et l'hyperstatisme de l'assemblage peut en être la cause.

De ce fait, nous nous focaliserons essentiellement sur la réponse dynamique en tension pendant un échelon de 5 s différentes cellules du stack.

2.3.1. Sans hybridation

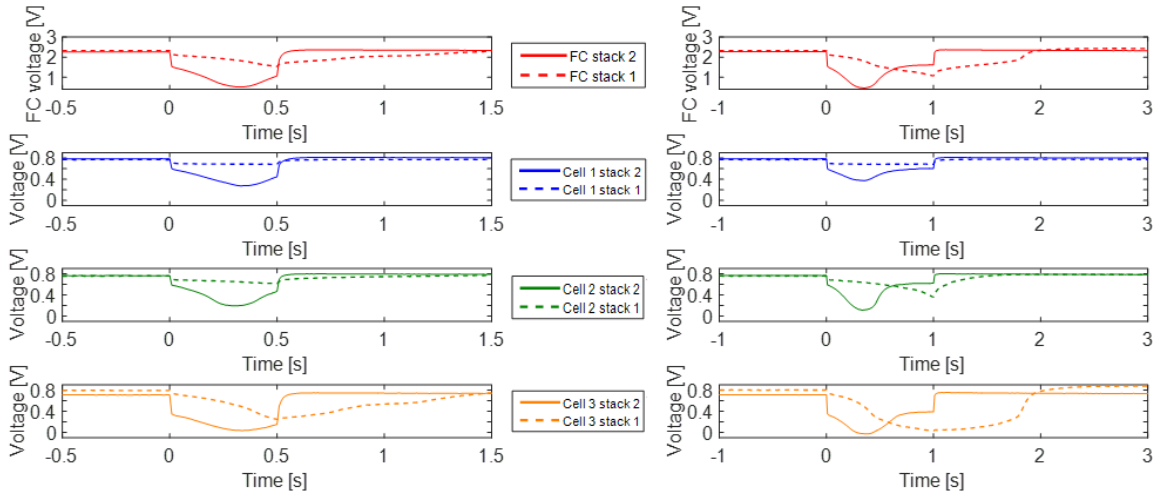


Figure III-16 : Comparaison de l'évolution de la tension du 1^{er} et du 2nd stack et de leurs cellules durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de $0,5 \text{ s}$ (à gauche) et 1 s (à droite).

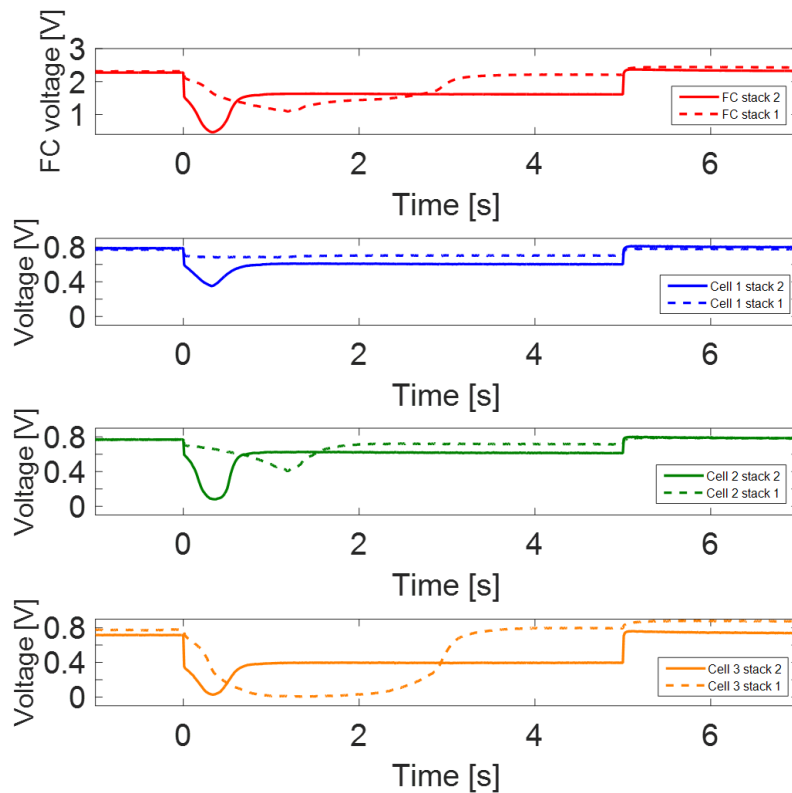


Figure III-17 : Comparaison de l'évolution de la tension du du 1^{er} et du 2nd stack et de leurs cellules durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de 5 s .

Les Figure III-16 et Figure III-17 reprennent l'évolution des tensions de la 1^{ère} et la 2^{ème} version du stack non-hybridé (Figure III-6 et Figure III-12).

Les courbes en trait plein correspondent aux résultats obtenus avec la première version du stack tandis que les courbes en pointillés illustrent ceux obtenus avec la deuxième version. Cela nous permet de comparer les résultats, sans hybridation, de la 1^{ère} et 2^{nde} campagne de mesure.

A l'échelle du stack, dans les deux cas, la tension chute après le début de l'échelon. Cependant, l'amplitude est plus importante avec la deuxième version du stack (courbes rouges en trait plein). En revanche, sa tension remonte beaucoup plus vite : par exemple, pour un échelon de 5 s (Figure III-17), il faut moins de 1 seconde pour la 2nd version contre un peu plus de 3 s pour la 1^{ère}. Pour comprendre cette différence, il nous faut analyser l'évolution des tensions des 3 cellules pour chaque version du stack.

Pour nos deux versions de stack la chute de tension est beaucoup moins prononcée pour la cellule numéro 1 (courbes bleu), située près de l'entrée d'hydrogène. Néanmoins, et indépendamment de la durée de l'appel de courant, la dynamique des cellules est moins hétérogène avec la seconde version du stack (Figure III-17) comparée à l'évolution des tensions du stack version 1 où le comportement des cellules diffère totalement :

- Aucune variation anormale de la tension n'est observable au niveau de la cellule 1 située à la sortie d'air et à l'entrée d'hydrogène (courbe bleue),
- La cellule 3, située à la sortie d'hydrogène et à l'entrée d'air, (courbe orange) voit sa tension s'écrouler dès le début de l'échelon pour revenir à une valeur nominale 3 secondes après l'appel de courant et
- La tension de la cellule 2 (courbe verte) décroche une demi-seconde après la variation du courant et remonte aussitôt.

Ces résultats laisse pensés à un effet tampon du stack (la 1^{ère} cellule consomme une partie de l'hydrogène, la seconde consomme ce qui reste mais la dernière cellule n'en reçoit pas assez). On peut conclure que les modifications apportées au stack améliorent son étanchéité ce qui lui permet de revenir plus rapidement à la tension nominale correspondant au courant demandé. Notons que si les cellules 1 et 2 sont moins impactées par la variation du courant de charge avec la 1^{ère} version du stack, l'effondrement de la tension de la troisième cellule peut impacter les performances des deux premières à long terme. En effet, la tension de la cellule 3 avoisine 0 V. Si sa tension devient négative, elle devient passive. C'est donc aux cellules 1 et 2 de fournir la puissance demandée, ce qui a pour risque de provoquer prématurément leur vieillissement.

Pour résumer, la diffusion des réactifs semble meilleure avec la deuxième version du stack : les tensions chutent au même instant et mettent quasiment le même temps pour revenir à leurs valeurs nominales. Nous sommes plus proches du comportement dynamique d'une mono-cellule avec la deuxième version de notre stack.

2.3.2. Avec hybridation

La Figure III-18 et la Figure III-19 s'appuient sur la même conception des figures présentées précédemment, mais pour les cas hybridés.

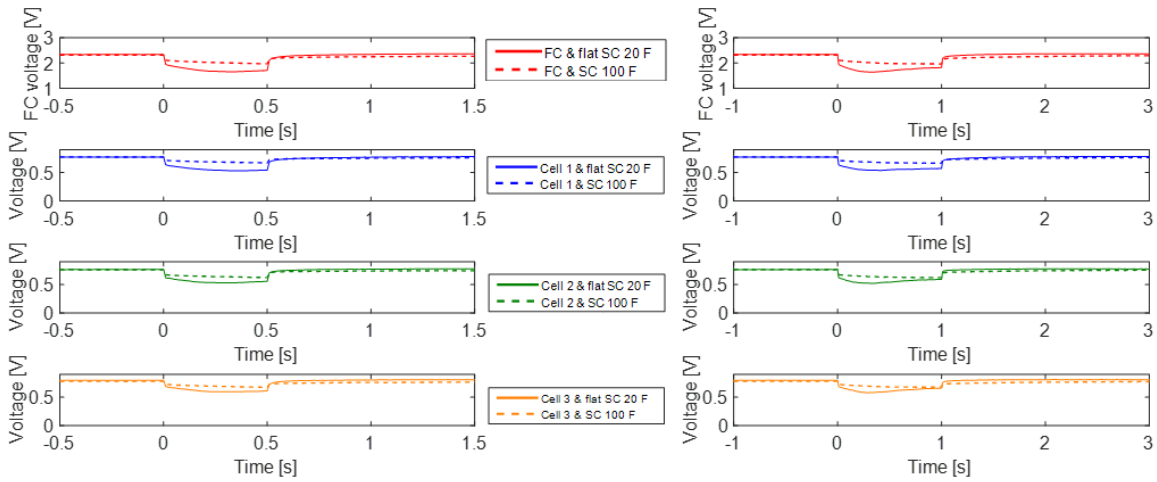


Figure III-18 : Comparaison de l'évolution de la tension du 1^{er} et du 2nd stack et de leurs cellules hybridées durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de $0,5 \text{ s}$ (à gauche) et de 1 s (à droite). Le stack 1 a été hybridé avec des SC de 100 F alors que le deuxième a été hybridé avec des SC planes de 20 F conçues à l'IMN.

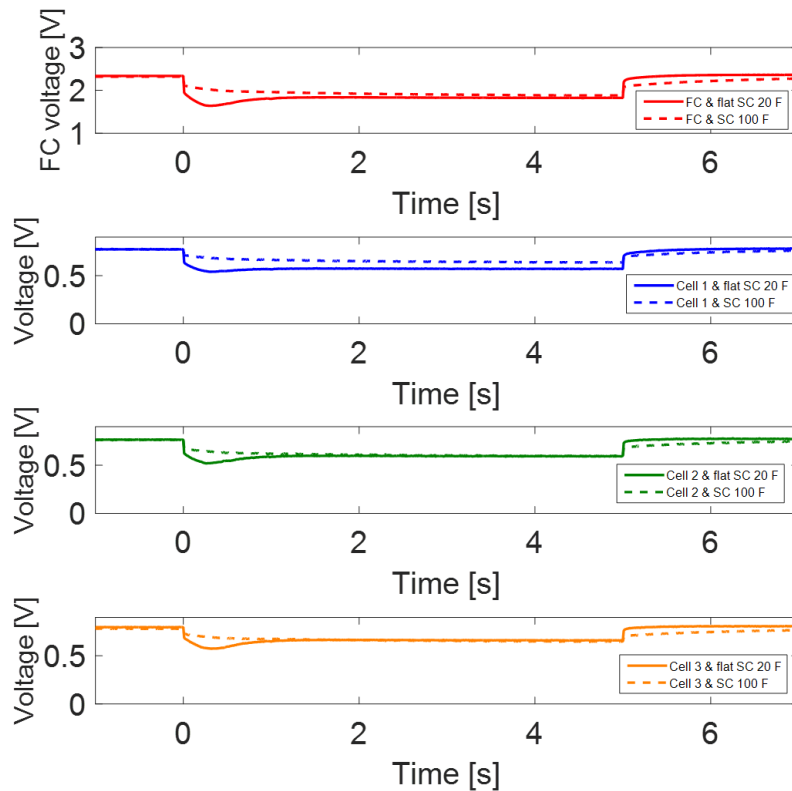


Figure III-19 : Comparaison de l'évolution de la tension du 1^{er} et du 2nd stack et de leurs cellules hybridées durant un échelon de courant, de $0,25 \text{ A/cm}^2$ à $0,95 \text{ A/cm}^2$, d'une durée de 5 s . Le stack 1 a été hybridé avec des SC de 100 F alors que le deuxième a été hybridé avec des SC planes de 20 F conçues à l'IMN.

Même si on observe une chute de la tension des cellules en début d'échelon avec les SC planes de 20 F (courbes orange, bleues et vertes traits pleins), les performances restent acceptables. En effet, les résultats d'hybridation avec ces supercapacités sont très encourageants. Elles ne semblent ni sur-dimensionnées, ni sous-dimensionnées. On améliore considérablement les performances, qui sont proches de celles obtenues lors de l'hybridation avec des supercapacités de 100 F.

3. Conclusion du chapitre

Les différentes expérimentations réalisées avec nos deux versions de stack à 3 cellules nous ont permis de mettre en avant le comportement très hétérogène des cellules, phénomène déjà décrit dans la littérature [282, 283]. La conception du stack est à améliorer mais la finalité de ces travaux était de mettre en évidence l'intérêt d'hybrider directement chaque cellule d'un stack afin de faciliter leur conception et gestion pour des assemblages de plus grande taille.

Nous avons pu mettre en évidence que les variations brusques du courant accentuent les conditions hétérogènes de fonctionnement en générant un déficit en réactif d'une cellule à une autre. La diffusion des gaz n'étant pas homogène dans l'assemblage, la dynamique des cellules varie d'une cellule à une autre ce qui affecte grandement les performances du stack.

Les résultats montrent également qu'une attention particulière doit être prêtée lors de la réalisation de l'assemblage. A l'échelle d'un stack, assurer une bonne diffusion des gaz, une bonne évacuation de l'eau et une bonne étanchéité de l'ensemble constitue un réel défi technique ce qui peut générer une importante variation d'un stack à un autre et entre chaque cellule du même assemblage. Nous nous sommes également rendu compte que le changement des cellules, des GDL et des joints, entre chaque nouvelle expérimentation, requiert une attention particulière compte tenu de l'hyperstatisme de l'assemblage.

Connecter directement une supercapacité à chaque cellule permet ainsi d'atténuer considérablement la chute de la tension des cellules et d'améliorer leurs comportements dynamiques. Ainsi, le stack est capable de répondre à des variations brusques et répétées du courant de charge.

Enfin, si l'emploi de SC de l'ordre de 100 F est très efficace, nos résultats ont montré que nos supercapacités planes de 20 F, développées dans le cadre du projet SUPERCAPAC par l'IMN, suffisent pour assurer le bon fonctionnement du stack. D'autant plus qu'elles permettent une légère chute du potentiel ce qui peut être bénéfique pour la durée de vie des PEMFC, ce que nous verrons au prochain chapitre.

Cependant, si l'hybridation améliore considérablement les performances d'une PEMFC à l'échelle d'une mono-cellule et d'un stack, il reste à étudier si elle peut également prévenir le vieillissement prématuré d'une cellule PEMFC, ce qui sera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV: Étude du vieillissement de piles à combustible par cyclage en courant

Comme nous l'avons dit dans le 1^{er} chapitre, si les performances des PEMFC ne sont plus remises en cause, la fiabilité, le coût et la durée de vie de ces systèmes freinent leur commercialisation [284, 285]. Pour favoriser le déploiement commercial, le DOE a fixé, pour 2020, des objectifs de durée de vie de 5000 h pour une application de type transport et plus de 20 000 h pour des applications stationnaires [286-288].

Ces dix dernières années, les activités de recherche concernant les PEMFC se sont principalement focalisées sur l'allongement de la durée de vie de ces convertisseurs électrochimiques. Dans ce contexte, de nombreux tests de vieillissement ont vu le jour. Ces travaux, qui se concentrent sur la compréhension des mécanismes de vieillissement et la prédiction de la durée de vie des systèmes PEMFC, sont extrêmement coûteux en temps et en argent. Ainsi, l'introduction de protocoles AST (Accelerated Stress Test), devient nécessaire afin de réduire le temps et le coût des expérimentations mais soulève aussi de nombreuses questions en termes de pertinence. En effet, le vieillissement des PEMFC reste un domaine très complexe compte tenu des nombreux phénomènes physiques qui ont lieu au cœur de la pile, au niveau de l'Assemblage Membrane-Électrodes (AME) [168, 169, 289]. L'élaboration de protocoles standardisés vise à fournir des outils afin de mieux prédire la durée de vie de ces PAC [290, 292].

Le présent travail a donc pour but d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement. Nos travaux de recherche sur l'hybridation directe des PEMFC avec des supercapacités nous ont conduits à proposer une gestion de l'alimentation en gaz assez atypique. En effet, la répartition naturelle de la puissance entre une supercapacité et une cellule de pile à combustible permet de se passer d'un dispositif de commande électrique supplémentaire ou d'une suralimentation en réactif. Cette stratégie se rapproche d'un fonctionnement idéal de la pile et réaliste pour une application de type transport. Les résultats obtenus, et présentés dans les chapitres précédents, ont confirmé que ce type d'hybridation permet d'assurer la stabilité du système lors des variations rapide en puissance, mais nous n'avons aucune connaissance de l'impact de l'hybridation sur la durée de vie des PEMFC. Ceci nous a conduits à poursuivre nos travaux à travers plusieurs campagnes de vieillissement.

Ce chapitre offre dans un premier temps une synthèse bibliographique des conditions de fonctionnement favorisant le vieillissement des PEMFC ainsi que des protocoles AST qui en découlent. Les résultats obtenus durant nos campagnes de vieillissement sont présentés par la suite. L'impact de l'hybridation sur le vieillissement est également traité dans la quatrième partie de ce chapitre.

1. Durée de vie et vieillissement accéléré des PAC à membrane échangeuse de proton

L'introduction des tests de vieillissement accéléré constitue un point nécessaire à la caractérisation des PEMFC. Le développement de protocoles standards, afin d'étudier la durée de vie de ces systèmes pour des fonctionnements typiques, a constitué une nouvelle thématique de recherche pour les PEMFC. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux protocoles AST existants. L'objectif est d'identifier le type de protocole approprié pour étudier les mécanismes de dégradation des différents composants de l'AME.

Le vieillissement des PEMFC est un domaine d'étude très complexe. L'analyse des principaux facteurs influençant les dégradations des composants des PEMFC constitue le point de départ du développement d'un protocole AST.

Par conséquent, il semble nécessaire de rappeler les conditions de fonctionnement qui accélèrent le vieillissement des PEMFC avant de s'intéresser aux protocoles AST existants.

1.1. Condition de fonctionnement et dégradations associées

Le fonctionnement d'une PEMFC peut être perturbé par différents facteurs ce qui va engendrer des pertes de performance. Le temps d'exposition à ces conditions de fonctionnement défavorables joue un rôle important. En fonction du phénomène et du potentiel des électrodes, si le temps d'exposition est court, inférieur à quelques heures, les pertes peuvent être considérées comme réversibles. En effet, lors d'un fonctionnement à courant constant, la tension diminue avec le temps mais la PEMFC peut retrouver une valeur proche de la tension initiale après une sollicitation différente, en faisant chuter le potentiel. Dans le cas inverse, on parle de dégradation [168, 169, 289]. Par exemple, une exposition de 90 min à un potentiel élevée ($U > 1,4$ V) peut totalement détruire une électrode. Les dégradations des PEMFC sont induites par des facteurs électrochimiques, thermiques et mécaniques. Comme étudié dans le chapitre 1, la température, l'humidité relative des gaz ainsi que leur débit sont considérées comme étant les principaux facteurs influant le fonctionnement d'une PEMFC [58, 61, 168, 169, 293]. La variation d'un ou de tous ces facteurs peut alors perturber le bon fonctionnement d'une cellule ou de plusieurs cellules.

1.1.1. Dégradation de la membrane

Généralement, les dégradations de la membrane polymère sont liées à sa structure, son épaisseur ou encore aux méthodes de fabrication. Cependant, le taux de dégradation peut varier suivant les conditions de fonctionnement engendrant des contraintes qui affectent la stabilité thermique, mécanique et/ou chimique du polymère [61, 168, 289].

Une température élevée combinée à une faible humidité relative et une tension de cellule élevée génèrent des contraintes chimiques et/ou mécaniques qui peuvent détériorer la structure polymère [58].

La formation de peroxyde d'hydrogène est favorisée en présence de radicaux libres dont la formation est favorisée en présence d'oxygène à l'anode ce qui attaque les chaînes pendantes du polymère.

Du côté cathode, Borup et al ont rapporté que la présence de platine au sein de la membrane catalyse la formation de peroxyde d'hydrogène [169]. La production de radicaux libres génère des ions fluor ce qui affecte les propriétés chimiques et mécaniques du polymère pouvant mener à un amincissement de la membrane jusqu'à générer des trous ce qui signifie l'arrêt net de la pile [169, 289].

Lors d'un fonctionnement en circuit ouvert (OCV), les réactifs ne sont pas consommés et sont donc potentiellement plus susceptibles de traverser la membrane. La formation de peroxyde d'hydrogène et de radicaux libres est également grandement favorisée par ce mode opératoire [50]. A l'OCV, la cinétique des mécanismes de dégradations chimiques de la membrane est fortement accélérée. D'après les rapports du DOE, la tension est susceptible de chuter de l'ordre de 20 % après 200h en circuit ouvert [294, 295].

Les variations répétées de la température et de l'humidité des gaz provoquent le gonflement et dégonflement de la membrane. Ces phénomènes exercent ainsi des contraintes mécaniques sur l'ensemble de la structure ce qui peut conduire au décollement des électrodes et la formation ou l'agrandissement de trous et/ou de déchirures issus des dégradations chimiques décrites précédemment. Ces dégradations mécaniques rendent la membrane plus perméable aux gaz et favorisent les conditions de formation de peroxyde d'hydrogène responsable des dégradations chimiques.

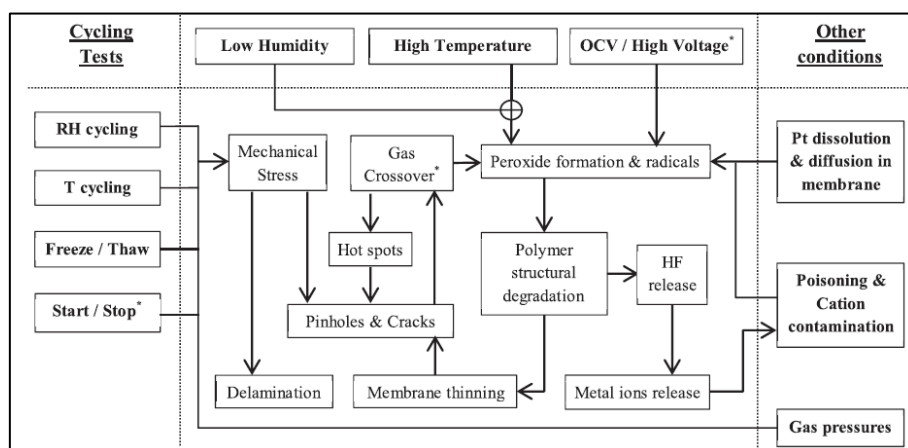


Figure IV-1 : Mécanismes de dégradation de la membrane des PEMFC et conditions de fonctionnement associées [58].

Comme montré par exemple par Crum et Liu, faire varier l'humidité relative des gaz en fonctionnement permet d'évaluer la résistance mécanique d'une membrane [296]. Dans la majorité des cas, les performances de la membrane sont suivies par évaluation du courant de permeation [295].

Les différents mécanismes de dégradation et les conditions de fonctionnement qui les favorisent sont résumés sur la Figure IV-1.

1.1.2. Électrodes

Pour rappel, on distingue 2 types de dégradations des électrodes :

- La corrosion du carbone et
- Les dégradations des particules de platine, également accélérées par la perte du support carbone.

(I) Oxydation du platine

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les dégradations du platine suivent deux processus :

- L'oxydation suivie de la dissolution, la migration et la re-déposition du platine.
- L'agglomération qui provoque le grossissement des particules.

L'oxydation du platine a lieu à l'interface de la membrane à des endroits de potentiel d'électrode élevé [169, 289] et conduit à une diminution de la surface active de l'AME. Le phénomène de dissolution est plutôt induit par des variations répétées du courant de charge [61, 168, 293]. En plus du fonctionnement à température élevée, ces modes de fonctionnement sont considérés comme étant les facteurs majeurs des dégradations du catalyseur par oxydation.

Le phénomène d'agglomération est induit par la tendance des particules de platine à minimiser leur tension de surface lorsqu'elles sont proches les unes des autres ou lors de la re-déposition du platine dissous, ce qui mène également à une réduction de la surface active. Selon la littérature, le couplage de ces phénomènes est engendré par la variation du potentiel le long des électrodes en présence d'eau [297-299].

Enfin, la dissolution, et la perte de surface active sont également provoquées par les dégradations du support carbone qui constitue les électrodes.

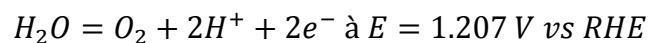
Afin d'étudier les mécanismes de dissolution et d'agglomération des particules de platine, les protocoles de vieillissement accélérés s'appuient sur des cycles de variation en tension [300]. Les campagnes menées par le DOE sont restreintes à des tensions comprises entre 0,7 V et 0,9 V afin de limiter les dégradations du support carbone qui contribuent à la perte de la surface active des électrodes [295]. Les rapports font état d'une perte de 60 % de l'ECOA durant ces campagnes de vieillissement accéléré tandis que les pertes sont de l'ordre de 40 % pour un fonctionnement à courant constant de 0,8 A/cm² pour la même durée. Knights et al préconise pour des AST visant les dégradations du platine, des variations de tension de pile entre 0,6 V et 0,96 V [301].

(II) Dégradation du support carbone

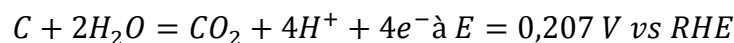
Les électrodes des PEMFC sont chimiquement relativement stables en fonctionnement normal. Toutefois, des conditions critiques, telles que des potentiels d'électrode élevés ou tension de pile négatives, peuvent générer des réactions d'oxydation qui dégradent les électrodes [61, 168]. On rappelle que la cinétique de corrosion du carbone, partie 2.2 du chapitre 1, est considérée faible pour une tension de pile comprise entre 0,4 V et 0,7 V. La cinétique de réaction d'oxydation est donc accélérée à faible et fort courants ou lors de variations répétées du courant et d'autant plus lorsque la température de la pile est élevée (supérieure à 70 °C) en présence d'eau.

Comme nous l'avons décrit dans la partie 4 du chapitre 3, même si la tension de la pile reste dans un intervalle où la cinétique de corrosion du carbone est lente, les potentiels peuvent être atteints localement. Ceci arrive par exemple lors des phases de démarrage/arrêt, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3, mais également lors d'un déficit en réactifs, on parle alors de *fuel starvation*.

Lorsque la quantité en réactifs est insuffisante pour fournir la densité de courant demandée, l'absence d'hydrogène fait augmenter le potentiel anodique. La tension de la pile (différence des potentiels cathodique et anodique) diminue et peut devenir négative. On parle alors de *cell reversal* ou d'inversement de la tension. Cette situation induit des réactions non souhaitées telle que l'électrolyse de l'eau (Équation 94) ou l'oxydation du carbone (Équation 95) à l'anode de la PAC afin de fournir la quantité de charges (H⁺ et e⁻) nécessaires à la réduction de l'oxygène, à la cathode, pour maintenir le courant.



Équation 94



Équation 95

L'étude du vieillissement des électrodes est réalisée à l'aide d'un fonctionnement à potentiel élevé (> 1 V vs RHE). Le DOE préconise également d'alimenter l'anode avec du dihydrogène et la cathode avec de l'azote [295] même si certains préfèrent générer directement un déficit en hydrogène. Les cycles de marche/arrêt sont également préconisés pour évaluer le taux de dégradations de l'anode durant ces phases transitoires [295].

Pour accélérer la corrosion du carbone, certains auteurs conseillent en plus d'élever la température de fonctionnement et/ou l'humidité relative des gaz [302-305].

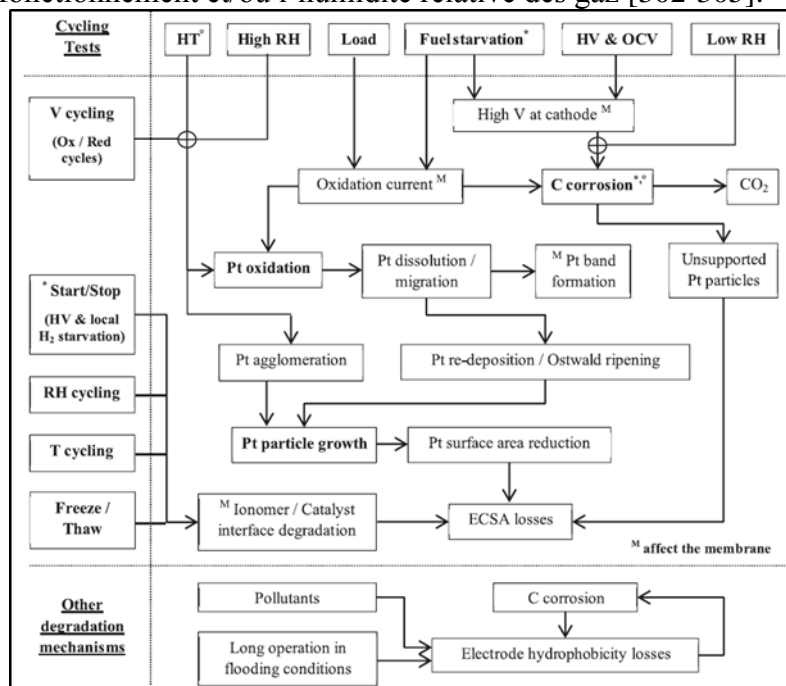


Figure IV-2 : Mécanismes de dégradation des électrodes d'une PEMFC et conditions de fonctionnement associées [58].

La Figure IV-2 reprend les différents mécanismes de dégradation des électrodes et les conditions de fonctionnement associées.

1.1.3. Dégradation des GDL

Les électrodes ne sont pas les seuls composants concernés par l'oxydation du carbone. En fonctionnement normal, ce type de dégradation n'est pas très courant au niveau des GDL mais il existe. De par leur structure en fibres de carbone couverte par une couche hydrophobe, les couches de diffusion poreuses possèdent une très bonne stabilité chimique mais certaines conditions accélèrent leur vieillissement.

Une exposition trop longue à certains polluants et/ou un long fonctionnement en condition de noyage peuvent affecter leurs propriétés physiques [169, 289, 293]. Certains composants (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Na^+ , Ca^{2+}) présents dans les composants annexes tels que les joints, les plaques bipolaires ou encore la tuyauterie contaminent les gaz et attaquent la couche hydrophobe (composé de PTFE) des GDL. A la cathode, une forte concentration en oxygène couplée à la présence d'eau à des températures supérieures à 65 °C impacte les propriétés hydrophobes de ces structures poreuses qui assurent l'évacuation de l'eau produite durant la réaction.

La perte de PTFE devient néfaste pour la gestion de l'eau ce qui peut conduire à des conditions de noyage [293]. De plus, une humidité des gaz élevée bouche l'accès aux sites réactionnels et perturbe le transport des réactifs. Enfin, la présence importante d'eau favorise aussi la formation de radicaux libres.

Le nombre d'articles traitant les dégradations des GDL est relativement faible par rapport au nombre de publications qui s'intéressent aux dégradations des autres composants de l'AME. En effet, il n'existe pas de protocole de vieillissement accéléré propre aux GDL.

Toutefois, des dégradations importantes des GDL ont été mesurées lors de tests de fonctionnement comprenant des cycles de gel/dégel avant le démarrage des PEMFC. Kim et al rapportent d'importantes déformations des couches de diffusions lorsque la température varie de - 40 °C à 70 °C [306]. Ces conclusions sont confirmées par les travaux de Mukundan et al [307].

L'institut canadien de l'innovation pour le développement des piles à combustible (IFCI) a développé des protocoles de vieillissement pour évaluer les performances des GDL avec le temps [308-310]. D'après leurs travaux 4 facteurs semblent dégrader les performances des GDL :

- Des débits de gaz élevés.
- Une température supérieure à 100 °C.
- Un potentiel d'électrode supérieur à 1,8 V.
- Une pression trop élevée lors de l'assemblage des composants de la pile ($P > 30$ bar).

De ce fait, deux choses peuvent être conclues. Tout d'abord, le vieillissement accéléré des GDL se produit lors de conditions de fonctionnement extrêmes. Enfin, la probabilité pour que la PEMFC opère dans ces conditions est très faible.

Après analyse des vieillissements propres à chaque composant des AME et du mode opératoire correspondant, nous pouvons conclure que différents mécanismes de dégradation de l'AME peuvent être favorisés par des mêmes conditions de fonctionnement. Sachant que ces mécanismes s'influencent entre eux, l'introduction d'une procédure de vieillissement visant un phénomène peut alors générer voire amplifier un autre. L'établissement d'un protocole de vieillissement accéléré nécessite alors la mise en place d'une procédure réfléchie.

1.2. Les protocoles AST

L'analyse des dégradations et les tests de durabilité sont d'excellents outils pour tester la fiabilité des systèmes PEMFC. Cependant, ces expérimentations sont onéreuses et nécessitent beaucoup de temps, ce qui explique l'émergence des protocoles AST. Ces tests ont pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes de vieillissement des PEMFC et d'en estimer leur durée de vie [311]. En faisant fonctionner la PAC dans des conditions qui lui sont défavorables, il est possible d'étudier l'influence de certains paramètres sur le vieillissement des piles à combustible à membrane échangeuse de proton.

1.2.1. Historique

Les premiers protocoles AST pour PEMFC ont vu le jour en 2006. Ces derniers ont été proposés par le DOE [288, 293, 312]. L'objectif du département américain à l'énergie était de concevoir des protocoles standards afin de caractériser le vieillissement et la durée de vie des AME pour des applications automobiles [312]. Au total, quatre protocoles ont été développés. Le premier test de vieillissement avait pour objectif d'étudier la dissolution et l'agglomération des particules de platine à l'aide d'un cyclage en potentiel (de 0,7 V à 0,9 V) avec une température de fonctionnement de 80 °C avec une humidité relative des gaz de 100 % [312]. Le DOE a également proposé un fonctionnement à tension continue pour étudier le phénomène de corrosion des électrodes à tension élevée (> 0.9 V). Pour étudier la stabilité chimique de la membrane, un fonctionnement à circuit ouvert, à haute température (égale à 90 °C) et faible

humidité relative (HR = 30 %) a été conseillé. Enfin, une expérience avec variations répétées de l'humidité relative et à 80 °C fut élaborée afin de solliciter mécaniquement la membrane. Dans les faits, les dégradations causées en conditions de fonctionnement réel des PEMFC sont générées par la combinaison d'une multitude de contraintes. Les protocoles établis par le DOE ont majoritairement été développés dans des conditions spécifiques et différentes des conditions réelles de fonctionnement. Partant de ce principe, de nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur l'élaboration de protocoles AST introduisant de multiples contraintes corrélées. Comme résumé par Zhang et al [293], la majorité des tests de vieillissement établis entre 2006 et 2009 correspondent à des cyclages en tension comprises entre 0,1 V et 1,2 V à 3 niveaux de température : 70, 80 et 90 °C. Entre 2010 et 2012, en s'appuyant sur les travaux de Bae et al [313, 314], de nombreux auteurs ont étudié l'influence de la variation de l'humidité relative des gaz. En 2011, Vengasetan et al ont procédé à des tests de vieillissement de la membrane par cyclage en humidité relative à l'échelle d'une cellule PEMFC [315]. Ce même type de vieillissement a été étudié par Panha et al à faible densité de courant (10 mA /cm²) [316]. D'après ces auteurs, les dégradations de la membrane provoquées par les variations en humidité relative sont de natures chimie et mécanique. De plus, toujours selon ces auteurs, à courant élevé les dégradations chimiques s'avèrent être prédominantes, et inversement, à faible courant les dégradations mécaniques sont majoritairement responsables du vieillissement de la membrane.

A partir de 2014, Bae et al ont élaboré un nouveau protocole de vieillissement accéléré sensé générer des dégradations dans plusieurs composants de cœur de pile à la fois. Ils ont étudié l'impact des cycles de marche/arrêt sur les performances d'une mono cellule de PEMFC [313] avant d'étendre leurs travaux à l'échelle d'un stack [317]. De nombreux tests de vieillissement similaires ont été élaborés par la suite. On peut par exemple citer les travaux de Jeon et al [318]. L'objectif des auteurs était de comparer le vieillissement induit par des cycles de marche/arrêt [291] à celui produit par un cyclage en tension et un fonctionnement à tension constante [297]. Selon Jeon et al, les cycles de marche/arrêt de la PEMFC provoquent une chute des performances plus importante que les cycles de variation de la tension de cellule. Ces conclusions sont à nuancer car le vieillissement dépend de différent facteur comme l'amplitude des variations de tension, le potentiel de fonctionnement et la présence ou non d'un déficit en réactifs. Les travaux de Lottin et al ont permis d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de dégradation de l'AME durant les phases de marche/arrêt à l'aide d'une cellule segmentée permettant de suivre l'évolution des potentiels et des courants locaux [319].

1.2.2. Variation du courant de charge

Un grand nombre de publications a traité des dégradations des PEMFC durant les phases transitoires. Cette partie résume des expériences menées lors de variation du courant de la pile avec contrôle de la stœchiométrie afin d'éviter des dégradations causées par un déficit en réactif.

Silva et al ont observé qu'un cyclage en courant, dans un stack de 8 cellules, durant 1500 h de fonctionnement était à l'origine d'une perte de puissance de l'ordre de 35 % [320]. Bose et al ont conduit des tests de vieillissement en faisant varier le courant d'une PEMFC d'une puissance de 100 W composée de 10 cellules [321]. Ainsi, ils ont observé une chute de performance continue durant les 480 h de fonctionnement. Par interpolation linéaire, les auteurs ont conclu que la durée de vie du stack serait proche de 1 700 h s'il opérait continuellement dans ces conditions.

Afin de simuler le cycle de conduite d'une automobile, Liu et al ont mené des AST en reproduisant le profil d'appel en puissance d'un véhicule urbain pour comparer les résultats obtenus à un fonctionnement à courant constant par analyse de la perméation à l'hydrogène [292]. Si en régime stationnaire la perméation à l'hydrogène de la membrane est

constante, elle augmente avec les variations répétées de courant. De plus, la concentration en ions de fluor était 30 fois plus importante qu'en fonctionnement à courant constant.

Pei et al [322] ont étudié les dégradations de PEMFC dans différentes conditions de fonctionnement de type automobile comme des variations de courant, des phases de marche/arrêt et des fonctionnements à haute et faible densités de courant. Ces modes opératoires constituent les 4 phases de fonctionnement d'une PEMFC pour une application automobile en zone urbaine, composées d'accélération, de décélération, de conduite à grande et faible vitesse et de démarrage/arrêt du moteur. Ces phases de fonctionnement sont responsables de chutes de performance puisqu'elles favorisent les mécanismes de dégradation des composants de la pile à combustible.

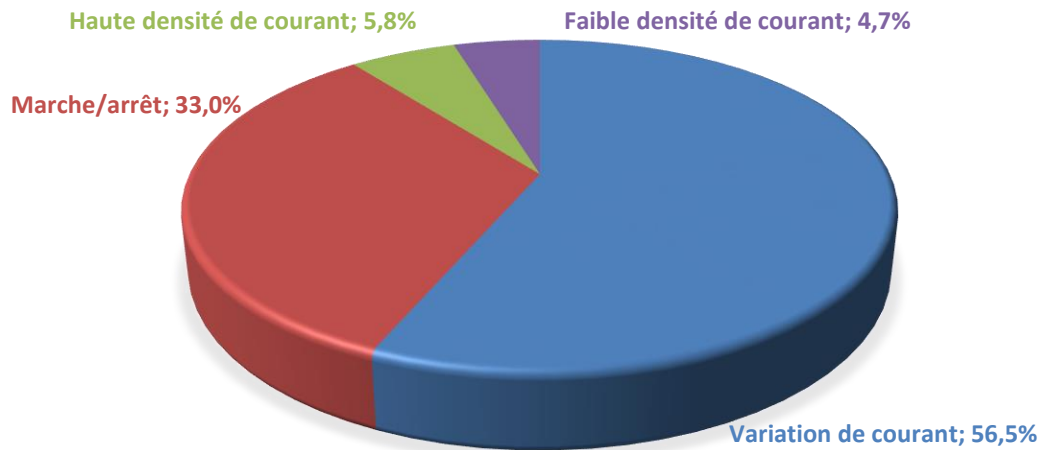


Figure IV-3 : Conditions de fonctionnement de type automobile responsables des dégradations des PEMFC [322].

Ils ont ainsi déterminé la contribution de chaque phase de fonctionnement sur le vieillissement des PEMFC (Figure IV-3). D'après leurs conclusions, les variations répétées du courant de charge seraient majoritairement responsables des dégradations des PAC. Les phases de marche/arrêt sont classées en deuxième position, arrive ensuite le fonctionnement à haute, puis à faible densité de courant. Il faut aussi souligner que le temps de fonctionnement dans ces différentes phases n'est pas le même. Grâce aux données de ces différentes campagnes de vieillissement, Pei et al ont réussi à élaborer un algorithme afin de prédire la durée de vie d'une PEMFC pour un bus [323]. Supposant une vitesse moyenne de 32 km/h, leur modèle a réussi à prédire une durée de vie proche des 1100 h de fonctionnement réel du bus. Durant ce temps, le véhicule a pu parcourir 35 000 km.

Lin et al ont également étudié les dégradations causées pour un fonctionnement de type véhicule urbain en y ajoutant des phases de démarrage à froid (température ambiante d'environ 20 °C) [290]. La Figure IV-4 montre l'évolution des courbes de polarisation en fonction du temps, issue de ces tests.

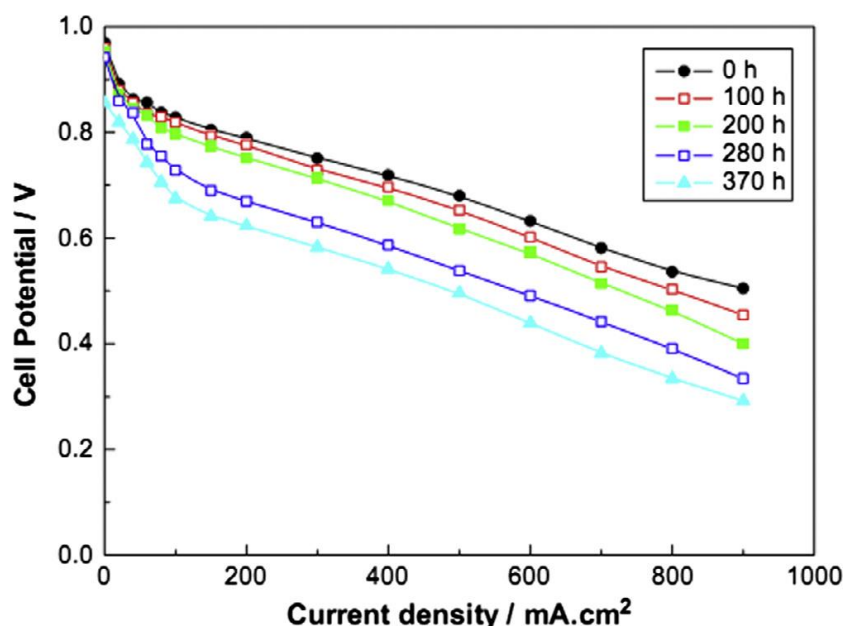


Figure IV-4 : Évolution des courbes de polarisation en fonction du temps lors des tests de fonctionnement type véhicule urbain incluant des phases de démarrage à froid [290].

On observe des performances relativement stables jusqu'à environ 200 h. Au-delà de 200 h d'importantes chutes ont été observées (Figure IV-4). Selon ces résultats ainsi que ceux de Pei et al, l'évolution des performances d'une PEMFC peut être décomposée en 2 phases : une décroissance progressive et linéaire des performances suivie d'une chute brusque qui conduit rapidement à la fin de vie de la pile.

1.2.3. Impact de l'humidité relative

Une gestion appropriée de l'eau d'une PEMFC permet d'assurer son bon fonctionnement et est donc primordiale pour sa durée de vie. L'hydratation de la membrane est nécessaire pour assurer le transfert des protons. Une faible concentration en eau conduit donc à une baisse de sa conductivité protonique.

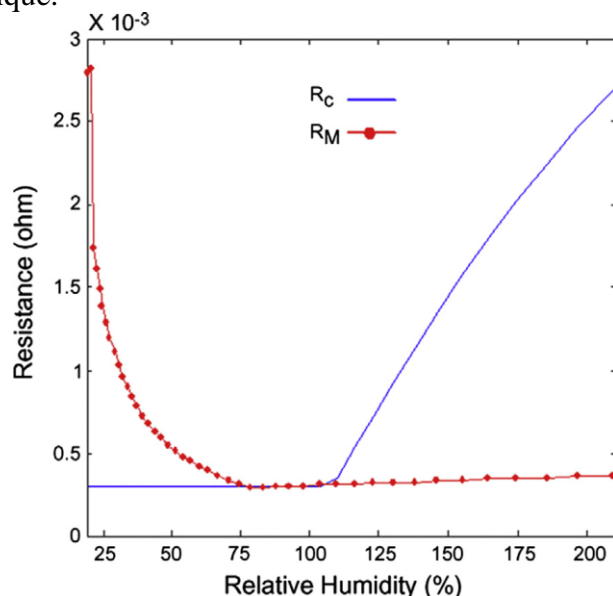


Figure IV-5 : Impact de l'humidité relative sur les résistances internes d'une PEMFC : R_c correspond à la résistance des électrodes tandis que R_M correspond à la résistance de la membrane [324].

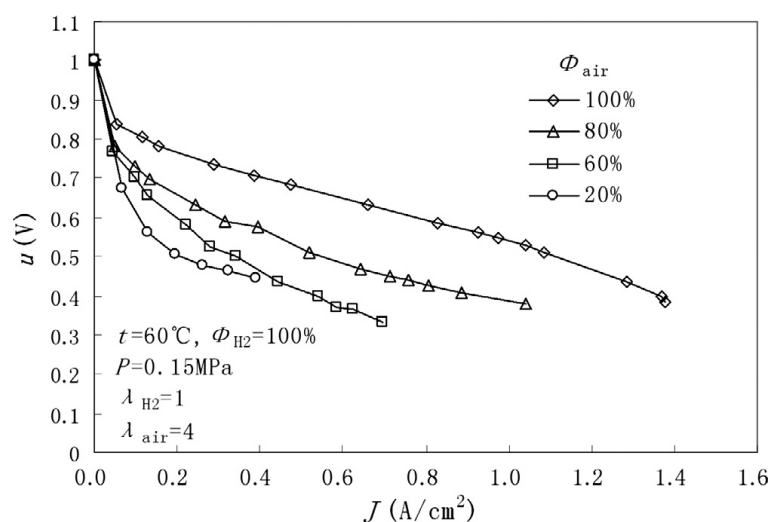


Figure IV-6 : Évolution de courbes de polarisation d'une PEMFC en fonction de l'humidité relative [270].

Comme on peut le voir sur la Figure IV-5, les pertes ohmiques dans la membrane sont minimales lorsque l'humidité relative est supérieure à 75 %. Si la concentration en eau devient trop faible, cela réduit la conduction ionique de la membrane, ce qui se traduit par une résistance protonique élevée. Inversement, la résistance interne des électrodes augmente avec l'humidité relative, car le surplus d'eau liquide risque de boucher les sites réactionnels. La Figure IV-6, souligne également l'importance de la concentration en eau pour la performance électrique. On observe une amélioration des performances lorsque l'humidité relative augmente : la tension de cellule pour un courant donné augmente et la PEMFC délivre un courant maximum plus important, ce qui est certainement lié à une meilleure humidification de la membrane.

En plus d'affecter les performances de la PEMFC, une faible concentration en eau conduit à la déshydratation de la membrane. Ce phénomène induit des contraintes mécaniques qui peuvent aller jusqu'à la formation de trous et de déchirures. Ces dégradations vont favoriser les attaques chimiques de la membrane et des électrodes [325]. D'après Le Canut et al, couper l'humidification des gaz à l'anode et à la cathode pendant 100 s à un courant constant peut conduire à l'apparition d'importantes dégradations mécaniques [270].

Toutefois, une humidité relative élevée peut conduire à un noyage de la pile. Ce phénomène est un problème tout aussi courant pour les PEMFC. De plus, lorsque l'humidité des gaz augmente, les phénomènes de dissolution/précipitation du platine et de corrosion du carbone s'accroissent [157]. En effet, le surplus d'eau peut bloquer les canaux de distribution des gaz et les pores des GDL. Si cela se présente, un déficit en réactifs apparaît ce qui induit les dégradations décrites précédemment. La dissolution des particules de platine et la présence d'impureté peut perturber la migration des ions H^+ . Les espèces dissoutes dans l'eau sont transportées dans la membrane où elles vont se redéposer. Leur accumulation provoque la chute de sa conductivité protonique sur le long terme [326].

Des variations répétées de l'humidité relative accélèrent le vieillissement des PEMFC. Panha et al ont réalisés des campagnes de vieillissements de cyclage en humidité relative (entre 0 % et 100 %) afin d'analyser son impact sur les performances de PEMFC dans le temps [316]. Ils ont observé une augmentation de la perméation de la membrane à l'hydrogène, une augmentation de la taille des particules de platine, une chute significative de la surface active et une hausse de la résistance protonique de la membrane. Enfin, les auteurs font état de trous et de déchirures de la membrane ainsi que d'importants décollements des électrodes.

Il est également important de souligner l'influence des variations du courant de charge sur l'humidification de la membrane. Weng et al ont analysé le comportement d'une membrane PEMFC lors de variations du courant de charge à l'aide d'une pile segmentée [327].

L'alimentation des gaz (HR=60 %) se fait en co-courant et le premier segment correspond à l'entrée des gaz. A l'aide d'une cellule divisée en 8 segments, ils ont pu mesurer les variations locales de la résistance protonique de la membrane. A courant constant, la résistance est élevée au niveau du 1^{er} segment car l'hydratation de la membrane se fait progressivement le long de l'électrode. Lorsque le courant diminue subitement et fortement, la résistance des segments 1 à 7 augmente. En effet, plus le courant est élevé, plus la production d'eau est importante. Comme le courant est élevé, on apporte une quantité de gaz plus importante qu'à faible intensité. L'eau produite et acheminé par les gaz devient alors moins importante lorsqu'on passe d'une forte densité de courant à une intensité plus faible. Enfin, l'écoulement des gaz draine l'eau qui s'accumule de plus en plus vers la sortie. Weng et al ont ainsi mesuré une hausse subite de la résistance protonique de la membrane sur l'ensemble des segments lorsque le courant chute. Enfin ils ont constaté une concentration importante d'eau au dernier segment lorsque la densité de courant diminue subitement. Le noyage du segment 8 est provoqué par l'accumulation d'eau provenant de l'amont qui a été produite à haut courant. Les tests de vieillissement en cyclage de courant laissent apparaître un vieillissement plus important au niveau du premier segment qui correspond à l'entrée des gaz et est donc le moins bien humidifié. Weng et al expliquent cela par une faible humidité locale et un assèchement répété de la membrane lors des variations de courant.

1.2.4. Déficit en réactif

L'étude du comportement dynamique des PEMFC est primordiale pour leur développement et leur commercialisation, surtout dans le secteur de l'automobile. Le comportement de ces piles durant les phases transitoires est très complexe car il dépend d'un grand nombre de facteurs tels que les conditions d'alimentation en gaz, la température de fonctionnement et la nature des systèmes annexe. Au-delà, le changement d'un seul paramètre peut entraîner la variation des autres.

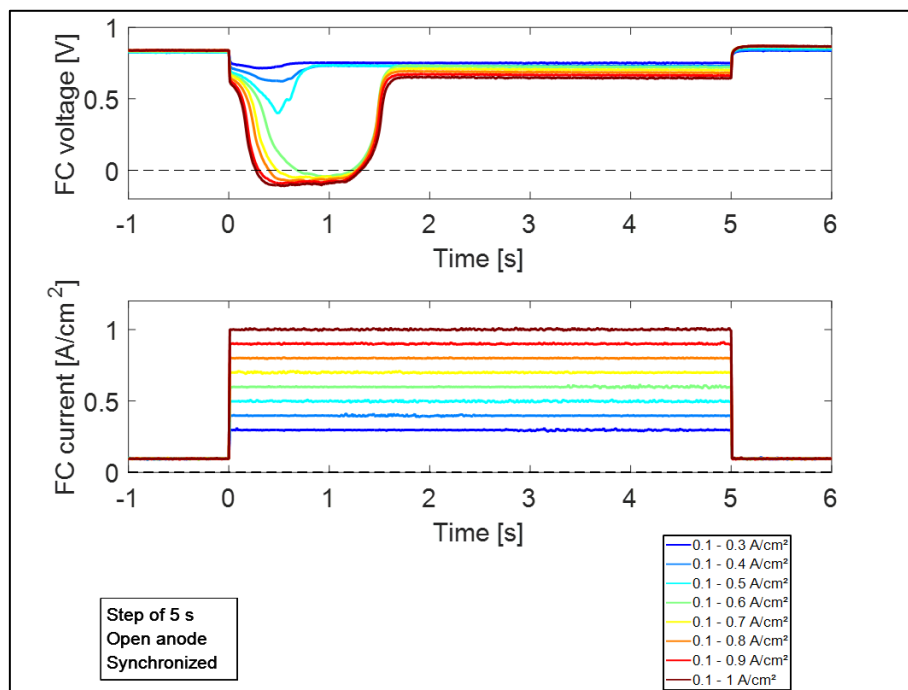


Figure IV-7 : Exemple d'évolution de la tension d'une cellule PEMFC durant un échelon de courant de 5 s pour différentes amplitudes de courant entre 0,3 et 1 A/cm² pour une commande de débit de gaz synchronisée avec le profil de courant.

La Figure IV-7 présente un exemple de variation de la tension en fonction du temps suite à un appel en courant de 5 s pour différentes amplitudes d'échelon, mesurée sur l'une de nos PEMFC, présentée dans la partie 2 du deuxième chapitre. La quantité de réactifs est réglée pour un fonctionnement en régime stationnaire et la commande des gaz est synchronisée avec celle du courant. De manière générale, on observe que la tension chute subitement au début de l'échelon et qu'elle met un certain temps à revenir à sa valeur nominale. Pour certaines amplitudes de courant, la tension chute jusqu'à devenir négative, ce qui est un marqueur d'un déficit en hydrogène [4, 328]. Enfin, plus l'amplitude de l'échelon est importante plus la pile nécessite du temps pour revenir à une tension stabilisée.

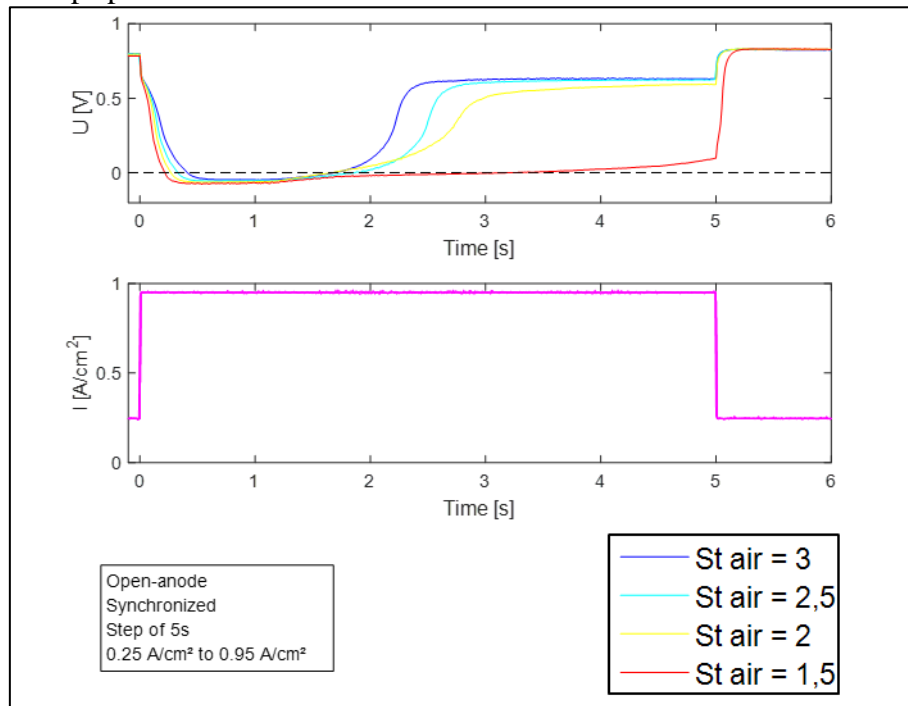
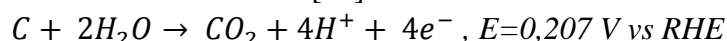


Figure IV-8 : Évolution de la tension de la cellule durant un échelon de courant de 5 s ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) pour différentes stœchiométries d'air.

La Figure IV-8 présente la variation de la tension en fonction du temps, mesurée pour différentes stœchiométries d'air pour une amplitude d'échelon donnée ($0,25 - 0,95 \text{ A/cm}^2$) et avec une stœchiométrie de dihydrogène de 1,2. On peut voir que l'évolution de la tension durant l'échelon dépend de la quantité de réactif fournie. Lorsqu'on diminue la stœchiométrie d'air, la tension de cellule chute plus rapidement et met plus de temps à revenir à une valeur nominale. Dans notre cas, on remarque que la tension devient négative quelle que soit la stœchiométrie d'air, ce qui est le signe d'un manque d'hydrogène à l'anode.

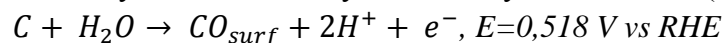
Lorsque le courant augmente, il est nécessaire d'augmenter le débit des réactifs en fonction de l'intensité demandée. Cependant la dynamique des systèmes d'alimentation, et l'impossibilité d'anticiper les variations de puissance, n'est pas en mesure de fournir instantanément les quantités de gaz correspondantes ce qui génère un déficit en réactifs temporaire (vu au chapitre 2). La réaction globale ne pouvant plus se produire, les composants des électrodes risquent de s'oxyder selon le manque en réactif (H_2 et/ou O_2). En effet, le manque d'hydrogène à l'anode en présence d'eau favorise l'oxydation du carbone et l'électrolyse de l'eau pour libérer des électrons et permettre de maintenir le courant demandé. Une sous-alimentation de la pile va donc favoriser les mécanismes de dégradation des couches actives.

Thermodynamiquement, le carbone peut s'oxyder en dioxyde de carbone à faible potentiel mais sa cinétique reste faible en dessous de 1 V [80]:

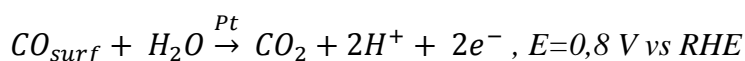


Équation 96

Pour des potentiels supérieurs à 0,528 V et pour des températures supérieures à 60 °C, des oxydes de carbone peuvent se former à la surface des électrodes (Équation 97). La présence de platine catalyse ensuite l'oxydation de ces oxydes en dioxyde de carbone (Équation 98).



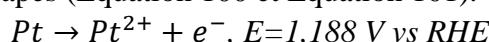
Équation 97



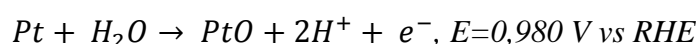
Équation 98

La perte du carbone conduit également à la perte du catalyseur fixé à sa surface.

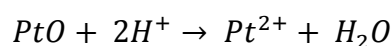
En fonction du potentiel de l'électrode, le platine peut se dissoudre également, directement (Équation 99) ou en deux étapes (Équation 100 et Équation 101).



Équation 99



Équation 100

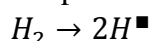


Équation 101

Lorsqu'un déficit en réactifs se produit, c'est en premier lieu la cathode qui est sujete à des dégradations. En effet, un déficit en hydrogène produit une augmentation du potentiel anodique qui peut devenir supérieur à 1 V. Si le potentiel de l'électrode devient supérieur à 1,2 V, le phénomène d'électrolyse peut se produire (Équation 94) [277, 329].

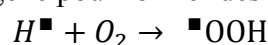
Dans ces conditions la formation de peroxyde peut également se produire et donner naissance à des radicaux libres qui attaquent la membrane (chapitre 1 partie 2.1.1). D'après LaConti [43], à l'anode la formation des radicaux libres se fait en cinq étapes :

La molécule de dihydrogène réagit sur le platine pour former 2 radicaux d'hydrogène.



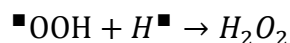
Équation 102

L'oxygène, qui a traversé la membrane de la cathode vers l'anode ou formée par électrolyse de l'eau, réagit avec ces radicaux d'hydrogène pour former des radicaux hydroperoxydes.



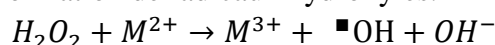
Équation 103

Ce sont ces radicaux hydroperoxydes qui vont être à l'origine de la formation de peroxydes d'hydrogène.



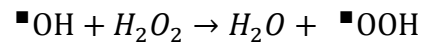
Équation 104

Les trois réactions précédentes (Équation 102, Équation 103 et Équation 104) se déroulent à l'anode. Cependant les peroxydes d'hydrogène formés peuvent diffuser à travers la membrane vers la cathode. Leur rencontre avec un cation métallique de transition M^{2+} (issu de la dissolution du platine, de la corrosion des plaques bipolaires ou d'impuretés provenant de la membrane) peut conduire à la formation de radicaux hydroxyles.



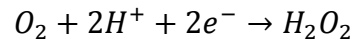
Équation 105

Enfin, le radical hydroxyle va réagir avec du peroxyde d'hydrogène pour produire un radical hydroperoxyde, situé dans la membrane.



Équation 106

Il faut aussi signaler que la réduction de l'oxygène à la cathode peut également être à l'origine de la formation d'une faible quantité de peroxyde d'hydrogène pour un fonctionnement normal de la pile (moins de 1% par rapport à la quantité d'eau formée, selon Paulus et al [24]). De plus, ces peroxydes d'hydrogène peuvent aussi participer à la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes suivant l'Équation 105 et l'Équation 106.



Équation 107

Inversement, à la cathode un manque d'oxygène conduit à une chute du potentiel de l'électrode. Elle peut se dégrader mais la cinétique de réaction est moins importante. Dans les faits, c'est le manque en dihydrogène qui fait augmenter les potentiels anodique et cathodique et induit la corrosion du carbone à la cathode [328, 330]. Notons enfin que des dégradations du support carbone de la cathode peuvent également se produire à tension constante lorsque son potentiel d'électrode est proche de 1 V.

Plusieurs facteurs peuvent générer un déficit en réactifs, mais ce sont souvent les variations répétées et brusques du courant qui en sont à l'origine. Une mauvaise architecture fluïdique, une concentration en eau trop importante ou encore une mauvaise gestion thermique de la pile peuvent également affecter le transport des réactifs vers les sites réactifs.

Taniguchi et al ont analysés les dégradations provoquées par un déficit en réactifs (H_2 à l'anode et O_2 à la cathode) [331]. Leurs travaux montrent une dissolution importante du platine à l'anode et une agglomération de ces particules à la cathode. Kim et al ont observé qu'un déficit en hydrogène provoque une dépression à l'anode, et ainsi une aspiration du gaz contenu dans le collecteur placé en amont de l'entrée du canal anodique [278]. Patterson et al ont également étudié les dégradations à l'anode provoquées par un manque d'hydrogène. Pour cela, les auteurs ont obstrué une partie de l'électrode afin d'empêcher l'hydrogène d'atteindre les sites réactionnels. Après 100 h de fonctionnement, d'importantes dégradations du support carbone sont observables au niveau de la région obstruée. Inversement, aucune dégradation du support carbone n'est à signaler dans les autres régions. L'absence d'hydrogène dans cette zone a conduit à une augmentation du potentiel local de l'anode ce qui a accéléré la cinétique de corrosion du carbone.

Dans un autre article, Taniguchi et al ont étudié l'impact d'une sous-alimentation en air sur les performances d'une PEMFC [329]. D'après leur publication, les dégradations causées par un déficit en air (à la cathode) sont moins importantes que celles engendrées par un manque d'hydrogène (à l'anode). Toutefois, un temps d'exposition trop long à un déficit en air tend à favoriser les mécanismes de dégradation du catalyseur. En mesurant la taille des particules de platine à la cathode avant et après fonctionnement, ils ont ainsi observé une forte augmentation de leur diamètre réduisant la surface active de l'électrode. Les travaux de Borup et al ont également mis en évidence l'influence de la variation du potentiel cathodique sur l'évolution de la surface active [302, 332, 333]. En faisant augmenter le potentiel de la cathode à plusieurs reprises (de 0,1 à 1,2 V), ils ont observé une chute importante de la surface active après plusieurs heures de fonctionnement (85 % à 90 %). L'étude post-mortem de l'AME montre alors une augmentation significative du diamètre des particules de platine.

Les dégradations des composants des électrodes diffèrent entre l'anode et la cathode. A l'anode, le déficit en hydrogène, qui provoque une augmentation du potentiel anodique, favorise la corrosion du carbone et la dissolution du platine. De plus, selon le potentiel anodique et en présence d'eau la formation d'oxygène et de peroxyde d'hydrogène peut se produire. Enfin, la chute anormale du potentiel cathodique, causée par un déficit en oxygène, favoriserait les mécanismes d'agglomération des particules de platine.

1.2.5. Protocoles AST combinant plusieurs facteurs de contrainte

Comme mentionné précédemment, les premiers protocoles de vieillissements accélérés des PEMFC combinant plusieurs facteurs de stress ont vu le jour en 2014, basés sur les travaux de Bae et al [313, 317].

Pour favoriser le développement des PEMFC dans le secteur du transport, il était nécessaire d'estimer la durée de vie que ces systèmes pouvaient atteindre dans les conditions de fonctionnement qui lui sont propres. On parle alors de **ALT (Accelerated Lifetime Test)**. Jeon et al ont proposé une série de campagnes de vieillissement afin de suivre l'évolution des performances de PEMFC fonctionnant à haute température et alimentées par des gaz faiblement humidifiés [297]. Leurs travaux ont permis d'évaluer les dégradations induites par le cyclage en tension de la cellule dans ces conditions. Les résultats montrent que plus l'amplitude des variations de potentiel est grande, plus les dégradations de l'AME sont importantes : chute des performances de la PEMFC, augmentation de la résistance protonique de la membrane et chute importante de la surface active (plus de 90 % pour la plus grande variation de tension). Plus récemment, ces mêmes auteurs ont comparé l'impact des cycles de marche/arrêt à des variations de la tension de cellule sur les dégradations des AME [291]. Ils ont remarqué que les chutes de performance sont plus importantes lorsque l'AME subit des cycles de marche/arrêt. Même si les travaux de Jeon et al ne donne pas d'ordre de grandeur pour la durée de vie des PEMFC pour une application de type transport, Petrone et al considèrent ces travaux comme fondamentaux pour l'étude des dégradations des PEMFC. En effet, la variété et la pertinence de leurs expériences ainsi que l'exploitation et l'analyse des données constituent un excellent support pour la compréhension des mécanismes de vieillissement des PEMFC, comme pour l'élaboration de protocoles AST [334].

Dans la continuité de ces travaux, des protocoles de vieillissement accéléré introduisant une combinaison de plusieurs facteurs dégradants ont été employés pour prédire la durée de vie maximale que peut atteindre un système PEMFC lorsqu'il est sollicité dans des conditions de fonctionnement extrêmes (combinaison d'une température élevée, d'une faible/haute humidité relative des gaz, d'un cyclage en tension/courant ...) : on parle alors de **mixed AST**. Wu et al ont développé un protocole de mixed AST pour étudier les dégradations d'un AME provoquées par un cycle composé d'un cyclage en humidité relative (de 0 à 100 %), puis d'un cyclage en courant [335]. Cette étude montre que la variation successive de ces deux conditions de fonctionnement entraîne une augmentation du courant de perméation de la membrane (due à la formation de trous et de déchirures), une chute importante de la surface active due à la corrosion des composants des couches actives et parfois même un décollement des électrodes. Ces premiers résultats ont ainsi permis de mettre en avant l'intérêt des mixed AST. On peut par exemple citer les travaux de Lim et al [336], qui ont étudié le fonctionnement d'une PEMFC à haute température, en circuit ouvert, à faible humidité, et en introduisant des variations de l'humidité relative des gaz. Leurs résultats montrent que la combinaison de ces conditions de fonctionnement affecte surtout la membrane. Faire varier l'humidité relative provoque le gonflement et la contraction répétés de la membrane ce qui engendre finalement des fissures et des trous. Le fonctionnement à circuit ouvert et la température élevée favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène qui attaque la structure chimique de la membrane. Les dégradations mécaniques accentuent ce phénomène en permettant à l'hydrogène de traverser plus facilement la membrane. En 2015, Macauley et al ont reproduit l'étude menée par Lim et al pour différentes stœchiométries en air [337]. Les auteurs ont observé que la cinétique de formation des radicaux est accélérée par une haute température couplée à une tension élevée et une forte concentration de dioxygène. Le fait d'introduire une variation de l'humidité relative permet d'accentuer ce phénomène. Lai et Fly ont employé d'autres méthodes pour concevoir leur protocole de mixed AST [338]. Ils ont couplé les effets d'une température élevée, d'une faible humidité et du cyclage en courant pour accélérer le vieillissement de leurs AMEs. Dans ce protocole, chaque

cycle est constitué d'un fonctionnement à circuit ouvert suivi d'un fonctionnement à haute densité de courant, on parle alors de cycle **OCV/HCC (Open Circuit Voltage/High Current Condition)**. La variation subite du courant induit des contraintes mécaniques générées par une variation de la quantité d'eau produite. Le retour à un fonctionnement en circuit ouvert provoque une chute de l'humidité relative (dessèchement de la membrane qui se contracte). Les dégradations mécaniques vont par la suite accentuer les dégradations chimiques, ces dernières étant favorisées par les conditions initiales de fonctionnement (température élevée et fonctionnement à l'OCV).

En résumé, le développement des protocoles AST a suivi plusieurs étapes. Les premières campagnes de vieillissement ont permis de déterminer quels étaient les impacts de chaque facteur sur le vieillissement de différentes composantes des PEMFC. Ces études préliminaires ont permis de définir quel mode opératoire génère quel mécanisme de dégradation dans un composant déterminé.

Ainsi, la majorité des protocoles AST comprennent un fonctionnement à température élevée. Si la variation de l'humidité relative et les cycles OCV/HCC sont reconnus pour provoquer essentiellement des dégradations mécaniques et chimiques de la membrane, les phases de démarrage/arrêt et le cyclage en courant/potentiel sont reconnues pour induire des dégradations des couches actives anodique et cathodique.

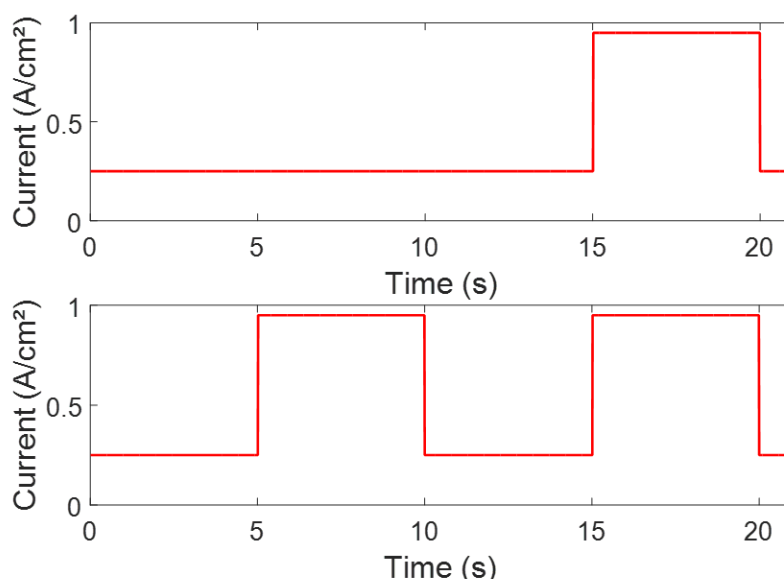
La combinaison de différents protocoles AST permet de concevoir des protocoles de vieillissement, dits mixed AST, simulant les conditions de fonctionnement réelles des systèmes PEMFC pour une application donnée. Cette approche nous aide à déterminer un ordre de grandeur de la durée de vie moyenne d'un système en fonctionnement.

2. Nos protocoles de vieillissement accéléré

Lors des premiers tests nous nous sommes intéressés à l'impact de l'alimentation en gaz à l'anode sur les performances à courant constant (en comparant un fonctionnement à sortie anodique ouverte à celui en anode fermée) ce qui nous sert comme protocole de référence pour les tests suivants.

Notre objectif était d'étudier l'impact de l'alimentation en air à la cathode. Plutôt que d'utiliser un AST existant ou un cycle de type automobile, nous avons décidé de faire un cyclage avec des profils créneaux. Nous avons par ailleurs approfondi ces résultats en doublant le nombre de cycles, dans les mêmes conditions d'alimentation. Enfin nous utilisons des AME Solvicore décrites dans le chapitre 2 partie 1.4, avec la même architecture fluïdique.

2.1. Profils de courant



Current profile	Time (s)	Current (A/cm ²)	Mean current (A/cm ²)
Profile 1	15	0,25	0,425
	5	0,95	
Profile 2	5	0,25	0,6
	5	0,95	

Figure IV-9 : Profils de courant utilisés durant les tests de vieillissement et tableau récapitulatif.

Le cyclage avec des profils créneaux est réalisé au moyen d'échelons de 5 s. Seul le temps entre chaque échelon varie d'un profil de courant à un autre (Figure IV-9). Les tests de vieillissement du profil 1 ont été réalisés suivant un cycle composé d'un fonctionnement à 0,25 A/cm² pendant 15 s suivi de 5 s à 0,95 A/cm² (Figure IV-9). Afin de doubler le nombre d'échelons, pour la même durée de cycle (20 s), l'intervalle de temps entre chaque échelon a été réduit à 5 s ce qui donne un fonctionnement à 0,25 A/cm² durant 5 s puis de 0,95 A/cm² durant 5 s, appelé profil 2 dans la suite. Par conséquent, si l'on suit le schéma de la Figure IV-9, dans un intervalle de temps de 20 s se produit un échelon de courant pour le profil 1 et deux pour le profil 2.

Afin de pouvoir comparer le vieillissement en cyclage de courant à un fonctionnement à courant constant, deux expériences à 0,425 A/cm² et à 0,6 A/cm² ont été réalisées. Ces densités de courant correspondent aux valeurs moyennes des deux profils en créneaux, conformément au tableau de la Figure IV-9.

Durant les tests de vieillissement, une caractérisation est effectuée toutes les 24 h lors de laquelle on effectue une voltampérométrie cyclique, une spectroscopie d'impédance, une mesure de courant de perméation ainsi que une courbe de polarisation, le tout avec la sortie

anodique ouverte. Pendant la caractérisation, la pile est soumise à un courant constant de $0,5 \text{ A/cm}^2$ pendant 10 min dans les conditions de fonctionnement standard. Ce point de fonctionnement a été choisi pour deux raisons [339, 340]:

- Premièrement, il est représentatif des conditions de fonctionnement utilisées par les systèmes pile à combustible et correspond à un haut rendement électrique.
- Deuxièmement, la tension de cellule, proche de 0,6 V, reste modérée permettant de limiter des dégradations annexes à la cathode, comme l'oxydation du carbone, qui risquent d'influencer les résultats des protocoles de vieillissement.

En effectuant une moyenne de la tension mesurée sur ces 10 min, on peut comparer les différents vieillissements à travers l'évolution de cette valeur jour après jour. La base d'évaluation est donc la même pour tous, d'autant plus que le conditionnement des AME est reproductible, comme montré dans la partie 2.3 du chapitre 2.

2.2. Modes d'alimentation

La pile à combustible fonctionne à une température de 60°C et est alimentée en air à une humidité relative égale à 70%, avec une stœchiométrie de 3. Afin, d'étudier l'impact d'un manque en réactif sur le vieillissement de l'AME, les AST ont été menés pour deux modes d'alimentation différents avec des conditions de fonctionnement différentes à l'anode.

2.2.1. Mode d'alimentation 1 : commande des débitmètres synchronisée avec le profil de courant

Lors d'une variation de courant, la quantité des réactifs doit augmenter proportionnellement à l'intensité demandée. Cependant, le système d'alimentation en gaz (compresseur, débitmètres...) possède un temps de réponse. Pour nos banc d'expérimentation, nos débitmètres massiques ont des temps d'ouverture et de régulation d'environ 0,5 s à la cathode et 1 s à l'anode (conformément aux valeurs déterminées dans le chapitre 2), ce qui ne permet pas de fournir instantanément la quantité de gaz nécessaire après une subite augmentation du courant de charge. Ainsi, lorsqu'on synchronise la commande des débitmètres au profil de courant, ce que l'on appellera le mode d'alimentation 1 ou « commande des débitmètres synchronisée », il se produit une sous-alimentation temporaire. Le potentiel de la pile chute anormalement et revient à la tension nominale lorsque la pile est à nouveau correctement alimentée (Figure IV-10).

Afin de distinguer entre un manque d'oxygène seul et un manque supplémentaire en hydrogène, l'alimentation en dihydrogène, à contre-courant, diffère suivant les deux conditions imposées à l'anode :

- Le fonctionnement en **anode ouverte** consiste à faire fonctionner la pile avec une alimentation en H_2 , réglée à l'aide de débitmètres, à une humidité relative de $\text{HR}_{\text{H}_2}=70\%$ et une stœchiométrie de 1,2. Ce fonctionnement permet d'étudier l'impact d'un déficit temporaire en hydrogène et en oxygène.
- Le fonctionnement en **mode bouché** est mis en œuvre en laissant la sortie anodique fermée. On alimente alors la pile à combustible en H_2 sec sous pression de 1,3 bar à l'aide d'un régulateur de pression et on effectue des purges de 1s toutes les 60s. Les purges ont été choisies suffisamment nombreuses et longues pour être certain de n'avoir aucune accumulation d'eau liquide perturbant la diffusion des gaz. Le mode bouché permet de réduire la consommation en combustible et l'encombrement des systèmes. L'humidification de l'hydrogène se fait par diffusion de l'eau qui traverse la membrane de la cathode (lieu de production) vers l'anode. Ce flux, initié par un gradient de concentration entre l'anode et la

cathode, assure une auto-humidification de l'hydrogène le long des canaux anodiques [328]. Ce fonctionnement permet d'étudier l'impact d'un déficit temporaire en oxygène.

2.2.2. Mode d'alimentation 2 : pile suralimentée

Pour pallier le temps de réponse des débitmètres, le mode d'alimentation 2 (ou cas suralimenté) a été mis en place. La pile est alimentée avec une quantité de gaz correspondant à un fonctionnement à l'intensité de courant maximale.

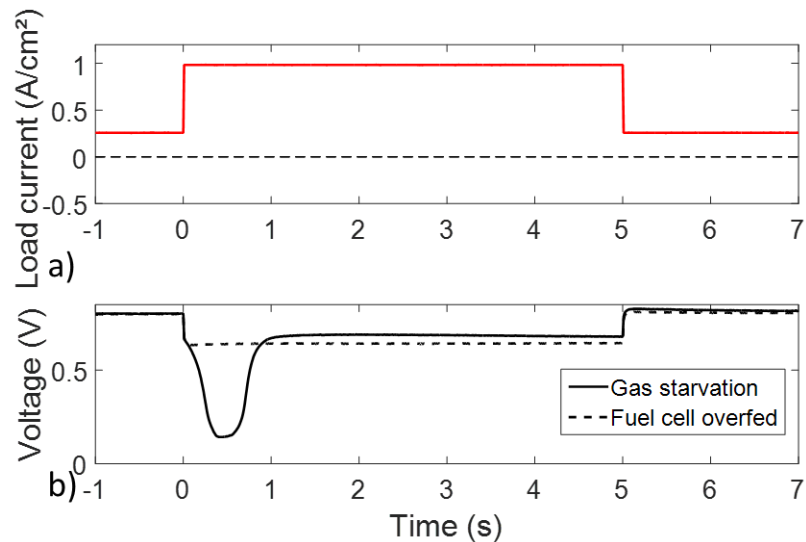


Figure IV-10 : a) Échelon de courant de 5 s entre 0,25 A/cm² et 0,95 A/cm² ; b) Évolution de la tension lors de cet échelon de courant avec le mode d'alimentation 1 (commande des gaz synchronisée avec le profil de courant en trait plein), et le mode d'alimentation 2 (suralimenté en pointillée).

2.3. Synthèse des vieillissements réalisés

Le tableau ci-dessous, Figure IV-11, reprend une partie des tests de vieillissement que nous avons réalisés et qui sont présentés dans la suite du document.

		Etat de la sortie anodique		
		Fermée	Ouverte	
Profil de courant	Condition d'alimentation			
1	Gas depletion		Fait	Fait
	Overfed		Fait	Fait
	Overfed anode et gas depletion cathode		X	Fait
	Gas depletion avec hybridation		Fait	Fait
2	Gas depletion		Fait	Fait
	Overfed		Fait	A faire
	Overfed anode et gas depletion cathode		X	Fait
	Gas depletion avec hybridation		Fait	Fait
Courant constant	0,425 A/cm ²		Fait	Fait
	0,6 A/cm ²		Fait	A faire

Figure IV-11 : Tableau récapitulatif des tests de vieillissement présenté dans ce document.

Il faut préciser que les conditions d'alimentation diffèrent en fonction du mode de gestion de la commande des débitmètres mais également en fonction des conditions imposées à la sortie anodique. Par exemple lors d'un fonctionnement dit **gas depletion** en **dead-end anode**, il n'y a pas de synchronisation de la commande des débits du côté anodique, ce qui est le cas à la cathode. L'anode est alimentée par le régulateur de pression et les purges sont régulées par une électrovanne temporisée.

Ceci est également le cas lors d'un fonctionnement en **overfed dead-end anode** où seule la cathode est suralimentée en réactif.

3. Étude de vieillissement d'une mono-cellule PEMFC

3.1. Quantification du vieillissement et durée des expériences

Le vieillissement de la PEMFC a été caractérisé par interpolation linéaire de la tension à un point de fonctionnement fixé, partie 2.1 de ce chapitre, en fonction du temps, conformément à ce qui a déjà été rapporté dans la littérature [313, 322, 341]. Toutefois, si nous comparons la durée de nos vieillissements à ceux de la littérature (partie 0 de ce chapitre), nos temps de mesures sont plus courts. De plus, il se pose la question de savoir si les premiers jours de mesure sont à considérer comme une période de rodage de la PEMFC puisqu'on observe parfois une augmentation des performances ou bien s'ils font partie de vieillissement. Compte tenu du temps nécessaire pour effectuer l'ensemble de nos tests, nous nous sommes fixés sur une durée de 12 J pour chaque expérience afin de pouvoir tester différentes configurations et évaluer l'apport de l'hybridation directe en termes de simplification et de durée de vie des systèmes PEMFC.

En ce qui concerne l'évaluation du vieillissement, nous le quantifions par interpolation linéaire de la tension à $0,5 \text{ A/cm}^2$ (lors des phases de caractérisation toutes les 24 h) sur 3 périodes :

- Jour 0 (après la fin de la période de conditionnement) à jour 12,
- Jour 1 à jour 12 et
- Jour 6 à jour 12.

Nous avons décidé de quantifier le vieillissement sur 3 périodes d'interpolation pour 2 raisons :

- Durant certains tests, nous avons observé que les performances de la PEMFC s'amélioraient durant les premiers jours de fonctionnement.
- Nous avons aussi observé une accélération du taux de vieillissement durant les derniers jours de mesures.

Toutefois, lorsque nous comparons nos différents tests, les observations et les conclusions sont les mêmes quelle que soit la période d'interpolation.

Si cela n'est pas précisé dans le texte, nous commenterons uniquement les chiffres obtenus sur la période d'interpolation du jour 1 au jour 12.

Si nos résultats restent critiquables vis-à-vis de la durée de nos mesures, ils restent, à notre avis, pertinents et nous permettront d'aboutir à certaines conclusions sur les événements de dégradation en fonction des conditions d'alimentation.

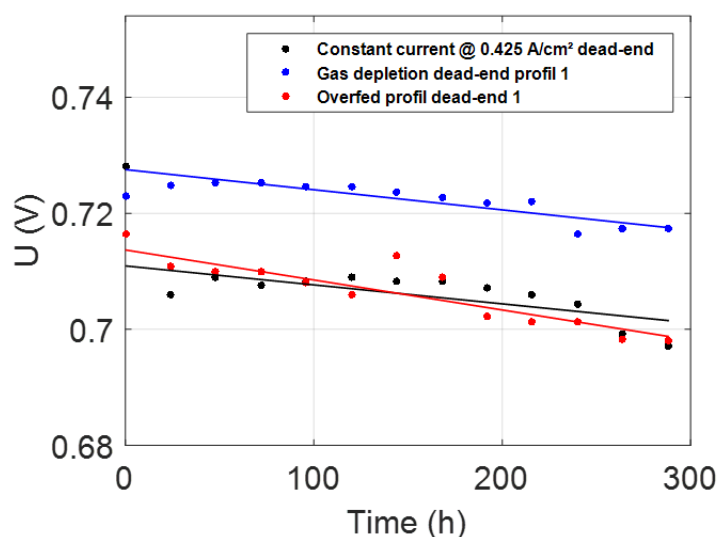
3.2. Influence d'un manque d'oxygène à la cathode

Dans cette partie, on s'intéresse à l'impact d'un déficit temporaire d'oxygène lors des cycles de charge sur le vieillissement. Pour cela, les résultats présentés ont été obtenus pour un fonctionnement en mode bouché.

3.2.1. Comparaison du vieillissement à courant constant et en cyclage en courant.

La Figure IV-12 montre l'évolution de la tension moyenne à une densité de courant de $0,5 \text{ A/cm}^2$ pour les AME ayant subi les tests de vieillissement avec les 2 modes d'alimentation (commande des débitmètres synchronisée en bleu et pile suralimentée en rouge) avec 1 échelon de 5 s par cycle de 20 s. La figure montre également l'évolution de la tension pour une AME fonctionnant à un courant constant de $0,425 \text{ A/cm}^2$ (courbe noire). Le tableau en dessous du

graphique regroupe les évaluations du vieillissement par interpolation linéaire des tensions moyennes quotidiennes pour chaque test.



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]		
	Constant load	Gas depletion	Overfed
0-12	-56	-28	-56
1-12*	-33	-35	-52
6-12	-81	-52	-98

*on graph

Figure IV-12 : Étude de l'influence de l'alimentation en air à la cathode, lors d'un cyclage en courant, sur le vieillissement de la PEMFC par rapport à un fonctionnement à courant constant.

Lors des 5 premiers jours, on remarque que pour un fonctionnement à courant constant, la variation de la tension moyenne peut être considérée comme négligeable, voire positive. Il est bien référencé dans la littérature qu'aux premières heures de fonctionnement, les chutes de performance d'une PEMFC peuvent être réversibles [150, 156, 342, 343].

On remarque que la synchronisation de la commande des débitmètres, courbe bleue, permet d'atténuer les chutes de performance par rapport au fonctionnement en suralimentation, courbe rouge. Le manque d'oxygène fait chuter le potentiel cathodique ce qui induit peut-être une réduction des oxydes de carbone et de platine.

Ces résultats indiquent qu'une suralimentation de la pile, pour pallier le défaut d'alimentation à un échelon de courant, est néfaste pour ses performances. En effet, lorsque la commande des débitmètres est synchronisée avec le profil du courant le vieillissement est de l'ordre de $-35 \mu\text{V/h}$, alors que si la pile est suralimentée, les chutes moyennes de performances sont de $-52 \mu\text{V/h}$. La chute de performance est donc 1,6 fois plus importante en mode suralimentée. Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'en absence d'anticipation ou de suralimentation la pile n'est pas capable de fournir la totalité de la puissance demandée et ceci peut être extrêmement contraignant sur certains systèmes non hybridés.

De plus, une suralimentation génère une chute de performance 1,7 fois plus importante par rapport à un fonctionnement à un courant constant de $0,425 \text{ A/cm}^2$ ($-33 \mu\text{V/h}$ à courant constant contre $-52 \mu\text{V/h}$ dans le cas 2).

Si on n'observe pas de grande différence entre le taux de vieillissement en fonctionnement à courant constant et en cyclage en courant en gas depletion ($-33 \mu\text{V/h}$ et $-35 \mu\text{V/h}$ respectivement), la tension de la PEMFC est plus élevée (de l'ordre de 20 mV) dans le deuxième

cas. Ces résultats indiquent qu'un manque temporaire d'oxygène peut parfois être bénéfique en termes de durabilité comparé à un fonctionnement à courant constant.

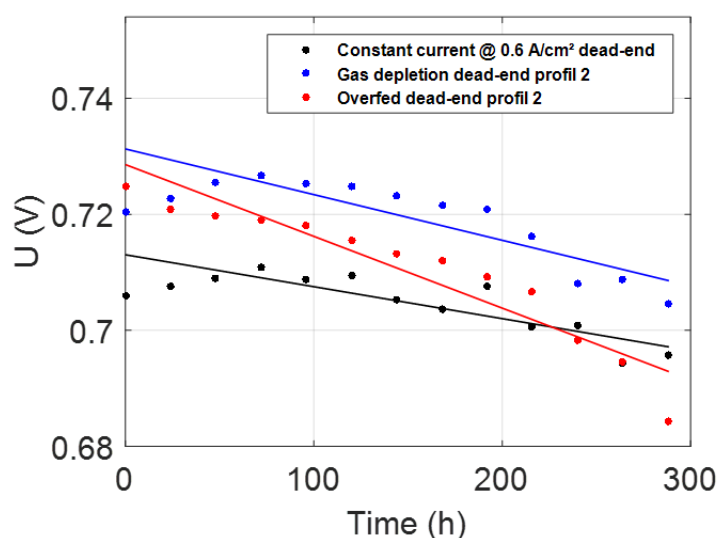
En considérant qu'une pile à combustible a atteint sa fin de vie quand ses performances ont chuté de plus de 10% [322], ce qui correspond environs à 72 mV dans notre cas, et en se basant sur les tendances de l'évolution des tensions obtenus par interpolation linéaire du jour 1 au dernier jour, le temps de vie de notre PAC est donc estimé à :

- 2057 h avec le 1^{er} mode d'alimentation (déficit temporaire en O₂).
- 1384 h lorsque la pile est suralimentée.
- 2181 h pour un fonctionnement à courant constant de 0,425 A/cm².

3.2.2. Influence du nombre d'échelons de courant

Dans cette partie, on s'intéresse à l'impact du nombre d'échelons par cycle de 20 s sur le vieillissement. Tout comme dans la partie précédente, les expérimentations sont réalisées en mode bouché pour considérer l'anode non-limitante et parfaitement alimentée.

Comme dans la section 3.2, la Figure IV-13 compare l'évolution de la tension à 0,5 A/cm² de la pile ayant subi des AST sous les 2 modes d'alimentation (en respectant le même code couleur) mais cette fois-ci pour 2 échelons de 5 s par cycle de 20 s contre 1 seul dans la section précédente. Les tests de vieillissement sont de nouveau comparés à un vieillissement à courant constant (courbe noire) de 0,6 A/cm² ce qui correspond au courant moyen du profil 2.



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]		
	Constant load	Gas depletion	Overfed
0-12	-45	-64	-118
1-12*	-55	-79	-124
6-12	-80	-140	-198

*on graph

Figure IV-13 : Comparaison de l'influence du nombre d'échelons, lors de cyclage en courant, sur le vieillissement de la PEMFC par rapport à un fonctionnement à courant constant.

Lorsqu'on réalise deux fois plus échelons, la baisse des performances est de nouveau plus importante en suralimentation que lorsque qu'il y a un déficit temporaire en oxygène (- 79 $\mu\text{V/h}$)

dans le cas 1 contre - 124 $\mu\text{V/h}$ dans le cas 2). Encore une fois, on remarque qu'une suralimentation accélère les chutes de performance comparées à un fonctionnement induisant des déficits temporaires en air (courbe bleu).

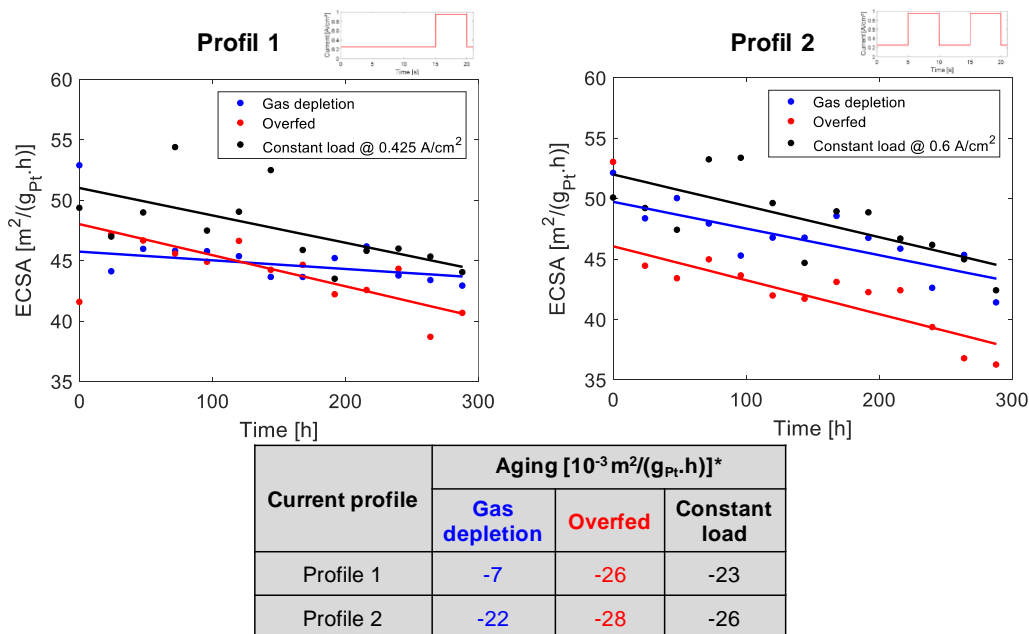
Une suralimentation génère une chute de performance 2,25 fois plus importante qu'un fonctionnement à courant constant à 0,6 A/cm² (- 55 $\mu\text{V/h}$ à courant constant contre - 124 $\mu\text{V/h}$ dans le cas 2). Lorsque la commande des débitmètres est synchronisée, le vieillissement est 1,4 fois plus important qu'à courant constant. Si les tensions mesurées lors des cyclages en courant sont au-dessus de la courbe des tensions mesurées à courant constant, les tendances des courbes indiquent que l'effet inverse se serait produit si nous avions prolongé les tests de vieillissement. Lorsqu'on double le nombre de cycles, on observe une baisse significative des performances de la pile : le vieillissement est deux fois plus important avec notre 1^{er} mode d'alimentation, et 2,4 fois plus important lorsque la pile est suralimentée. En effet, on passe de - 35 $\mu\text{V/h}$ à - 79 $\mu\text{V/h}$ lorsque on fonctionne en sous-alimentation et de - 52 $\mu\text{V/h}$ à - 124 $\mu\text{V/h}$ en suralimentation.

Cette fois-ci, avec le profil 2 le temps de vie de notre PAC est estimé à :

- 911 h lorsque la commande des débitmètres est synchronisée au profil de courant (déficit temporaire en O₂).
- 580 h si la PEMFC est suralimentée.
- 1309 h en fonctionnement à courant constant de 0,6 A/cm².

3.2.3. Évolution de l'ECSA

La Figure IV-14 montre l'évolution de l'ECSA pour les AME ayant subis les tests de vieillissement avec les 2 modes d'alimentation (commande des débitmètres synchronisée en bleu et pile suralimentée en rouge) avec 1 ou 2 échelon de 5 s par cycle de 20 s. La figure montre également l'évolution de l'ECSA pour une AME fonctionnant à un courant constant de 0,425 A/cm² ou 0,6 A/cm² (courbes noires). Le tableau en dessous du graphique regroupe les évaluations du vieillissement par interpolation linéaire de l'ECSA mesurée jour après jour.



* interpolation: d1-d12

Figure IV-14 : Évolution de l'ECSA durant les AST : Vieillissement à courant constant ou pour un cyclage avec les profils 1 et 2.

Malgré la forte disparité des valeurs, les évolutions de surfaces électrochimiques actives mesurées sont en accord avec les évolutions de tension précédemment présentées. En fonctionnant en anode bouchée, le cyclage en courant semble être bénéfique pour la durée de vie de notre PEMFC. Toutefois en fonction du nombre de sollicitation les performances peuvent chuter et provoquer le vieillissement prématuré de la cellule. Si le déficit temporaire en oxygène peut être bénéfique pour les performances de la pile, cela n'est pas le cas pour un manque d'hydrogène à l'anode.

Durant nos tests de vieillissement, nous n'avons pas observé de vieillissement de la membrane. En effet, nous n'avons pas remarqué d'augmentation significative de sa résistance haute fréquence et du courant de permeation. Compte tenu de ces informations et de l'évolution de l'ESCA, les dégradations des électrodes semblent être les principales causes de la chute des performances de notre PEMFC.

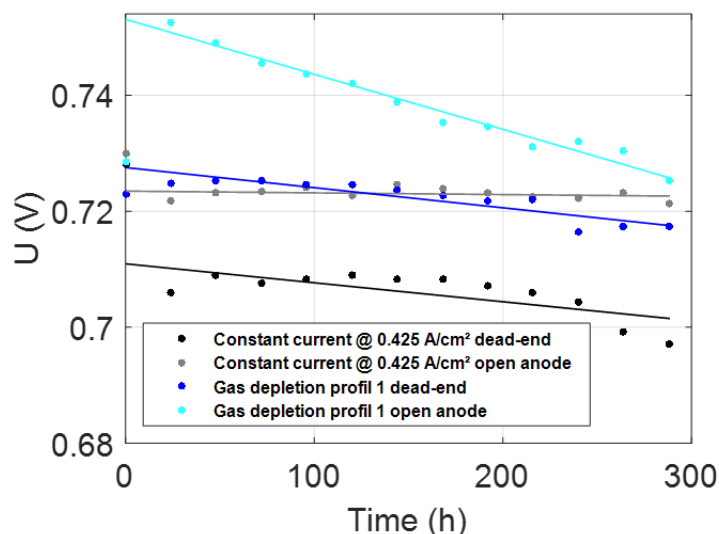
Pour ne pas trop charger ce mémoire et par souci de clarté, nous ne présenterons dorénavant plus que l'évolution des tensions moyennes mesurée à $0,5 \text{ A/cm}^2$. En effet, l'évolution de l'ESCA n'apporte qu'une confirmation de l'évolution des tensions.

3.3. Influence d'un déficit en hydrogène

Dans cette partie, nous allons combiner l'influence d'un déficit temporaire en air (à la cathode) et en hydrogène (à l'anode) sur les performances de notre PEMFC. Pour ceci, nous comparons les résultats obtenus en mode anode ouverte à ceux obtenus en mode bouchée.

3.3.1. Impact d'un déficit en hydrogène à l'anode lors d'un cyclage en courant

La Figure IV-15 montre l'évolution de la tension moyenne à une densité de courant de $0,5 \text{ A/cm}^2$ pour les AME ayant subi les tests de vieillissement lorsque la commande des débitmètres est synchronisée au profil de courant avec 1 échelon de 5 s par cycle de 20 s en mode anode ouverte (bleue claire) et fermée (bleue foncée). La figure montre également l'évolution de la tension pour une AME fonctionnant à un courant constant de $0,425 \text{ A/cm}^2$, en mode bouché (courbe noire) et en anode ouverte (courbe grise).



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]			
	Constant load dead-end	Constant load open anode	Gaz depletion dead-end	Gaz depletion open anode
0 – 12	-56	-12	-28	-61
1 – 12*	-33	-3	-35	-95
6 – 12	-81	-18	-52	-78

*on graph

Figure IV-15 : Étude de l'influence de l'alimentation en hydrogène à l'anode, lors d'un cyclage en courant, sur le vieillissement de la PEMFC par rapport à un fonctionnement à courant constant.

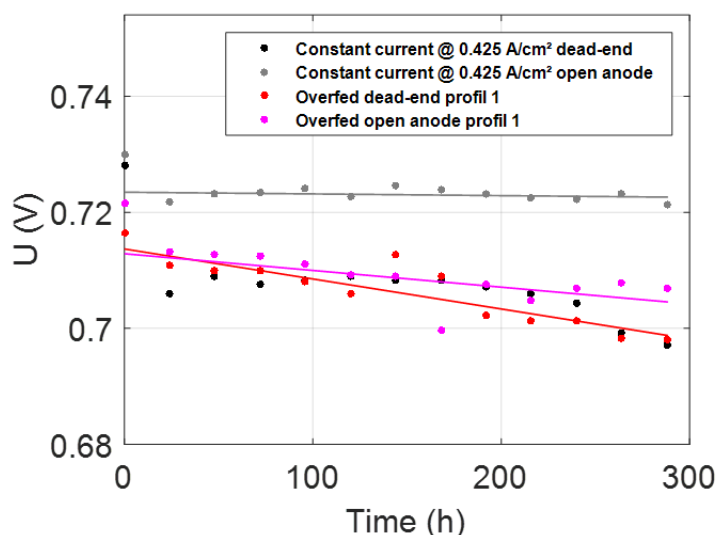
En fonctionnement à courant constant de $0,425 \text{ A/cm}^2$, la chute de performance est 11 fois plus importante en dead-end (courbe noire) qu'en open anode (courbe grise). Lorsque la sortie anodique est ouverte, on estime que le vieillissement est proche de $-3 \mu\text{V/h}$ contre $-33 \mu\text{V/h}$ lorsqu'elle est fermée. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'en mode anode bouchée, de l'eau peut s'accumuler à la sortie et bloquer les sites réactionnels. Enfin, l'hydratation de la membrane (alimenter en H_2 sec) peut également affecter les performances.

Quand on soumet nos AME à un vieillissement suivant le profil 1 en gas depletion, la baisse des performances est plus importante en open anode (courbe bleu ciel) qu'en dead-end (courbe noire) : le vieillissement est 2,7 fois plus important ($-35 \mu\text{V/h}$ en dead-end, courbe bleu foncé, contre $-95 \mu\text{V/h}$ en open anode, courbe bleu clair). Ces résultats prouvent qu'un déficit temporaire en hydrogène est néfaste pour la durabilité des AME. En effet, lorsqu'il vient à manquer de l'hydrogène à l'anode, le potentiel de l'électrode augmente et peut devenir supérieur à 1 V provoquant une accélération de la cinétique de corrosion du carbone.

Toutefois, il faut noter une augmentation importante des performances après le 1^{er} jour de vieillissement. La tension moyenne mesurée à $0,5 \text{ A/cm}^2$ au jour 1, de $0,75 \text{ V}$, est nettement supérieure aux valeurs mesurées après chaque conditionnement (tension moyenne de $0,72 \text{ V}$ à $0,5 \text{ A/cm}^2$). Nous ne savons pas comment l'expliquer mais le déficit en hydrogène pourrait améliorer le conditionnement des AME puisque nous avons trouvé les mêmes résultats lorsque nous avons reproduit ce test.

3.3.2. Impact des conditions d'alimentation à l'anode lors d'une suralimentation

La Figure IV-16 présente l'évolution de la tension moyenne à 0,5 A/cm² pour les AME ayant subis des tests de vieillissement suivant des procédures similaires aux cas présentés dans la partie précédente. Seules les conditions d'alimentation des AST changent : on retrouve les résultats correspondant à une suralimentation en anode bouchée (courbe rouge) et ouverte (courbe rose).



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V}/\text{h}$]			
	Constant load dead-end	Constant load open anode	Overfed dead-end	Overfed Open anode
0 – 12	-56	-12	-56	-41
1 – 12*	-33	-3	-52	-29
6 – 12	-81	-18	-98	14

*on graph

Figure IV-16 : Étude de l'influence des conditions d'alimentation à l'anode, lors d'un cyclage en courant, sur le vieillissement de la PEMFC, lorsqu'elle est suralimentée.

Quand on soumet nos AME à un vieillissement suivant le profil 1 en suralimentant notre pile, la baisse des performances est plus importante en dead-end (courbe rouge) qu'en open anode (courbe rose) : lorsque la PEMFC fonctionne avec la sortie anodique ouverte la chute des performances est 1,7 fois moins importante (- 52 $\mu\text{V}/\text{h}$ en dead-end, courbe rouge, contre - 29 $\mu\text{V}/\text{h}$ en open anode, courbe rose).

Nous pouvons conclure que lorsqu'il n'y pas de risque qu'un déficit en hydrogène soit généré, il est préférable de faire fonctionner la PEMFC en anode ouverte. Comme nous l'avons décrit dans la partie 2.1, la PEMFC est alimentée avec de l'hydrogène humide lors d'un fonctionnement avec la sortie anodique ouverte. Inversement, en dead-end on alimente la pile avec de l'hydrogène sec. Ces conditions de fonctionnement influent sur l'état de la membrane qui est mieux humidifiée en open anode. De plus, un noyage est potentiellement susceptible de se produire en sortie de l'anode entre 2 purges. Ceci peut expliquer qu'à courant constant (Figure IV-15 et Figure IV-16) et lorsque la pile est suralimentée durant les échelons de courant, le vieillissement est plus important en dead-end.

Inversement, il est préférable de faire fonctionner la PEMFC avec la sortie anodique fermée lorsqu'il y a un risque de déficit en hydrogène (Figure IV-15). En effet, un fonctionnement en dead-end permet une auto-adaptation du débit d'hydrogène lorsque le courant augmente

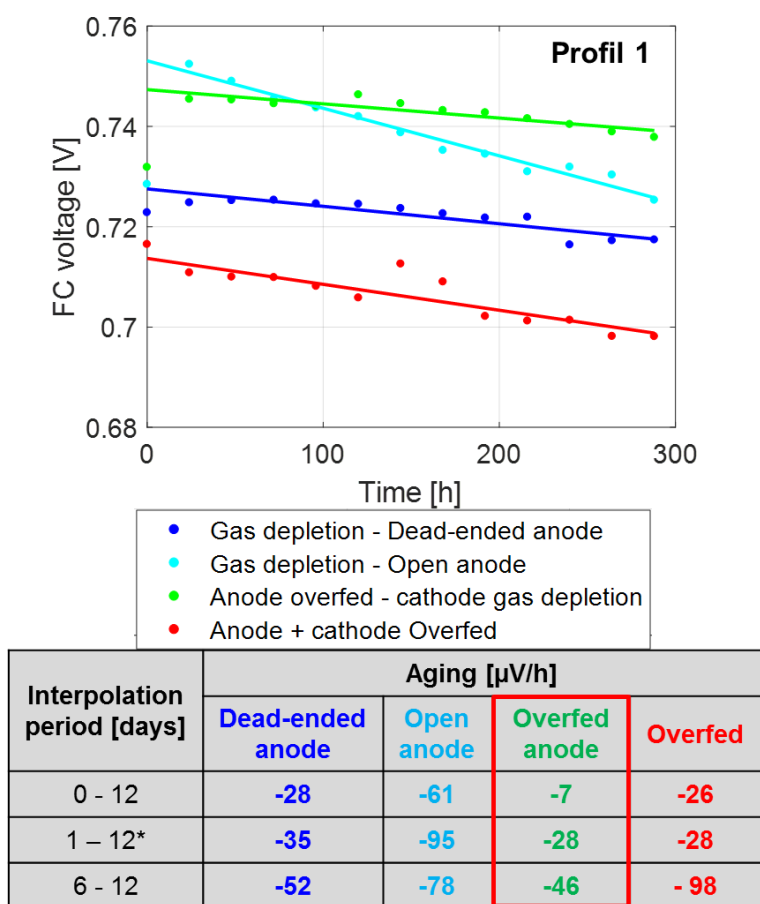
subitement, ce qui atténue les chutes de tension et préserve les électrodes plus longtemps puisque cela permet de prévenir un déficit en hydrogène, qui est plus nocif pour la pile qu'un déficit temporaire en O₂.

3.4. Cas idéal

À la suite des résultats obtenus et présentés précédemment, nous avons élaboré un cas dit idéal qui consiste à suralimenter l'anode en réactif, afin de prévenir tout éventuel déficit temporaire en hydrogène qui va fortement dégrader l'électrode, tout en synchronisant le contrôleur de débit de la cathode au profil de courant, dans le but de générer un déficit temporaire en oxygène afin de faire chuter le potentiel de l'électrode. Les expériences ont été menées avec les 2 profils de courant (1 échelon de 5 s - 0,25 à 0,95 A/cm² - toutes les 20 s et 2 échelons toutes les 20 s). Il faut toujours garder à l'esprit qu'un déficit en O₂ induit une chute de puissance qui pourrait être impensable en application réelle.

3.4.1. Profil de courant 1

La Figure IV-17 nous permet de comparer l'évolution des performances obtenues avec notre cas idéal (courbe verte) à celles obtenues avec certains des différents tests présentés précédemment (en respectant le même code couleur).



* on graph

Figure IV-17 : Étude de l'influence d'une suralimentation en hydrogène à l'anode combinée à des déficits temporaire en oxygène à la cathode lors d'un cyclage en courant.

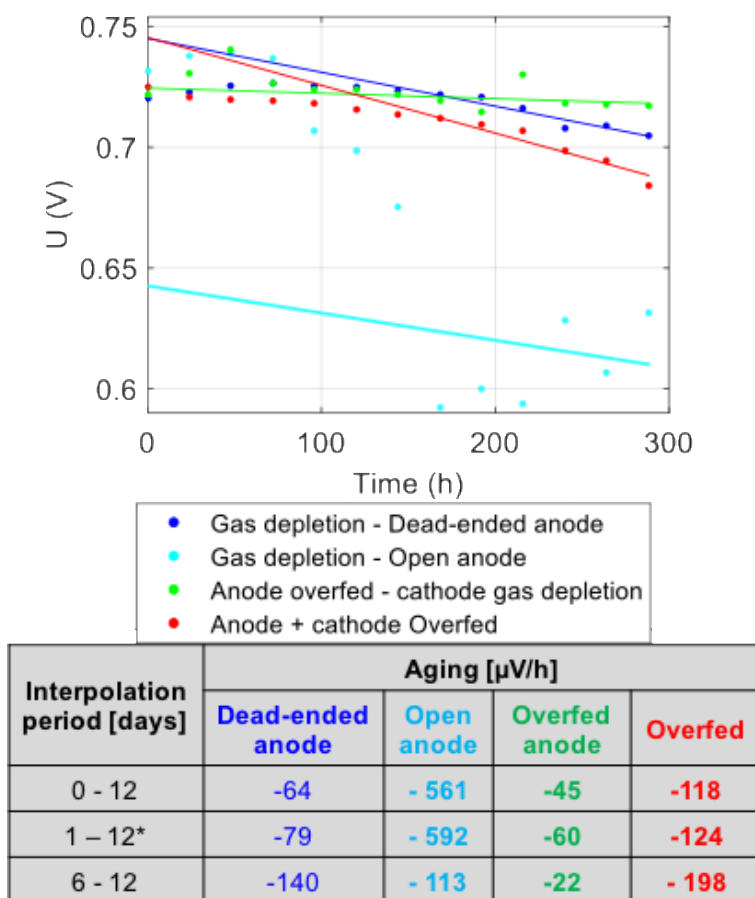
Comme on peut le voir graphiquement (courbe verte) et analytiquement via les taux de vieillissement de tensions données dans le tableau, les performances (en valeur absolue de

tension et en termes de vieillissement) sont meilleures avec le cas idéal, et ceci indépendamment de la période d'interpolation.

Les résultats semblent confirmer nos observations précédentes : suralimenter l'anode afin d'éviter un déficit en hydrogène, tout en maintenant un déficit temporaire en oxygène à la cathode permet d'améliorer les performances ainsi que la durabilité de la PEMFC.

3.4.2. Profil de courant 2

La Figure IV-18 reprend l'évolution de la tension moyenne à 0,5 A/cm² pour les AME ayant subies les mêmes tests de vieillissement de la partie 3.4.1, mais avec notre deuxième profil de courant.



* on graph

Figure IV-18 : Étude de l'influence du nombre de cycle avec notre cas idéal.

Dans la partie 3.2.2 de ce chapitre, nous avons observé une accélération du vieillissement lorsque nous doublons le nombre d'échelons, ce qu'on retrouve avec notre cas idéal. On peut voir graphiquement (courbe verte) et analytiquement (via les données numériques du tableau) que les performances sont encore une fois meilleures avec le cas idéal. Enfin, avec la configuration du cas idéal, lorsque nous doublons le nombre d'échelons la durabilité de la PEMFC est moins impactée que dans les autres configurations d'alimentation en réactif.

Les résultats en open anode gaz depletion (courbe bleu clair) illustrent très bien à quelle point le déficit en hydrogène est néfaste pour la durabilité de la PEMFC. En doublant le nombre d'échelons, les performances de la pile chutent significativement à partir du 4^{ème} jour. Nous

avons reproduit ce test et avons retrouvé des résultats très similaires : les courbes suivent la même tendance et les taux de vieillissement sont du même ordre de grandeur.

Ces résultats confirment qu'il est possible de limiter le vieillissement en modifiant les conditions d'alimentation de la PEMFC :

- Il est nécessaire de maintenir des conditions d'alimentation idéales à l'anode afin d'éviter tout déficit en hydrogène [277, 328, 330].
- Le déficit temporaire en oxygène semble bénéfique pour la durée de vie de l'AME [259, 279].

Pour comprendre pourquoi le déficit temporaire en oxygène est bénéfique pour la durée de vie de notre PEMFC, nous avons mesuré l'évolution des courants et potentiels locaux durant un échelon de courant.

3.5. Évolution des courants et potentiels locaux pendant un échelon de courant

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus à l'aide d'une cellule segmentée (Figure IV-19) composée d'une électrode de référence (notée RHE) le long de canaux où circule l'hydrogène (Figure IV-20).

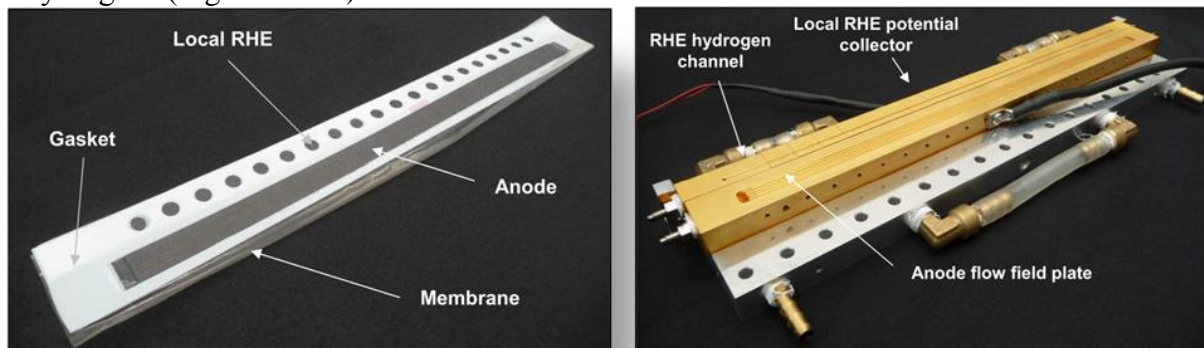


Figure IV-19 : Photos de la cellule segmentée

La cathode est composée de 20 segments isolés électriquement. Alimenté en hydrogène humide, le canal annexe de l'anode est également segmenté en 20 électrodes de référence. Ce dispositif nous permet de mesurer localement les densités de courant et les potentiels d'électrodes [4, 328, 330].

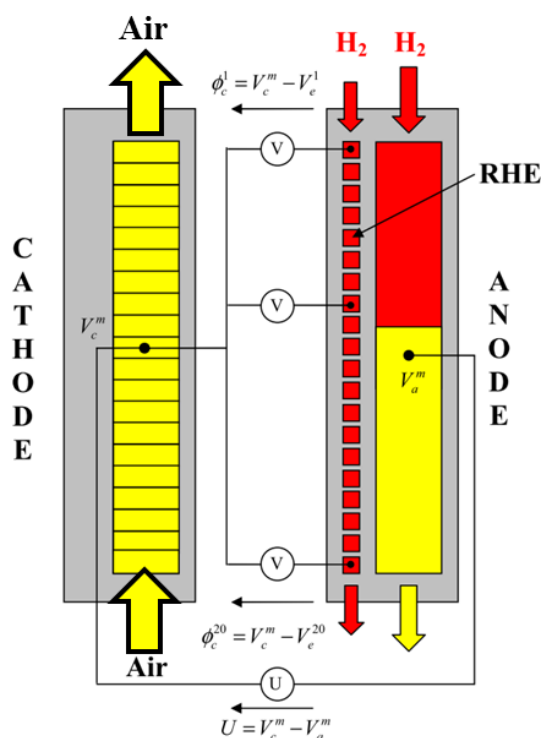


Figure IV-20 : Schéma simplifié de la cellule segmentée.

Les 1^{ers} segments correspondent à l'entrée d'air et à la sortie d'hydrogène. La pile est donc alimentée à contre-courant.

La Figure IV-21 présente l'évolution des courants locaux (notés I_{loc}), des potentiels cathodiques (notés Φ^C) et des potentiels anodiques (notés Φ^A) lorsque la PEMFC est suralimentée (graphiques de gauche) et lorsque la commande des débits est synchronisée avec le profil de courant (graphiques de droite). Ces résultats correspondent à un fonctionnement en

dead-end. On rappelle que dans cette configuration on s'attend à générer un déficit temporaire en oxygène lorsque la commande des débits est synchronisée avec celle du courant.

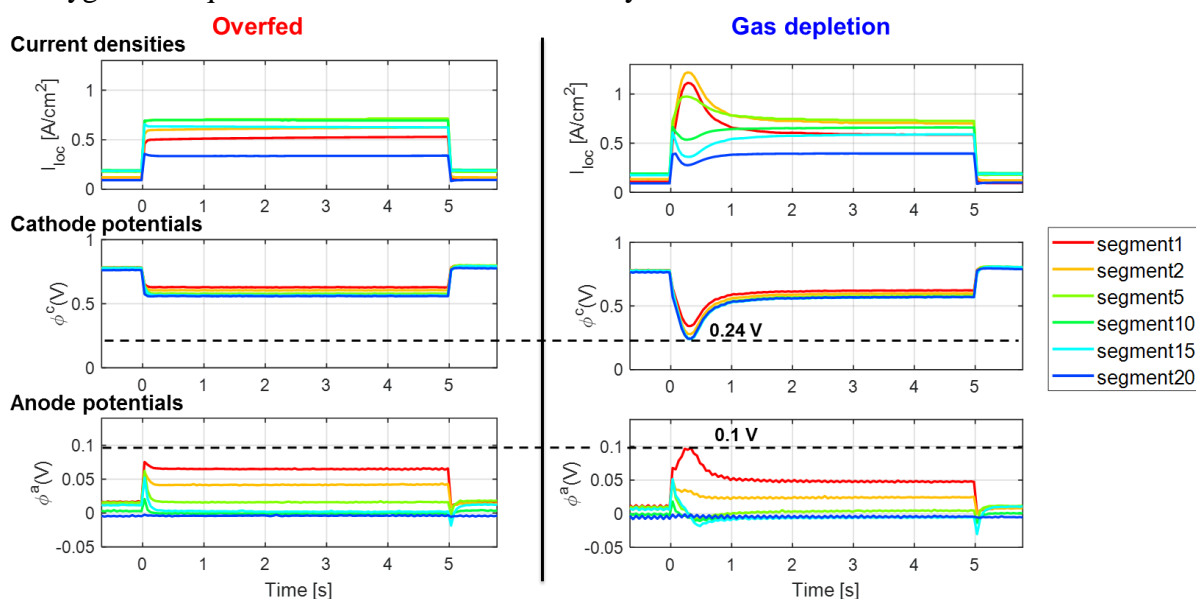


Figure IV-21 : Évolution des courants et potentiels locaux pendant un échelon de courant (de 0,25 A/cm² à 0,95 A/cm²) de 5s, lorsque la pile est suralimentée (graphiques de gauche) et lorsqu'on synchronise la commande des débits au profil de courant (graphiques de droite) en fonctionnement dead-end.

En étudiant les courants locaux, on observe une évolution plus homogène lorsque la pile est suralimentée que lorsque la commande des débits est synchronisée avec celle du courant. En effet, sans suralimentation, ce sont les 5 premiers segments (entrée air et sortie hydrogène) qui fournissent le courant demandé le temps que les contrôleurs de débits adaptent le flux d'oxygène.

Si l'on s'intéresse aux potentiels cathodiques, on peut voir sur la Figure IV-21 qu'ils restent plus homogènes et ne chutent pas en dessous de 0,5 V lorsque la PEMFC est suralimentée. En accord avec le profil des courants locaux, ils sont plus hétérogènes et peuvent atteindre 0,24 V si l'on synchronise la commande des débits au profil du courant. C'est cette chute des potentiels cathodiques qui, dans le cas d'un déficit temporaire en O₂, semble être bénéfique pour les performances de la PEMFC à long terme. En effet, faire chuter les potentiels permettrait de réduire les oxydes présents à la surface de l'électrode (notamment les oxydes de platine) [259, 279].

Enfin, si on analyse les potentiels anodiques, on remarque qu'ils augmentent lors de l'appel de courant dans les deux configurations d'alimentation. Ils ne dépassent pas 0,07 V en overfed et 0,1 V en gas depletion, ce qui est cohérent avec nos attentes. Dans les deux cas les potentiels anodiques restent relativement loin de potentiels où la cinétique de corrosion du carbone risque de s'accélérer ($\Phi^A > 1-1,2$ V).

4. Influence de l'hybridation sur la durabilité de la PEMFC

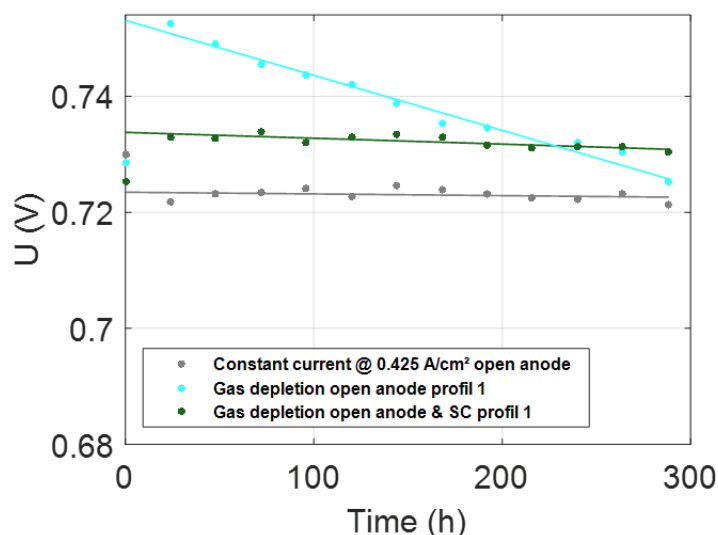
Afin d'étudier l'impact de l'hybridation direct d'une PEMFC avec une supercapacité en termes de durabilité, nous avons reproduit nos tests de vieillissement accélérés en hybridant notre PEMFC avec la supercapacité plane de 20 F conçu à l'IMN, appelé CB8, suivant les 2 profils de courant en créneaux (1 ou 2 échelon(s) de 5 s toutes les 20 s). Nous avons également étudié l'influence des conditions d'alimentation à l'anode en présence de la SC.

4.1. Performance de la PEMFC avec le 1er profil de courant

4.1.1. Fonctionnement hybridé en open-anode

(I) Impact de l'hybridation directe en gas depletion

La Figure IV-22 présente l'évolution de la tension moyenne à 0,5 A/cm² pour les AME ayant subi les tests de vieillissement en gaz depletion suivant le profil 1 avec (courbe verte) et sans hybridation (courbe bleue). Ces résultats sont comparés à un fonctionnant à un courant constant de 0,425 A/cm² en open anode (courbe grise).



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]		
	Constant load	Gaz depletion	Gaz depletion + SC
0 – 12	- 12	- 61	2
1 – 12*	- 3	- 95	- 10
6 – 12	- 18	- 78	- 19

*on graph

Figure IV-22 : Étude de l'influence de l'hybridation directe en open anode, lors d'un cyclage en courant, sur le vieillissement de la PEMFC par rapport à un fonctionnement à courant constant.

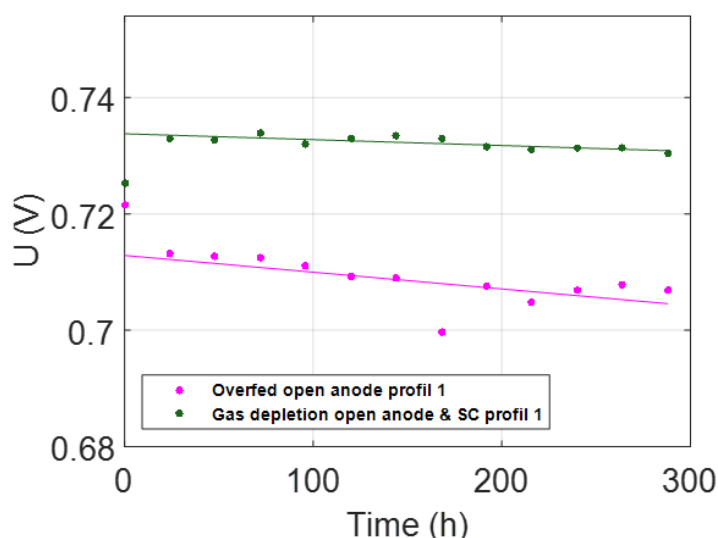
Pour les AME ayant subi les tests de vieillissement selon le profil 1, on remarque que l'hybridation, courbe verte, permet d'atténuer fortement la dégradation des performances par rapport au cas non hybridé, courbe bleue. En effet, lorsqu'on connecte la SC plane à la PEMFC, le vieillissement est de l'ordre de - 10 $\mu\text{V/h}$, alors que sans hybridation, la chute des performances est de l'ordre de - 95 $\mu\text{V/h}$.

Avec la présence de la SC, la chute des performances est 3 fois plus importante qu'à courant constant (- 3 $\mu\text{V/h}$ et - 10 $\mu\text{V/h}$ respectivement).

On remarque que la tension de la PEMFC est plus élevée lorsqu'on connecte la SC, de l'ordre de 15 mV par rapport au fonctionnement à courant continu après le 1^{er} jour de vieillissement. Ceci est possiblement dû au cycalge en courant qui rend active plus de site catalytique. Nous ne savons pas avec certitude expliquer ce phénomène qui est néanmoins répétable, nous supposons que ceci est peut-être la conséquence d'un conditionnement non-terminé. Des analyses de l'évolution des potentiels locaux sont prévues afin d'obtenir plus d'information.

(II) Comparaison d'un fonctionnement hybridé en gas depletion par rapport à un fonctionnement en suralimentation

La Figure IV-23 nous permet de comparer les résultats obtenus en hybridation présenté dans la partie précédente au cas suralimenté en open anode (courbe rose).



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]	
	Gaz depletion + SC	Overfed
0 – 12	2	-41
1 – 12*	-10	-29
6 – 12	-19	-11*

*on graph
*d7 neglected

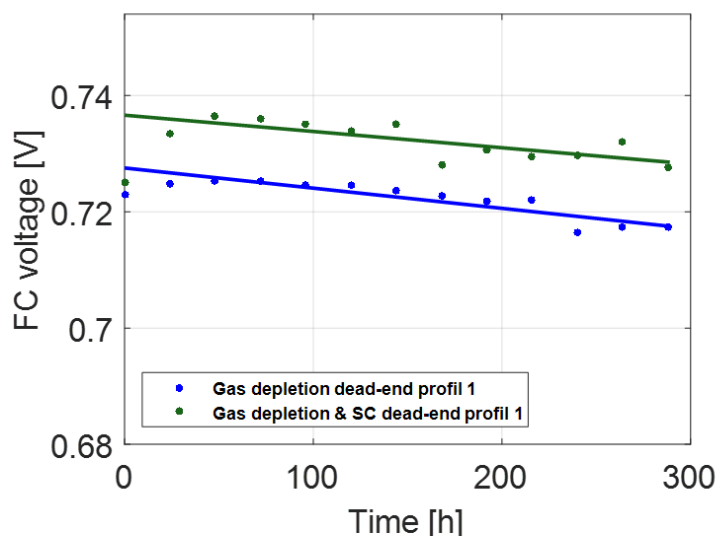
Figure IV-23 : Étude de l'influence de l'hybridation directe en open anode, lors d'un cyclage en courant, sur le vieillissement de la PEMFC par rapport à un fonctionnement suralimentée.

Lorsqu'on synchronise la commande des débits avec le profil de courant et qu'on hybride la PEMFC, la chute de performance est nettement moins importante qu'en suralimentation non hybridée. En effet, si on suralimente la pile, le vieillissement est de l'ordre de - 29 $\mu\text{V/h}$ contre - 10 $\mu\text{V/h}$ avec hybridation en gaz depletion.

Il semble donc préférable d'hybrider notre PEMFC avec une supercapacité plutôt que de la suralimenter, d'autant plus que cela nous permet de profiter de l'augmentation des performances moyennes observables après le 1^{er} jour de fonctionnement.

4.1.2. Fonctionnement hybridé en dead-end

Si l'hybridation directe de la PEMFC en open anode est bénéfique en termes de durabilité, c'est également le cas en dead-end. La Figure IV-24 permet de comparer l'évolution de la tension moyenne à 0,5 A/cm² pour les AME ayant subies des AST en gaz depletion, avec (courbe verte) et sans hybridation (courbe bleue), lorsque la sortie anodique est fermée.



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]	
	Gas depletion	Gas depletion + SC
0 - 12	- 28	- 12
1 - 12*	- 35	- 28
6 - 12	- 52	- 22

*on graph

Figure IV-24 : Étude de l'influence de l'hybridation directe sur le vieillissement de la PEMFC en présence d'un déficit temporaire en oxygène durant un cyclage.

Comme en fonctionnement anode ouverte, en dead-end, lorsqu'on hybride notre PEMFC, la chute des performances devient moins importante. Les douze premiers jours, sans hybridation, le vieillissement est de - 35 $\mu\text{V/h}$ en gaz depletion contre - 28 $\mu\text{V/h}$ avec la présence d'une SC. On remarque également qu'avec une hybridation directe, le vieillissement ne s'accélère pas les six derniers jours. On passe d'une chute des performances de - 28 $\mu\text{V/h}$ à - 22 $\mu\text{V/h}$ contre - 35 $\mu\text{V/h}$ à - 52 $\mu\text{V/h}$.

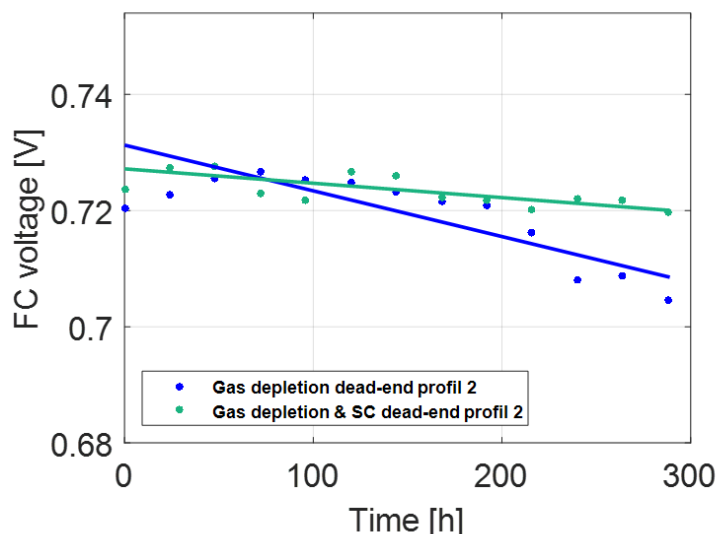
Comme le confirment ces derniers résultats, l'impact de l'hybridation directe lors de cyclage en courant est considérable en termes de durabilité. Nous allons voir dans la suite de ce chapitre que l'hybridation directe est autant efficace lorsqu'on double le nombre d'échelons.

4.2. Performance de la PEMFC hybridée avec le 2^{ème} profil de courant

Si l'hybridation directe permet d'améliorer la durabilité de notre PEMFC avec notre 1^{er} profil de courant, nous voulions savoir qu'elle serait l'influence du nombre d'échelons sur la durée de vie de la pile hybridée. Les expériences présentées précédemment ont donc été reproduites avec le 2^{ème} profil de courant.

4.2.1. Fonctionnement hybridé en dead-end

La Figure IV-25 présente l'évolution des performances de la PEMFC lors d'un cyclage en courant (2 échelons de de 5 s toute les 20 s) en gas depletion avec (courbe verte) et sans hybridation (courbe bleue), lorsque la sortie anodique est fermée.



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]	
	Gas depletion	Gas depletion + SC
0 - 12	- 64	- 20
1 - 12*	- 79	- 25
6 - 12	- 140	- 29

*on graph

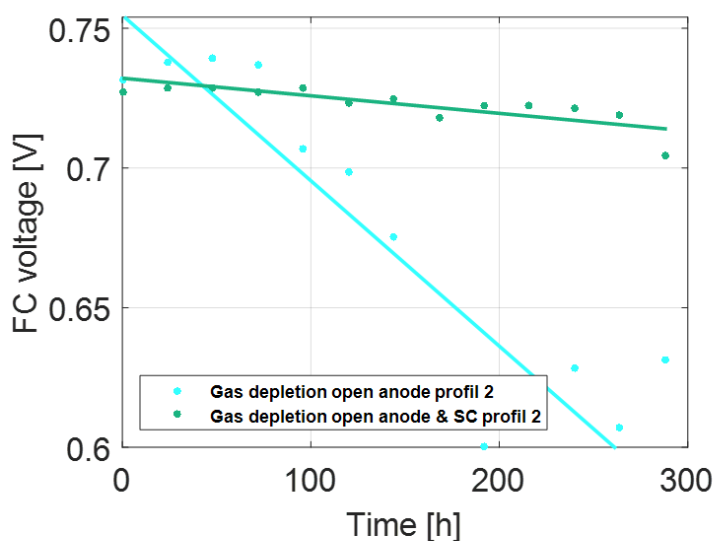
Figure IV-25 : Influence du nombre d'échelons sur le vieillissement de la PEMFC hybridée lorsque la sortie anodique est fermée.

Avec hybridation, le vieillissement est de l'ordre de $- 25 \mu\text{V/h}$ contre $-79 \mu\text{V/h}$ sans hybridation de la PEMFC.

Précédemment, dans la partie 3.2.2, nous avons remarqué une baisse significative des performances de la pile lorsqu'on doublait le nombre d'échelons, ce qui n'est pas le cas en mode anode bouchée lorsque la PEMFC est hybridée. En utilisant le profil 1, le vieillissement est de l'ordre de $- 28 \mu\text{V/h}$ et de $- 25 \mu\text{V/h}$ avec le profil 2.

4.2.2. Fonctionnement hybridé en open-anode

La Figure IV-26 permet de comparer les résultats obtenus en gaz depletion lorsque la sortie anodique est ouverte, avec (courbe verte) et sans hybridation (courbe bleue).



Interpolation period [days]	Aging [$\mu\text{V/h}$]	
	Gas depletion	Gas depletion + SC
0 - 12	-561	-56
1 - 12*	-592	-63
6 - 12	-113	-90

*on graph

Figure IV-26 : Influence du nombre d'échelons sur le vieillissement de la PEMFC hybridée lorsque la sortie anodique est ouverte.

Comme on peut le voir sur la Figure IV-26, doubler le nombre d'échelons fait drastiquement chuter les performances de la PEMFC. Malgré la non linéarité apparente de l'évolution de la tension (courbe bleue), on peut estimer le vieillissement de l'ordre de $-592 \mu\text{V/h}$. La présence de la supercapacité (courbe vert) permet d'améliorer considérablement les performances de la PEMFC puisqu'on évalue le taux de vieillissement à $-63 \mu\text{V/h}$.

En résumé, en plus d'améliorer les performances de la PEMFC sur le long terme, l'hybridation directe atténue considérablement la chute des performances observée lorsqu'on double le nombre de cycle, indépendamment du mode d'alimentation de l'anode.

4.3. Influence des conditions d'alimentations en hybridation

Dans la partie 3 de ce chapitre nous avons mis en évidence l'influence des conditions opératoires (commandes des flux de réactifs) sur la durabilité de notre PEMFC. Nous avons également vu précédemment que l'hybridation directe avec une SC plane de 20 F permet d'allonger la durée de vie de notre PEMFC. Cependant, lorsqu'on hybride notre cellule PEMFC, les résultats montrent des différences en fonction des conditions d'alimentation de l'anode et du profil de cyclage en courant imposé à la pile.

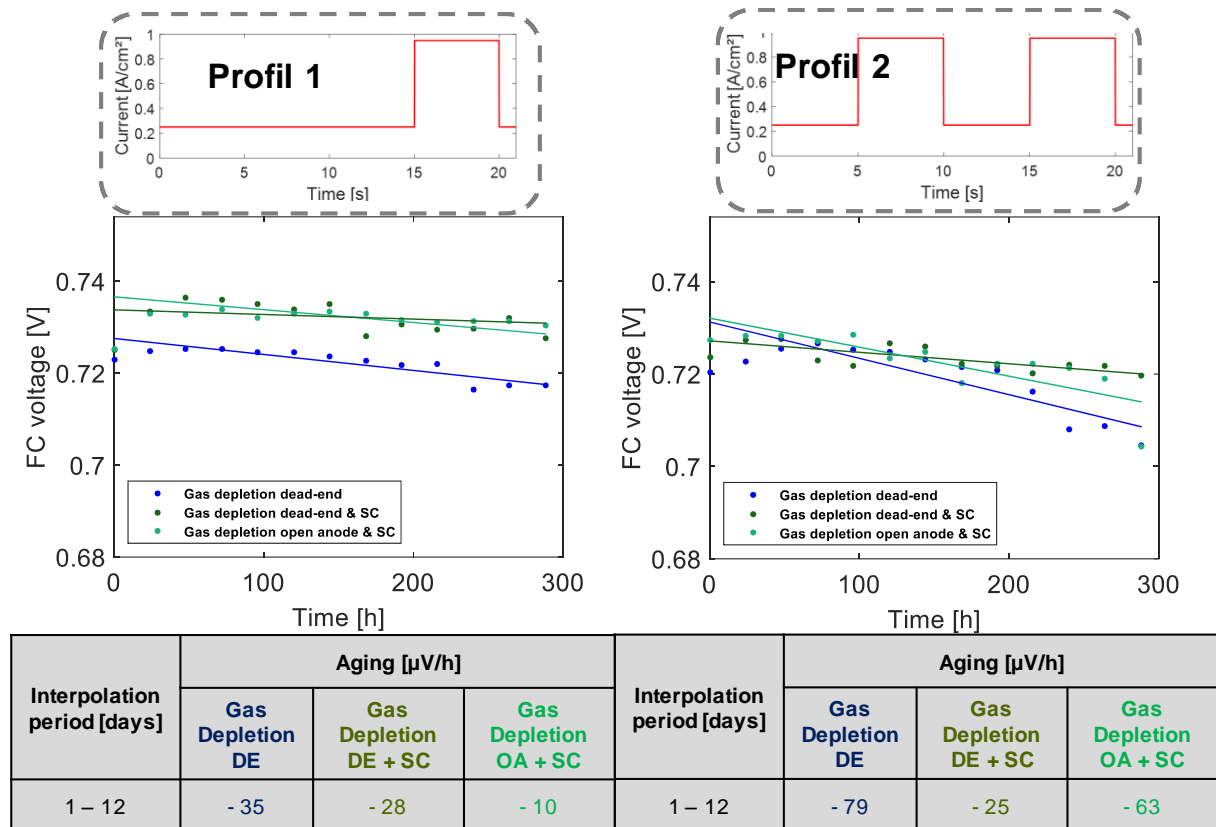


Figure IV-27 : Étude de l'influence des conditions d'alimentation sur le vieillissement de la PEMFC hybridée en fonction du nombre d'échelons auxquels elle est soumise.

La Figure IV-27 permet de comparer l'évolution de la tension moyenne à 0,5 A/cm² des tests de vieillissement en hybridation effectuée avec nos 2 profils de courant en open anode (courbes vert clair) et en dead-end (courbes vert foncé).

Lorsque la PEMFC hybridée est soumise à un profil de courant composé d'un échelon de 5 s toute les 20 s, la chute des performances est plus faible en open anode qu'en dead-end (- 10 $\mu\text{V/h}$ contre - 28 $\mu\text{V/h}$ respectivement).

Toutefois, si on double le nombre d'échelons, le vieillissement s'accélère si on fonctionne en open anode malgré la présence de la supercapacité : on passe d'un taux de vieillissement de - 10 $\mu\text{V/h}$ à - 63 $\mu\text{V/h}$. Cela n'est pas le cas lorsqu'on hybride la PEMFC en fonctionnement dead-end anode puisque le vieillissement est de l'ordre de - 25 $\mu\text{V/h}$ alors qu'il est de - 28 $\mu\text{V/h}$ avec le 1^{er} profil de courant.

En résumé, en hybridation directe et suivant le nombre de sollicitations auxquelles sera soumise la PEMFC le mode d'alimentation semble avoir un impact sur la durabilité de la pile.

Si on soumet notre PEMFC à un échelon de 5 s toute les 20 s, il est préférable de fonctionner avec la sortie anodique ouverte. Cela peut être intéressant pour les piles à combustible utilisant un système de recirculation de l'hydrogène. Si on double le nombre d'échelons de courant, il devient alors préférable de fonctionner avec la sortie anodique fermée avec une purge temporisée de 1 s toute les 60 s. Ainsi, nous pouvons nous abstenir d'une humidification de l'hydrogène et d'un contrôleur de débit, ce qui allège et simplifie le système.

Toutefois, malgré les disparités en termes de durabilité, il faut rappeler que l'hybridation directe permet malgré tout d'obtenir les meilleures performances en termes de durabilité de la PEMFC, comme on peut le voir sur la Figure IV-27 (courbes bleu).

5. Conclusion du chapitre

Les travaux présentés dans ce chapitre nous ont permis de mettre en avant l'impact de différentes conditions d'alimentation sur l'évolution des performances de la PEMFC en fonction du temps et de mettre en avant l'intérêt d'une hybridation directe en termes de durabilité.

Le profil de courant en créneaux semble approprié pour des tests de vieillissement accélérés mais avec des effets antagonistes. En effet, une sous-alimentation temporaire en air semble limiter le vieillissement alors que le fait de suralimenter en réactif augmenterait le vieillissement. Enfin, lorsqu'on double le nombre d'échelons, le vieillissement devient 2 à 3 fois plus important, quel que soit le mode d'alimentation.

Lorsqu'il y a un risque qu'un déficit en réactif se produise, il est préférable de faire fonctionner la PEMFC avec sa sortie anodique fermée. Le fonctionnement en dead-end permet une réadaptation naturelle et instantanée du débit d'hydrogène à l'anode, ce qui pallie le temps de réponse du contrôleur de débit lorsque le courant augmente subitement. Toutefois, un fonctionnement en dead-end peut être néfaste pour l'AME. L'accumulation d'eau peut empêcher l'hydrogène d'atteindre les sites réactionnels et générer localement un déficit en réactifs à l'anode. De plus, ce mode de fonctionnement peut également impacter l'hydratation de la membrane et donc faire chuter ses performances [328, 330].

Lorsqu'il n'y a pas de risque qu'un déficit en réactif se produise il est préférable de faire fonctionner la PEMFC en open anode. En effet, le vieillissement est plus important en dead-end lorsque la PEMFC fonctionne à courant constant et est suralimenté durant les échelons de courant.

Ainsi, il est possible d'influer sur le vieillissement de la PEMFC en interagissant sur son mode d'alimentation en 2 points :

- Suralimenter l'anode permet de prévenir une éventuelle apparition d'un déficit en hydrogène.
- Synchroniser la commande du débit en oxygène permet de faire chuter les potentiels cathodiques ce qui permettrait de réduire les oxydes présents à la surface de l'électrode.

Enfin, l'hybridation permet d'atténuer la chute des performances tout en profitant de l'élévation de la tension moyenne de la PEMFC apporté par le cyclage en courant après le conditionnement. Cela permet notamment de maintenir la PEMFC à une tension plus élevée qu'en fonctionnement à courant constant. Suivant le nombre de sollicitations auxquelles sera soumise la PEMFC, le mode d'alimentation semble avoir un impact sur le vieillissement de notre pile hybridée avec une supercapacité. S'il semble préférable de fonctionner en open anode lorsqu'on hybride la PAC avec le 1^{er} profil de courant, il vaut mieux fonctionner en dead-end si on double le nombre de sollicitations.



Conclusion générale

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons dominent le marché puisqu'elles conviennent à de nombreuses applications tout en profitant d'un contexte de transition énergétique qui vise à réduire la part des énergies fossiles. Toutefois, malgré un principe de fonctionnement assez simple, leur mise en œuvre est très complexe.

L'absence d'alternative aux matériaux actuellement employés pour la fabrication des PEMFC reste un frein à leur développement. De plus, ces derniers ont tendance à se dégrader, suivant des mécanismes de dégradation complexes, sous certaines conditions de fonctionnement.

En régime instationnaire, les fluctuations de puissance engendrent des variations de courants et de potentiels locaux au sein des piles à combustibles, ce qui dégrade ses composants accélérant ainsi leur vieillissement. Cet aspect constitue le principal frein au développement de ces systèmes dans l'automobile et les applications portables. Toutefois, l'association des piles à combustible de type PEM avec une source de stockage d'énergie secondaire contribuerait à pallier ces contraintes. Le concept de système hybride PEMFC-SC permet de répondre aux besoins des différents systèmes portables et des transports en matière de poids, d'autonomie, de temps de charge, de durée de vie et de puissance instantanée.

En effet, sur ce dernier point, nous avons vu que le système d'alimentation en gaz de la PEMFC impacte grandement sa dynamique lors d'une variation brusque du courant. La présence de SC permet de synchroniser la commande des débits au profil de courant, ce qui simplifie considérablement le système puisque nous évitons de le surdimensionner et/ou de le suralimenter. Enfin, en connectant directement les SC à la PEMFC, nous évitons l'emploi de composants électroniques additionnelles et réduisons la taille et les coûts du système. La conception en est d'autant plus simple qu'elle ne nécessite pas de mettre en place un système de régulation du report de puissance entre les deux sources.

Les conditions de fonctionnement en hybridation directe (tension de cellule inférieure à 1 V et température de fonctionnement inférieure à 80°C) permettent également l'utilisation de matériaux alternatif et non nocif pour l'environnement, tel qu'un électrolyte aqueux. Les différentes hybridations testées sur les profils créneaux, DGA et NEDC mettent en avant l'impact de la résistance série (R_1), sur les performances des SC. En effet, avec une résistance série plus faible, la CB8 permet d'obtenir de meilleurs résultats en hybridation directe qu'avec une SC de 20 F issue du commerce.

Enfin, les performances en dead-end sont meilleurs qu'en open anode. En effet, fonctionner avec la sortie anodique fermée permet une réadaptation naturelle et instantanée du débit d'hydrogène à l'anode, ce qui pallie le temps de réponse du contrôleur de débit lorsque le courant augmente subitement. En plus d'être pertinent d'un point de vue performance et système, le fonctionnement en dead-end permet de prévenir un déficit temporaire en hydrogène lorsque le courant augmente subitement.

Malgré des choix de conception pouvant impacter, les différentes expérimentations réalisées avec nos stacks nous ont permis de mettre en avant le comportement très hétérogène des cellules, phénomène déjà décrit dans la littérature pour des régimes stationnaires.

Les variations brusques du courant accentuent les conditions hétérogènes de fonctionnement en générant un déficit en réactif. La diffusion des gaz n'étant pas hétérogène dans l'assemblage, la dynamique des cellules varie d'une cellule à une autre ce qui affecte grandement les performances du stack.

Les résultats en hybridation nous ont permis de mettre en évidence l'intérêt d'hybrider directement chaque cellule d'un stack afin de faciliter leur conception pour des assemblages de plus grande taille. A l'échelle d'un grand stack, l'hybridation directe permettrait d'adapter la

SC en fonction des performances de la cellule, ce qui semble être une stratégie intéressante compte tenu des conditions de fonctionnement hétérogène le long de l'empilement. Avec une telle configuration, le stack est capable de répondre à des variations brusques et répétées du courant.

Enfin, si l'emploi de SC de l'ordre de 100 F est très efficace, nos supercapacités planes de 20 F suffisent amplement pour assurer le bon fonctionnement du stack. D'autant plus qu'elles permettent une légère chute du potentiel ce qui peut être bénéfique pour la durée de vie des PEMFC, comme nous l'avons vu dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Pour évaluer les atouts de l'hybridation directe en termes de durabilité, nous avons réalisé différents tests de vieillissement accélérés au moyen de profils de courant en créneaux. Si une sous-alimentation temporaire en air est susceptible de limiter le vieillissement, une suralimentation en réactif augmenterait le vieillissement. Enfin, lorsqu'on double le nombre de cycles, le vieillissement devient 2 à 3 fois plus important, quel que soit le mode d'alimentation. Il est préférable de faire fonctionner la PEMFC avec sa sortie anodique fermée lorsqu'il y a un risque qu'un déficit en réactif se produise. Toutefois, un fonctionnement en dead-end peut être néfaste pour l'AME : L'accumulation d'eau peut bloquer les sites réactionnels et une mauvaise hydratation de la membrane peut faire chuter les performances de la PEMFC. Inversement, il est préférable de fonctionner avec la sortie anodique ouverte lorsqu'il n'y a pas de risque qu'un déficit en réactif se produise. En effet, le vieillissement est plus important en dead-end lorsque la PEMFC fonctionne à courant constant et est suralimenté durant les échelons de courant.

Interagir sur le mode d'alimentation de la PEMFC permet ainsi d'influer sur son vieillissement suivant 2 points :

- Il faut suralimenter l'anode afin de prévenir une éventuelle apparition d'un déficit en hydrogène,
- Tout en synchronisant la commande du débit en oxygène afin de faire chuter les potentiels cathodiques ce qui permettrait de réduire les oxydes présents à la surface de l'électrode.

L'hybridation directe permet d'atténuer la chute des performances tout en profitant de l'élévation de la tension moyenne de la PEMFC apporté par le cyclage en courant après le conditionnement. Cela permet notamment de maintenir la PEMFC à une tension plus élevée qu'en fonctionnement à courant constant. Suivant le nombre de sollicitations auxquelles sera soumise la PEMFC, le mode d'alimentation semble avoir un impact sur le vieillissement de notre pile hybridée. S'il semble préférable de fonctionner en open anode lorsqu'on hybride la PAC avec le 1^{er} profil de courant, il vaut mieux fonctionner en dead-end si on double le nombre de sollicitation.

L'association des PEMFC et des SC à électrolyte aqueux par hybridation directe ouvre des possibilités intéressantes pour les systèmes hybrides en termes de performance, simplification des systèmes, de coût, de longévité et d'impact sur l'environnement. Les résultats obtenus permettent ainsi de dégager plusieurs perspectives :

- Poursuivre les campagnes de vieillissement en :
 - Testant l'influence de la capacité de la SC sur la durabilité de la PEMFC (avec la SC de 100 F).
 - Testant l'influence des temps de purges sur la durabilité de la PEMFC. Ce qui est pertinent puisque cela viendrait compléter les travaux très intéressants de

Sofyane Abbou, effectués au LEMTA, qui a effectué ces tests en fonctionnement à courant constant.

- Étudier les potentiels atouts de l'hybridation directe pour lutter contre la propagation d'un défaut dans un stack (sujet en lien avec les travaux actuellement en cours au LEMTA dans le cadre de la thèse de Milad Brahimi). Il serait, dans un premier temps, intéressant de reproduire certains de nos vieillissements avec le stack déjà conçu voir avec un plus grand.
- Approfondir nos travaux de vieillissement, avec et sans hybridation, à l'aide d'une cellule segmentée pour suivre localement le vieillissement des AME afin de mieux comprendre et identifier les mécanismes de dégradation. Cela aiderait à comprendre un peu mieux pourquoi le vieillissement peut-être plus important lorsqu'on suralimente la pile et identifier d'éventuelle accumulation d'eau. Il pourrait également être intéressant d'ajouter un système de détection de CO₂ à la cellule pour quantifier plus précisément le taux de corrosion des électrodes.
- Enfin, si l'hybridation directe SC-PEMFC permet d'atténuer les dégradations de l'AME durant les phases de démarrages, il serait intéressant de mettre cela en avant à travers une campagne de vieillissement. On pourra par la suite mettre en place des protocoles qui limitent son influence sur les phases d'arrêt.

Comme l'inspire la légende du colibri, j'espère que mes modestes travaux contribueront au développement des systèmes PEMFC pour permettre d'offrir des solutions fiables, écologiques et pérennes aux civilisations actuelles et futures.

Références

1. D.P. Wilkinson, J.S.-P., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*. 2003. 3: p. 611 - 626.
2. Zhan, Y., et al., *Current short circuit implementation for performance improvement and lifetime extension of proton exchange membrane fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2014. 270: p. 183-192.
3. Wolfgang R. R. Baumgartner, W.R.R.B., Eva Wallnöfer, Thomas Schaffner, Viktor Hacker, Volker Peinecke and Peter Prenninger, *Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC at fuel starvation*. *ECS Transactions*, 2006. 3: p. 811 -825.
4. Lamibrac, A., et al., *Local Degradations Resulting from Repeated Start-ups and Shut-downs in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)*. *Energy Procedia*, 2012. 29: p. 318-324.
5. Avasarala, B., R. Moore, and P. Haldar, *Surface oxidation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions*. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(16): p. 4765-4771.
6. Balmer, R.T., *Thermodynamics*. 1990: West Publishing Company.
7. COLELLA, R.O.H.S.-W.C.W.G., *Fuel Cell Fundamentals*. 2016(3rd).
8. Nernst, W., *Experimental and theoretical applications of thermodynamics to chemistry*. 1907, Yale University Press (New Haven).
9. Nernst, W., *Traité de chimie générale. Partie 1, Propriétés générales des corps, atome et molécule*. 1911, A. Hermann et Fils (Paris).
10. Nernst, W., *Traité de chimie générale. Partie 2, Transformations de la matière et de l'énergie*. 1912, A. Hermann et Fils (Paris).
11. Atkins, P. and J. de Paula, *Physical Chemistry for the Life Sciences*. 2011: W. H. Freeman.
12. Ramousse, J., et al., *Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2009. 192(2): p. 435-441.
13. Kirubakaran, A., S. Jain, and R.K. Nema, *A review on fuel cell technologies and power electronic interface*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. 13(9): p. 2430-2440.
14. Francia, C., et al., *Estimation of hydrogen crossover through Nafion (R) membranes in PEMFCs*. Vol. 196. 2011. 1833-1839.
15. Zhang, J., et al., *PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C*. Vol. 163. 2006. 532-537.
16. Lamibrac, A., *Étude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt*. 2013.
17. Sheng, W., H.A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, *Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(11): p. B1529-B1536.
18. Chen, S. and A. Kucernak, *Electrocatalysis under Conditions of High Mass Transport: Investigation of Hydrogen Oxidation on Single Submicron Pt Particles Supported on Carbon*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(37): p. 13984-13994.
19. Sharifi-Asl, S. and D.D. Macdonald, *Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction on Copper*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013. 160(6): p. H382-H391.
20. Gennero, M. and A. Chialvo, *The Resolution of the Volmer-Heyrovsky-Tafel Mechanism with a Normal Distribution of the Standard Gibbs Energy of Adsorption*. Vol. 5. 1994. 137-143.
21. Mello, R.M.Q. and E.A. Ticianelli, *Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes*. *Electrochimica Acta*, 1997. 42(6): p. 1031-1039.
22. Narayanamoorthy, B., K.K.R. Datta, and S. Balaji, *Kinetics and mechanism of electrochemical oxygen reduction using platinum/clay/Nafion catalyst layer for polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of colloid and interface science*, 2012. 387(1): p. 213-220.
23. Kinoshita, K. and S. *Electrochemical, Electrochemical oxygen technology*. 1992, New York: Wiley.
24. Paulus, U.A., et al., *Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106(16): p. 4181-4191.
25. Marković, N., et al., *Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review*. Vol. 1. 2001.

26. Mainka, J., *Impédance locale dans une pile à membrane H₂/air (PEMFC) : études théoriques et expérimentales*. 2011.
27. Gaumont, T., *Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations*. 2017.
28. Atkins, P.W., *Atkins' physical chemistry*, J. De Paula, Editor. 2006, Oxford University Press: Oxford ;.
29. Reitz, W., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, (Volume 2)* W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger (editors). *Materials and Manufacturing Processes*, 2007. 22(6): p. 789-789.
30. Neyerlin, K.C., et al., *Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. 153(10): p. A1955-A1963.
31. Smitha, B., S. Sridhar, and A.A. Khan, *Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review*. *Journal of Membrane Science*, 2005. 259(1): p. 10-26.
32. Choi, P., N.H. Jalani, and R. Datta, *Thermodynamics and Proton Transport in Nafion: I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(3): p. E84-E89.
33. Weber, A.Z. and J. Newman, *Transport in Polymer-Electrolyte Membranes: I. Physical Model*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(7): p. A1008-A1015.
34. Cui, S., et al., *A Molecular Dynamics Study of a Nafion Polyelectrolyte Membrane and the Aqueous Phase Structure for Proton Transport*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007. 111(9): p. 2208-2218.
35. Alberti, G., et al., *Effects of hydrothermal/thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation, counter-elastic force and tensile modulus of the matrix*. *Journal of power sources*, 2008. 178(2): p. 575-583.
36. LÜ, W., et al., *Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Humidifying Zone*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010. 18(5): p. 856-862.
37. Wang, E.-D., P.-F. Shi, and C.-Y. Du, *A novel self-humidifying membrane electrode assembly with water transfer region for proton exchange membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2008. 175(1): p. 183-188.
38. Shichun, M., et al., *A Self-Humidifying Composite Membrane with Self-Assembled Pt Nanoparticles for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. 153(10): p. A1868-A1872.
39. Watanabe, M., et al., *Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. 143(12): p. 3847-3852.
40. Kerres, J.A., *Development of ionomer membranes for fuel cells*. *Journal of Membrane Science*, 2001. 185(1): p. 3-27.
41. Peighambaroust, S.J., S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(17): p. 9349-9384.
42. Gubler, L. and G.G. Scherer, *Trends for fuel cell membrane development*. *Desalination*, 2010. 250(3): p. 1034-1037.
43. LaConti, A.B., M. Hamdan, and R.C. McDonald, *Mechanisms of membrane degradation, in Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
44. Wilkinson, D.P. and J. St-Pierre, *Durability, in Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
45. Healy, J., et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. *Fuel Cells*, 2005. 5(2): p. 302-308.
46. Büchi, F., M. Inaba, and T. Schmidt, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. 2009.
47. Curtin, D.E., et al., *Advanced materials for improved PEMFC performance and life*. *Journal of Power Sources*, 2004. 131(1): p. 41-48.
48. Panchenko, A., et al., *In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004. 6(11): p. 2891-2894.
49. Atrazhev, V., et al., *Aspects of PEMFC degradation. Vol. 1*. 2006. 239-246.

50. Ohma, A., et al., *Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test. Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(8): p. B757-B760.
51. Choi, B., et al., *The Effect of Cathode Structures on Nafion Membrane Durability. Journal of The Electrochemical Society*, 2014. 161(12): p. F1154-F1162.
52. Sompalli, B., et al., *Membrane Degradation at Catalyst Layer Edges in PEMFC MEAs. Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(12): p. B1349-B1357.
53. Bi, W., G.E. Gray, and T.F. Fuller, *PEM Fuel Cell Pt/C Dissolution and Deposition in Nafion Electrolyte. Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007. 10(5): p. B101-B104.
54. Li, H., C. Song, and J. Zhang, *Catalyst Contamination in PEM fuel cells*. 2008.
55. Chye Yeo, S. and A. J. Eisenberg, *Physical Properties and Supermolecular Structure of Perfluorinated Ion-Containing Polymers. Vol. 21*. 1977. 875-898.
56. Voltarelli, F.R., et al., *Effect of chemical degradation followed by toothbrushing on the surface roughness of restorative composites. Journal of Applied Oral Science*, 2010. 18(6): p. 585-590.
57. Beuscher, U., S. J. C. Cleghorn, and W. B. Johnson, *Challenges for PEM fuel cell membranes. Vol. 29*. 2005. 1103-1112.
58. Bruijn, F., V.A. Dam, and G. Janssen, *Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. Vol. 8*. 2008. 3-22.
59. Zhang, H. and P.K. Shen, *Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. Chemical Reviews*, 2012. 112(5): p. 2780-2832.
60. Bose, S., et al., *Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. Progress in Polymer Science*, 2011. 36(6): p. 813-843.
61. Wu, J., et al., *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. Journal of Power Sources*, 2008. 184(1): p. 104-119.
62. Campagna, S., *Energy Production and Storage. Inorganic Chemistry Strategies for a Warming World. Herausgegeben von Robert H. Crabtree. Vol. 123*. 2011.
63. Huang, T.-H., et al., *Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine. International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(18): p. 13872-13879.
64. Therdthianwong, A., P. Ekdharmasuit, and S. Therdthianwong, *Fabrication and Performance of Membrane Electrode Assembly Prepared by a Catalyst-Coated Membrane Method: Effect of Solvents Used in a Catalyst Ink Mixture. Vol. 24*. 2010.
65. Frey, T. and M. Linardi, *Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. Electrochimica Acta*, 2004. 50(1): p. 99-105.
66. Vion-Dury, B., *Vion-dury, PEMFC electrocatalyst aging mechanisms. 2011, Université de Grenoble*.
67. Gallagher, K.G., R.M. Darling, and T.F. Fuller, *Carbon-support corrosion mechanisms and models, in Handbook of Fuel Cells. 2010, John Wiley & Sons, Ltd*.
68. Barbir, F., *CHAPTER 3 - Fuel Cell Electrochemistry, in PEM Fuel Cells. 2005, Academic Press: Burlington. p. 33-72*.
69. Liu, Z.Y., et al., *Transmission Electron Microscopy Observation of Corrosion Behaviors of Platinized Carbon Blacks under Thermal and Electrochemical Conditions. Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(6): p. B906-B913.
70. Mayrhofer, K.J.J., et al., *Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale. Electrochemistry Communications*, 2008. 10(8): p. 1144-1147.
71. O'Hayre, R., D.M. Barnett, and F.B. Prinz, *The Triple Phase Boundary: A Mathematical Model and Experimental Investigations for Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(2): p. A439-A444.
72. O'Hayre, R. and F.B. Prinz, *The Air/Platinum/Nafion Triple-Phase Boundary: Characteristics, Scaling, and Implications for Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society*, 2004. 151(5): p. A756-A762.
73. Brackbill, J.U., D.B. Kothe, and C. Zemach, *A continuum method for modeling surface tension. Journal of Computational Physics*, 1992. 100(2): p. 335-354.
74. Honji, A., et al., *Agglomeration of Platinum Particles Supported on Carbon in Phosphoric Acid. Journal of The Electrochemical Society*, 1988. 135(2): p. 355-359.

75. Ferreira, P.J., et al., *Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(11): p. A2256-A2271.
76. Xie, J., et al., *Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(5): p. A1011-A1020.
77. Dubau, L., et al., *A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies*. Vol. 3. 2014.
78. Péron, J., et al., *The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential*. *Journal of Power Sources*, 2008. 185(2): p. 1209-1217.
79. Zhang, J., et al., *Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(10): p. B1006-B1011.
80. Maass, S., et al., *Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes*. *Journal of Power Sources*, 2008. 176(2): p. 444-451.
81. Dubau, L., et al., *Carbon corrosion induced by membrane failure: The weak link of PEMFC long-term performance*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(36): p. 21902-21914.
82. Durst, J., et al., *Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 138-139(Supplement C): p. 416-426.
83. Zhang, X., et al., *Deposition of platinum–ruthenium nano-particles on multi-walled carbon nano-tubes studied by gamma-irradiation*. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010. 79(10): p. 1058-1062.
84. Matsumoto, T., et al., *Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells*. *Catalysis Today*, 2004. 90(3): p. 277-281.
85. Matsumori, H., et al., *Preparation of carbon nanotube-supported Pt catalysts covered with silica layers; application to cathode catalysts for PEFC*. *Applied Catalysis A: General*, 2010. 373(1): p. 176-185.
86. Chen, G., et al., *EIS Studies of Porous Oxygen Electrodes with Discrete Particles: I. Impedance of Oxide Catalyst Supports*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(9): p. E423-E428.
87. Ioroi, T., et al., *Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells*. *Electrochemistry Communications*, 2005. 7(2): p. 183-188.
88. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, *Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts*. *Solid State Ionics*, 2009. 180(9): p. 746-763.
89. Shanahan, P.V., et al., *Graphitic mesoporous carbon as a durable fuel cell catalyst support*. *Journal of Power Sources*, 2008. 185(1): p. 423-427.
90. Wang, B., *Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction*. *Journal of Power Sources*, 2005. 152(Supplement C): p. 1-15.
91. Shao, Y., G. Yin, and Y. Gao, *Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2007. 171(2): p. 558-566.
92. Colón-Mercado, H.R. and B.N. Popov, *Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2006. 155(2): p. 253-263.
93. Dubau, L., et al., *Heterogeneities of Ageing in a PEMFC Stack: Links Between Membrane Pinholes, Carbon Corrosion and End-of-Life*. *Meeting Abstracts*, 2015. MA2015-01(26): p. 1541.
94. Oedegaard, A., et al., *Influence of diffusion layer properties on low temperature DMFC*. *Journal of Power Sources*, 2004. 127(1): p. 187-196.
95. Williams, M.V., et al., *Characterization of Gas Diffusion Layers for PEMFC*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. 151(8): p. A1173-A1180.
96. Lin, G. and T.V. Nguyen, *Effect of Thickness and Hydrophobic Polymer Content of the Gas Diffusion Layer on Electrode Flooding Level in a PEMFC*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(10): p. A1942-A1948.

97. Antolini, E., R. Passos, and E. Ticianelli, *Effects of the cathode gas diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cells*. Vol. 109. 2002. 477-482.
98. Wood, D., *Durability aspects of gas-diffusion and microporous layers*. 2009. 159-195.
99. Antunes, R.A., et al., *Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance*. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(6): p. 2945-2961.
100. Dweiri, R. and J. Sahari, *Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)*. *Journal of Power Sources*, 2007. 171(2): p. 424-432.
101. Yang, T. and P. Shi, *Study on the mesocarbon microbeads/polyphenylene sulfide composite bipolar plates applied for proton exchange membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2008. 175(1): p. 390-396.
102. Li, X. and I. Sabir, *Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005. 30(4): p. 359-371.
103. Reum, M., *Sub-millimeter resolved measurement of current density and membrane resistance in polymer electrolyte fuel cells (PEFC)*. 2008, ETH.
104. Schneider, I.A., et al., *A Segmented Microstructured Flow Field Approach for Submillimeter Resolved Local Current Measurement in Channel and Land Areas of a PEFC*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(3): p. B338-B341.
105. Faur Ghenciu, A., *Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002. 6(5): p. 389-399.
106. Mehta, V. and J.S. Cooper, *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. *Journal of Power Sources*, 2003. 114(1): p. 32-53.
107. Bazylak, A., *Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(9): p. 3845-3857.
108. Pharoah, J.G. and O.S. Burheim, *On the temperature distribution in polymer electrolyte fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(16): p. 5235-5245.
109. Urbani, F., et al., *Effect of operative conditions on a PEFC stack performance*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(12): p. 3137-3141.
110. Chu, D. and R. Jiang, *Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell*. *Journal of Power Sources*, 1999. 80(1): p. 226-234.
111. Dhathathreyan, K.S., et al., *Development of polymer electrolyte membrane fuel cell stack*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999. 24(11): p. 1107-1115.
112. Zhu, W.H., et al., *Uniformity analysis at MEA and stack Levels for a Nexa PEM fuel cell system*. *Journal of Power Sources*, 2004. 128(2): p. 231-238.
113. Yuan, X., et al., *AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack: Part II: Individual cell impedance*. *Journal of Power Sources*, 2006. 161(2): p. 929-937.
114. Adzakpa, K.P., et al., *Transient air cooling thermal modeling of a PEM fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2008. 179(1): p. 164-176.
115. Rodatz, P., et al., *Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions*. *Journal of Power Sources*, 2004. 128(2): p. 208-217.
116. Bonnet, C., et al., *Design of an 80kWe PEM fuel cell system: Scale up effect investigation*. *Journal of Power Sources*, 2008. 182(2): p. 441-448.
117. Bonville, L.J., et al., *Development and demonstration of a higher temperature PEM fuel cell stack*. *Journal of Power Sources*, 2005. 144(1): p. 107-112.
118. Weng, F.-B., et al., *Design, fabrication and performance analysis of a 200W PEM fuel cell short stack*. *Journal of Power Sources*, 2007. 171(1): p. 179-185.
119. Giddey, S., F.T. Ciacchi, and S.P.S. Badwal, *Design, assembly and operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks to 1 kWe capacity*. *Journal of Power Sources*, 2004. 125(2): p. 155-165.
120. Tori, C., et al., *Advances in the development of a hydrogen/oxygen PEM fuel cell stack*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(13): p. 3588-3591.
121. Fronk, M.H., et al., *PEM Fuel Cell System Solutions for Transportation*. 2000, SAE International.

122. Freeman, N.A., S. Masse, and R.B. Gopal, *Système et procédé permettant de mesurer la tension et la résistance à haute fréquence d'une cellule électrochimique*. 2003, Google Patents.
123. Coenen, P., *Système et procédé de mesure de la tension de pile à combustible*. 2007, Google Patents.
124. Moçotéguy, P., et al., *Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H₃PO₄/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications*. *Fuel Cells*, 2010. 10(2): p. 299-311.
125. Okano, J., Y. Matsushita, and K. Okajima, *Evaluation of PEFC Stack Performance and Effects of Cooling Failure*. *ECS Transactions*, 2009. 16(24): p. 141-150.
126. Lee, H.I., et al., *Development of 1 kW class polymer electrolyte membrane fuel cell power generation system*. *Journal of Power Sources*, 2002. 107(1): p. 110-119.
127. Pei, P., et al., *Analysis on the PEM fuel cells after accelerated life experiment*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(7): p. 3147-3151.
128. Eckl, R., et al., *Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack*. *Journal of Power Sources*, 2004. 138(1): p. 137-144.
129. Jang, J.-H., et al., *Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2008. 180(1): p. 476-483.
130. Park, Y.H. and J.A. Caton, *Development of a PEM stack and performance analysis including the effects of water content in the membrane and cooling method*. *Journal of Power Sources*, 2008. 179(2): p. 584-591.
131. Mennola, T., et al., *Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack*. *Journal of Power Sources*, 2002. 112(1): p. 261-272.
132. Wang, C., et al., *Development and performance of 5kw proton exchange membrane fuel cell stationary power system*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005. 30(9): p. 1031-1034.
133. Tian, G., et al., *Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks*. *Journal of Power Sources*, 2008. 182(2): p. 449-461.
134. Tian, G., et al., *Identification of failed cells inside PEMFC stacks in two cases: Anode/cathode crossover and anode/cooling compartment leak*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(7): p. 2772-2776.
135. Hu, M., et al., *A 10kW class PEM fuel cell stack based on the catalyst-coated membrane (CCM) method*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. 31(8): p. 1010-1018.
136. Ahn, S.Y., et al., *Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack*. *Journal of Power Sources*, 2002. 106(1): p. 295-303.
137. Choi, K.-S., et al., *Effects of ambient temperature and relative humidity on the performance of Nexa fuel cell*. *Energy Conversion and Management*, 2008. 49(12): p. 3505-3511.
138. Chu, D. and R. Jiang, *Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks: Part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack*. *Journal of Power Sources*, 1999. 83(1): p. 128-133.
139. Yuan, X., et al., *AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack: Part I: Stack impedance*. *Journal of Power Sources*, 2006. 161(2): p. 920-928.
140. Pérez-Page, M. and V. Pérez-Herranz, *Effect of the Operation and Humidification Temperatures on the Performance of a PEM Fuel Cell Stack*. *ECS Transactions*, 2009. 25(1): p. 733-745.
141. Lee, S.-Y., et al., *Development of a 600 W Proton Exchange Membrane Fuel Cell Power System for the Hazardous Mission Robot*. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2010. 7(3): p. 031006-031006-7.
142. Yan, Q., H. Toghiani, and H. Causey, *Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes*. *Journal of Power Sources*, 2006. 161(1): p. 492-502.
143. Isono, T., et al., *Development of a high-performance PEFC module operated by reformed gas*. *Journal of Power Sources*, 2000. 86(1): p. 269-273.
144. Li, J., K. Wang, and Y. Yang, *Membrane Durability and Degradation under Dry Fuel Cell Operation Conditions*. *ECS Transactions*, 2009. 25(1): p. 385-394.
145. Jung, G.-B., et al., *Experimental evaluation of an ambient forced-feed air-supply PEM fuel cell*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(12): p. 2980-2985.

146. Chen, J. and B. Zhou, *Diagnosis of PEM fuel cell stack dynamic behaviors. Journal of Power Sources*, 2008. 177(1): p. 83-95.
147. Okedi, T.I., et al., *Development of a polymer electrolyte fuel cell dead-ended anode purge strategy for use with a nitrogen-containing hydrogen gas supply. International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42(19): p. 13850-13859.
148. Chiem, B.H., P. Beattie, and K. Colbow, *The Development And Demonstration Of Technology On The Path To Commercially Viable PEM Fuel Cell Stacks. ECS Transactions*, 2008. 16(2): p. 1927-1935.
149. Ferraro, M., et al., *Demonstration and development of a polymer electrolyte fuel cell system for residential use. Journal of Power Sources*, 2009. 193(1): p. 342-348.
150. Knights, S.D., et al., *Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. Journal of Power Sources*, 2004. 127(1): p. 127-134.
151. Lee, G.-y., et al., *Development of cost innovative BPs for a PEMFC stack for a 1kW-class residential power generator (RPG) system. International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(23): p. 13131-13136.
152. Lehman, P., et al., *FUEL CELL/PHOTOVOLTAIC INTEGRATED POWER SYSTEM FOR A REMOTE TELECOMMUNICATIONS REPEATER. 2002.*
153. Bruni, G., et al., *Fuel cell based power systems to supply power to Telecom Stations. International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(36): p. 21767-21777.
154. Lu, L., et al., *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*, 2007. 164(1): p. 306-314.
155. Moçotéguy, P., et al., *Long Term Testing in Continuous Mode of HT-PEMFC Based H3PO4/PBI Celtec-P MEAs for μ -CHP Applications. Fuel Cells*, 2009. 9(4): p. 325-348.
156. Scholta, J., et al., *Development and performance of a 10kW PEMFC stack. Journal of Power Sources*, 2004. 127(1): p. 206-212.
157. St-Pierre, J., et al., *Relationships between Water Management, Contamination and Lifetime Degradation in PEFC. Vol. 3. 2000. 99-106.*
158. St-Pierre, J. and N. Jia, *Successful Demonstration of Ballard PEMFCS for Space Shuttle Applications. Vol. 5. 2002. 263-271.*
159. Wahdame, B., et al., *Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile. International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(17): p. 4523-4536.
160. Wu, J., et al., *Proton exchange membrane fuel cell degradation under close to open-circuit conditions: Part I: In situ diagnosis. Journal of Power Sources*, 2010. 195(4): p. 1171-1176.
161. Yuan, X.-Z., et al., *Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion® membranes of different thicknesses: Part I. In situ diagnosis. Journal of Power Sources*, 2010. 195(22): p. 7594-7599.
162. Wahdame, B., et al., *Analysis of a PEMFC durability test under low humidity conditions and stack behaviour modelling using experimental design techniques. Journal of Power Sources*, 2008. 182(2): p. 429-440.
163. Chatillon, Y., C. Bonnet, and F. Lapique, *Heterogeneous Aging Within PEMFC Stacks. Fuel Cells*, 2014. 14(4): p. 581-589.
164. Luo, Z., et al., *Degradation behavior of membrane–electrode-assembly materials in 10-cell PEMFC stack. International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. 31(13): p. 1831-1837.
165. Zhang, S., et al., *Effects of Freeze/Thaw Cycles and Gas Purging Method on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells1 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20206030) and Ministry of Science and Technology 863 Hi-Technology Research and Development Program of China (2005 AA501660). Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006. 14(6): p. 802-805.
166. Philipps, S.P. and C. Ziegler, *Computationally efficient modeling of the dynamic behavior of a portable PEM fuel cell stack. Journal of Power Sources*, 2008. 180(1): p. 309-321.
167. Corbo, P., F. Migliardini, and O. Veneri, *Experimental analysis of a 20kWe PEM fuel cell system in dynamic conditions representative of automotive applications. Energy Conversion and Management*, 2008. 49(10): p. 2688-2697.

168. Schmittinger, W. and A. Vahidi, A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008. 180(1): p. 1-14.
169. Borup, R., et al., Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews*, 2007. 107(10): p. 3904-3951.
170. Motupally, S. and C.A. Reiser, Method for minimizing membrane electrode degradation in a fuel cell power plant. 2008, Google Patents.
171. Inaba, M., Durability of Electrocatalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ECS Transactions*, 2009. 25(1): p. 573-581.
172. D. Carter, M.R., J. Wing, *The fuel cell industry review 2012*. *Fuel Cell Today*, 2012.
173. Viessmann residential CHP fuel cell system launches in Europe. *Fuel Cells Bulletin*, 2014. 2014(4): p. 5.
174. Briguglio, N., et al., Evaluation of a low temperature fuel cell system for residential CHP. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(13): p. 8023-8029.
175. Gigliucci, G., et al., Demonstration of a residential CHP system based on PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004. 131(1): p. 62-68.
176. Kazemipoor, P., V. Dorer, and A. Weber, Modelling and evaluation of building integrated SOFC systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(20): p. 13241-13249.
177. Burer, M., et al., Multi-criteria optimization of a district cogeneration plant integrating a solid oxide fuel cell–gas turbine combined cycle, heat pumps and chillers. *Energy*, 2003. 28(6): p. 497-518.
178. Margalef, P. and S. Samuelsen, Integration of a molten carbonate fuel cell with a direct exhaust absorption chiller. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(17): p. 5674-5685.
179. Bauen, A., D. Hart, and A. Chase, Fuel cells for distributed generation in developing countries—an analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003. 28(7): p. 695-701.
180. E4tech, *The Fuel Cell Industry Review*. 2016.
181. Varkaraki, E., N. Lymberopoulos, and A. Zachariou, Hydrogen based emergency back-up system for telecommunication applications. *Journal of Power Sources*, 2003. 118(1): p. 14-22.
182. Khan, M.J. and M.T. Iqbal, Pre-feasibility study of stand-alone hybrid energy systems for applications in Newfoundland. *Renewable Energy*, 2005. 30(6): p. 835-854.
183. Wallmark, C. and P. Alvfors, Technical design and economic evaluation of a stand-alone PEFC system for buildings in Sweden. *Journal of Power Sources*, 2003. 118(1): p. 358-366.
184. Zoulias, E.I. and N. Lymberopoulos, Techno-economic analysis of the integration of hydrogen energy technologies in renewable energy-based stand-alone power systems. *Renewable Energy*, 2007. 32(4): p. 680-696.
185. Liming, H., Financing rural renewable energy: A comparison between China and India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. 13(5): p. 1096-1103.
186. Abdullah, M.O., et al., Review and comparison study of hybrid diesel/solar/hydro/fuel cell energy schemes for a rural ICT Telecenter. *Energy*, 2010. 35(2): p. 639-646.
187. myFC, JAQ Hybrid. Site myFC.
188. Cowey, K., et al., Portable and military fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004. 8(5): p. 367-371.
189. Patil, A.S., et al., Portable fuel cell systems for America's army: technology transition to the field. *Journal of Power Sources*, 2004. 136(2): p. 220-225.
190. Horizon Fuel Cell Technologies.
191. Heliocentris.
192. Wang, Y., et al., A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 2011. 88(4): p. 981-1007.
193. Institute, B.T., 2012 Fuel cell technologies market report. 2012.
194. Plunkett, J.W., *Plunkett's automobile industry almanac 2011*. Plunkett Research, Houston, TX 2010.
195. <https://www.banquemonde.org/fr/topic/transport/overview>.
196. Wipke K, S.S., Kurtz J, Ramsden T., *Controlled hydrogen fleet and infrastructure analysis*. National Renewable Energy Laboratory.
197. BMW, Véhicule électrique BMWi3.

198. Renault, *Véhicule électrique Renault Zoé*.
199. Maroselli, Y., *Toyota mirai : j'ai conduit la voiture du futur. Le Point*, 2014.
200. *combustible*, T.M.-p.à., 2018.
201. University, M.
202. Agnolucci, P., *Prospects of fuel cell auxiliary power units in the civil markets. International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(17): p. 4306-4318.
203. R.H. Henne, K.A.F., *Applications: transportation: auxiliary power units: fuel cells. J. Garche (Ed.), Encyclopedia of electrochemical power sources, Elsevier, Amsterdam*, 2009.
204. M., K., *Auxiliary power units: what, why, how, when. EU/US Symposium. Brussels*, 2001.
205. Agency, I.E., *Hydrogen Production & Distribution*.
206. Wietschel, M.B.a.M., *The future of hydrogen- opportunities and challenges. Journal of Hydrogen Energy*, 2009: p. 615 – 627.
207. Balat, M., *Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(15): p. 4013-4029.
208. Mazloomi, K. and C. Gomes, *Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. 16(5): p. 3024-3033.
209. Astbury, G.R., *A review of the properties and hazards of some alternative fuels. Process Safety and Environmental Protection*, 2008. 86(6): p. 397-414.
210. Farida, D.-L. and M. Pierre, *Combustible hydrogène Utilisation. Techniques de l'ingénieur Chimie verte et nouvelle gestion de l'énergie*, 2013. base documentaire : TIB494DUO(ref. article : be8566).
211. Züttel, A., et al., *Hydrogen Storage, in Hydrogen as a Future Energy Carrier. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 165-263*.
212. Sakintuna, B., F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(9): p. 1121-1140.
213. Xiao, X., et al., *Reversible hydrogen storage properties and favorable co-doping mechanism of the metallic Ti and Zr co-doped sodium aluminum hydride. International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(1): p. 64-73.
214. Fakioglu, E., Y. Yürüm, and T. Nejat Veziroğlu, *A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. International Journal of Hydrogen Energy*, 2004. 29(13): p. 1371-1376.
215. Zhu, Y., et al., *Structural and electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-based alloys. Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509(17): p. 5309-5314.
216. Biniwale, R.B., et al., *Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(1): p. 360-365.
217. Machhammer, O. and P. Zehner, *Target-Costing Stromspeicher. Vol. 90. 2017*.
218. Ehteshami, S.M.M. and S.H. Chan, *The role of hydrogen and fuel cells to store renewable energy in the future energy network – potentials and challenges. Energy Policy*, 2014. 73: p. 103-109.
219. Garland, N.L., D.C. Papageorgopoulos, and J.M. Stanford, *Hydrogen and Fuel Cell Technology: Progress, Challenges, and Future Directions. Energy Procedia*, 2012. 28: p. 2-11.
220. A., T., et al., *Thermal Effect on Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Fuel Cells*, 2012. 12(2): p. 212-224.
221. Adria Wilson, J.M.a.D. and Papageorgopoulos, *Fuel Cell System Cost - 2016. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record*, 2016.
222. Li, Q., et al., *Development of energy management system based on a power sharing strategy for a fuel cell-battery-supercapacitor hybrid tramway. Journal of Power Sources*, 2015. 279: p. 267-280.
223. Li, Q. and W. Chen, *Design of Energy Management System of a PEMFC–Battery–Supercapacitor Hybrid Tramway, in Urban Transport Systems, H. Yaghoubi, Editor. 2017, InTech: Rijeka. p. Ch. 02*.
224. Erdinc, O., et al., *Modeling and analysis of an FC/UC hybrid vehicular power system using a wavelet-fuzzy logic based load sharing and control algorithm. International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(12): p. 5223-5233.

225. Erdinc, O., B. Vural, and M. Uzunoglu, A wavelet-fuzzy logic based energy management strategy for a fuel cell/battery/ultra-capacitor hybrid vehicular power system. *Journal of Power Sources*, 2009. 194(1): p. 369-380.
226. Vural, B., et al., Fuel cell and ultra-capacitor hybridization: A prototype test bench based analysis of different energy management strategies for vehicular applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(20): p. 11161-11171.
227. Belhachemi, F., *Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance*. 2001. p. 1 vol. (148 p.).
228. Merlet, C., *Modeling ion adsorption in carbon nanopores*. 2013, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
229. Lai, J.S., S. Levy, and M.F. Rose, High energy density double-layer capacitors for energy storage applications. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 1992. 7(4): p. 14-19.
230. FAUVARQUE, J.F., *Présentation générale des supercondensateurs à double couche électrochimique*. *Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris*, 1998.
231. X. ANDRIEU, L.M., B. PICHON, *Etude comparative d'électrodes de carbone pour supercapacités à électrolyte organique*. *Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris*, 1998.
232. Rizoug, N., *Electric and energetic modelisation of supercapacitors and caracterisation methods : application of the cycling of supercapacitors module low voltage and hight power*. 2006, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I.
233. GOFF, P.L.
234. Burke, A.F. and T.C. Murphy, *Material Characteristics and the Performance of Electrochemical Capacitors for Electric/Hybrid Vehicle Applications*. *MRS Proceedings*, 2011. 393: p. 375.
235. Chen, T. and L. Dai, *Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors*. *Materials Today*, 2013. 16(7): p. 272-280.
236. Wang, P., et al., *Ruthenium oxide-based nanocomposites with high specific surface area and improved capacitance as a supercapacitor*. *RSC Advances*, 2014. 4(81): p. 42839-42845.
237. Roth, S., et al., *Electronic properties of conjugated polymers: proceedings of an international winter school, Kirchberg, Tirol, March 14-21, 1987*. *Springer series in solid-state sciences ;76*. 1987, Berlin ; New York: Springer-Verlag. XIII, 442 p.
238. Zubieta, L. and R. Bonert, *Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications*. *Industry Applications, IEEE Transactions on*, 2000. 36(1): p. 199-205.
239. ESPINOSA, M., *Couplage d'une monocellule de pile à combustible du type PEM avec des supercapacités pour étudier les gains en termes de rendement et de durée de vie*. 2015. 1: p. 1-56.
240. Diab, Y., *Étude et modélisation des supercondensateurs : applications aux systèmes de puissance*. 2009. p. 1 vol. (235 p.).
241. Pell, W.G. and B.E. Conway, *Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. 500(1): p. 121-133.
242. de Levie, R. and A. Vogt, *On the electrochemical response of rough electrodes: Part II. The transient response in the presence of slow faradaic processes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1990. 281(1): p. 23-28.
243. Capponi, F.G., P. Santoro, and E. Crescenzi. *HBCS Converter: A Bidirectional DC/DC Converter for Optimal Power Flow Regulation in Supercapacitor Applications*. in *2007 IEEE Industry Applications Annual Meeting*. 2007.
244. Cacciato, M., et al. *A critical evaluation and design of bi-directional DC/DC converters for super-capacitors interfacing in fuel cell applications*. in *Conference Record of the 2004 IEEE Industry Applications Conference*, 2004. 39th IAS Annual Meeting. 2004.
245. Jiang, Z., et al., *Design and experimental tests of control strategies for active hybrid fuel cell/battery power sources*. *Journal of Power Sources*, 2004. 130(1): p. 163-171.
246. Jin, K., et al., *A Hybrid Fuel Cell Power System*. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2009. 56(4): p. 1212-1222.

247. Hajizadeh, A. and M.A. Golkar, *Intelligent power management strategy of hybrid distributed generation system. International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2007. 29(10): p. 783-795.
248. Moreno, J., M.E. Ortuzar, and J.W. Dixon, *Energy-management system for a hybrid electric vehicle, using ultracapacitors and neural networks. IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2006. 53(2): p. 614-623.
249. Ortuzar, M., J. Moreno, and J. Dixon, *Ultracapacitor-Based Auxiliary Energy System for an Electric Vehicle: Implementation and Evaluation. IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2007. 54(4): p. 2147-2156.
250. Marie-Francoise, J.N., et al., *42V Power Net with supercapacitor and battery for automotive applications. Journal of Power Sources*, 2005. 143(1): p. 275-283.
251. Thounthong, P., S. Rael, and B. Davat, *Control Strategy of Fuel Cell and Supercapacitors Association for a Distributed Generation System. IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2007. 54(6): p. 3225-3233.
252. Tao, H., J.L. Duarte, and M.A.M. Hendrix, *Line-Interactive UPS Using a Fuel Cell as the Primary Source. IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2008. 55(8): p. 3012-3021.
253. Ramos-Paja, C.A., et al., *Minimum Fuel Consumption Strategy for PEM Fuel Cells. IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2009. 56(3): p. 685-696.
254. Azib, T., et al. *Sliding mode control and simulation of a hybrid Fuel-Cell Ultracapacitor power system. in 2010 IEEE International Symposium on Industrial Electronics. 2010.*
255. Becherif, M., M.Y. Ayad, and A. Miraoui. *Modeling and Passivity-Based Control of Hybrid Sources: Fuel Cell and Supercapacitors. in Conference Record of the 2006 IEEE Industry Applications Conference Forty-First IAS Annual Meeting. 2006.*
256. Payman, A., S. Pierfederici, and F. Meibody-Tabar. *Implementation of a Flatness Based Control for a Fuel Cell-Ultracapacitor Hybrid System. in 2007 IEEE Power Electronics Specialists Conference. 2007.*
257. Morin, B., *Hybridization of a fuel cell with ultracapacitors: towards a passive and direct solution. 2013, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT.*
258. Dongale, T.D., et al., *Development of nano fiber MnO₂ thin film electrode and cyclic voltammetry behavior modeling using artificial neural network for supercapacitor application. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. 36: p. 43-48.*
259. Jerkiewicz, G., et al., *Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄: Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. Electrochimica Acta, 2004. 49(9): p. 1451-1459.*
260. Alsabet, M., M. Grden, and G. Jerkiewicz, *Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. 589(1): p. 120-127.*
261. Linse, N., *Start/stop phenomena in polymer electrolyte fuel cells. 2012, ETH.*
262. Wu, J., et al., *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(6): p. 1735-1746.*
263. Pozio, A., et al., *Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. Journal of Power Sources, 2002. 105(1): p. 13-19.*
264. Mayrhofer, K.J.J., et al., *The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(30): p. 14433-14440.*
265. Gasteiger, H.A., et al., *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. 56(1): p. 9-35.*
266. Wikander, K., et al., *On the influence of Pt particle size on the PEMFC cathode performance. Electrochimica Acta, 2007. 52(24): p. 6848-6855.*
267. Antoine, O., Y. Bultel, and R. Durand, *Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. 499(1): p. 85-94.*

268. Guo, Q., et al., Study of Ionic Conductivity Profiles of the Air Cathode of a PEMFC by AC Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(11): p. A1440-A1449.
269. Fouquet, N., et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 2006. 159(2): p. 905-913.
270. Le Canut, J.-M., R.M. Abouatallah, and D.A. Harrington, Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. 153(5): p. A857-A864.
271. Reid, O.R., F.S. Saleh, and E.B. Easton, Determining electrochemically active surface area in PEM fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability. *Electrochimica Acta*, 2013. 114: p. 278-284.
272. Zhiani, M. and S. Majidi, Effect of MEA conditioning on PEMFC performance and EIS response under steady state condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(23): p. 9819-9825.
273. Silva, V.B. and A. Rouboa, Hydrogen-fed PEMFC: Overvoltage analysis during an activation procedure. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012. 671: p. 58-66.
274. Yuan, X.-Z., et al., Accelerated conditioning for a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2012. 205: p. 340-344.
275. GALLAY, H.G.R., Applications des supercondensateurs. *Pôle sciences de l'ingénieur et métiers du livre*, 2008.
276. Jean-Claude, L., Supercondensateurs. *Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie*, 2001. base documentaire : TIB243DUO(ref. article : d3334).
277. Enz, S., et al., Investigation of degradation effects in polymer electrolyte fuel cells under automotive-related operating conditions. *Journal of Power Sources*, 2015. 274(Supplement C): p. 521-535.
278. Kim, S., S. Shimpalee, and J.W. Van Zee, The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change. *Journal of Power Sources*, 2004. 135(1): p. 110-121.
279. Casalongue, H.S., et al., Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode. *Nature Communications*, 2013. 4: p. 2817.
280. MARANZANA, G.D., Sophie; DILLET, Jérôme; THOMAS, Anthony; LOTTIN, Olivier; FR, PILE A COMBUSTIBLE AMELIOREE, U.D.L.-C.N.D.L.R. Scientifique, Editor. 2014.
281. Thomas, A., Transfert d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes. 2012.
282. Salva, J.A., et al., Experimental validation of the polarization curve and the temperature distribution in a PEMFC stack using a one dimensional analytical model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(45): p. 20615-20632.
283. Gao, F., et al., Cell layer level generalized dynamic modeling of a PEMFC stack using VHDL-AMS language. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(13): p. 5498-5521.
284. Ball, S.C., et al., PtCo, a Durable Catalyst for Automotive PEMFC? *ECS Transactions*, 2007. 11(1): p. 1267-1278.
285. E4tech, The Fuel Cell Industry Review. <http://www.fuelcellindustryreview.com/archive/TheFuelCellIndustryReview2015.pdf>, 2015.
286. Houchins, C., et al., U.S. DOE Progress Towards Developing Low-Cost, High Performance, Durable Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications. *Membranes*, 2012. 2(4): p. 855.
287. Yan, Q., et al., Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components. *Journal of Power Sources*, 2006. 160(2): p. 1242-1250.
288. R. Borup, M.I., J. Davey, D. Wood, F. Garzon, J. Tafoya, J. Xie, S. Pacheco, Fuel Cell-Performance and Durability (FC-PAD) Consortium Overview, DOE Hydrogen Program. 2016.
289. Bruijn, d.F.D., V. Dam, and G. Janssen, Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 2008. 8(1): p. 3 - null.
290. Lin, R., et al., Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(5): p. 2369-2376.

291. Jeon, Y., et al., Accelerated life-time test protocols for polymer electrolyte membrane fuel cells operated at high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(7): p. 3057-3067.
292. Liu, D. and S. Case, Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *Journal of Power Sources*, 2006. 162(1): p. 521-531.
293. Zhang, S., et al., A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(1): p. 388-404.
294. Watanabe, M., et al., Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 1994. 141(10): p. 2659-2668.
295. Garland, N., T. Benjamin, and J. Kopasz, DOE Fuel Cell Program: Durability Technical Targets and Testing Protocols. *ECS Transactions*, 2007. 11(1): p. 923-931.
296. Crum, M. and W. Liu, Effective Testing Matrix for Studying Membrane Durability in PEM Fuel Cells: Part 2. Mechanical Durability and Combined Mechanical and Chemical Durability. *ECS Transactions*, 2006. 3(1): p. 541-550.
297. Jeon, Y., et al., Accelerated Life-time Tests including Different Load Cycling Protocols for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 2014. 148: p. 15-25.
298. Zhang, Y., et al., Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test. *Journal of Power Sources*, 2015. 273: p. 62-69.
299. Seo, D., et al., Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(2): p. 1828-1836.
300. X. Wang, D.M., R. Kumar, Annual Progress Report, U.S. Department of Energy DOE Hydrogen Program, 2006: p. 920.
301. Knights, S., 4th Annual Inter. Fuel Cell Testing Workshop, Vancouver, BC, Canada. 2007: p. 12-13.
302. Borup, R.L., et al., PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, 2006. 163(1): p. 76-81.
303. Shao, Y., et al., Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. 153(6): p. A1093-A1097.
304. Dam, V.A.T. and F.A. de Bruijn, The Stability of PEMFC Electrodes: Platinum Dissolution vs Potential and Temperature Investigated by Quartz Crystal Microbalance. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(5): p. B494-B499.
305. J. Frisk, W.B., M. Hicks, M. Kurkowski, R. Atanasoski, A. Schmoeckel, 2004 Fuel Cell Seminar, San Antonio, 2004.
306. Kim, S., B.K. Ahn, and M.M. Mench, Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects. *Journal of Power Sources*, 2008. 179(1): p. 140-146.
307. Mukundan, R., et al., Freeze/Thaw Effects in PEM Fuel Cells. *ECS Transactions*, 2006. 1(8): p. 403-413.
308. J. Martin, J.W., H. Wang, Ballard, NRC IFCI joint research project on gas diffusion layer accelerated stress testing. IFCI technical report, January 2007.
309. J. Martin, J.W., H. Wang, Ballard, NRC IFCI joint research project on gas diffusion layer accelerated stress testing. IFCI technical report, June 2007.
310. J. Martin, J.W., H. Wang, Ballard NRC IFCI joint research project on gas diffusion layer accelerated stress testing. October 2007.
311. Hossein Mohammadian, S., D. Ait-Kadi, and F. Routhier, Quantitative accelerated degradation testing: Practical approaches. Vol. 95. 2010. 149-159.
312. DOE, Cell Component Accelerated Stress Test Protocols for PEM Fuel Cells.
313. Bae, S.J., et al., Lifetime prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell via an accelerated startup–shutdown cycle test. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(12): p. 9775-9781.

314. Bae, S.J., et al., Lifetime prediction through accelerated degradation testing of membrane electrode assemblies in direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(17): p. 9166-9176.
315. Vengatesan, S., et al., Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(11): p. 5045-5052.
316. Panha, K., et al., Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells. *Applied Energy*, 2012. 93: p. 90-97.
317. Bae, S.J., et al., Degradation pattern prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with series reliability structure via durability data of single cells. *Applied Energy*, 2014. 131: p. 48-55.
318. Jeon, Y., et al., Accelerated Life-time Tests including Different Load Cycling Protocols for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 2014. 148(Supplement C): p. 15-25.
319. Lottin, O., et al., Experimental Results with Fuel Cell Start-up and Shut-down. Impact of Type of Carbon for Cathode Catalyst Support. *ECS Transactions*, 2015. 69(17): p. 1065-1074.
320. Silva, R.A., et al., Characterization of MEA degradation for an open air cathode PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(8): p. 7299-7308.
321. Bose, A., et al., Performance of individual cells in polymer electrolyte membrane fuel cell stack under-load cycling conditions. *Journal of Power Sources*, 2013. 243: p. 964-972.
322. Pei, P., Q. Chang, and T. Tang, A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(14): p. 3829-3836.
323. Qianfei, P.P.Y.X.L.P.C.P.C., Lifetime Evaluating and the Effects of Operation Conditions on Automotive Fuel Cells. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2010. 23(1): p. 1-
\$article.jieShuYe\$.
324. Riascos, L.A.M., Relative humidity control in polymer electrolyte membrane fuel cells without extra humidification. *Journal of Power Sources*, 2008. 184(1): p. 204-211.
325. Endoh, E., et al., Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004. 7(7): p. A209-A211.
326. Ge, S. and C.-Y. Wang, Liquid Water Formation and Transport in the PEFC Anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(10): p. B998-B1005.
327. Weng, F.-B., C.-Y. Hsu, and C.-W. Li, Experimental investigation of PEM fuel cell aging under current cycling using segmented fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(8): p. 3664-3675.
328. Abbou, S., et al., Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part I: Impact of water diffusion and nitrogen crossover. *Journal of Power Sources*, 2017. 340: p. 337-346.
329. Taniguchi, A., et al., Analysis of degradation in PEMFC caused by cell reversal during air starvation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(9): p. 2323-2329.
330. Abbou, S., et al., Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part II: Aging mitigation strategies based on water management and nitrogen crossover. *Journal of Power Sources*, 2017. 340: p. 419-427.
331. Taniguchi, A., et al., Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 2004. 130(1): p. 42-49.
332. Borup, R., et al., PEM Electrocatalyst Durability Measurements. *Meeting Abstracts*, 2006. MA2005-03(2): p. 185.
333. Garzon, F.H., J. Davey, and R. Borup, Fuel Cell Catalyst Particle Size Growth Characterized by X-Ray Scattering Methods. *ECS Transactions*, 2006. 1(8): p. 153-166.
334. Petrone, R., et al., Accelerated stress test procedures for PEM fuel cells under actual load constraints: State-of-art and proposals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(36): p. 12489-12505.
335. Wu, B., et al., The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(26): p. 14381-14390.

336. *Lim, C., et al., Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells. Journal of Power Sources, 2014. 257: p. 102-110.*
337. *Macauley, N., et al., Accelerated Membrane Durability Testing of Heavy Duty Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 2015. 162(1): p. F98-F107.*
338. *Lai, Y.-H. and G.W. Fly, In-situ diagnostics and degradation mapping of a mixed-mode accelerated stress test for proton exchange membranes. Journal of Power Sources, 2015. 274: p. 1162-1172.*
339. *Thomas, A., Heat and water transfers in PEMFC : experimental demonstration and coupling mechanisms analysis. 2012, Université de Lorraine.*
340. *ABBOU, S., Local transient phenomena in PEM fuel cell with dead-ended anode. 2015, Université de Lorraine.*
341. *Weng, F.-B., et al., The effect of low humidity on the uniformity and stability of segmented PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2008. 181(2): p. 251-258.*
342. *Rubio, M.A., A. Urquia, and S. Dormido, Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(7): p. 2586-2590.*
343. *Sishtla, C., et al., Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformat fuel feed. Journal of Power Sources, 1998. 71(1): p. 249-255.*

Résumé

Les piles à combustible sont des convertisseurs électrochimiques. Elles convertissent l'énergie chimique en une énergie électrique directement disponible grâce à une réaction d'oxydoréduction. Dans notre cas, nous nous intéressons aux piles à membrane protonique plus communément appelées PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) qui fonctionne à l'hydrogène. Ce type de pile domine le marché puisqu'elles conviennent à de nombreuses applications portables et stationnaires. Si l'on s'intéresse aux PAC pour des utilisations stationnaires, des durées de vie supérieures à 10 000 h peuvent être atteintes. Cependant, celles-ci se réduisent significativement pour des applications de type transport avec de fréquents arrêts et démarrages ainsi que d'importantes variations de puissance : dans ce cas, 3000 h de fonctionnement semblent constituer une limite difficile à dépasser. En régime instationnaire, les fluctuations de puissance impactent les conditions opératoires de la pile et génèrent des phénomènes locaux accélérant son vieillissement. L'intérêt de l'hybridation est d'élargir le champ d'application des systèmes pile à combustible en les rendant capables de répondre aux exigences des applications de type transport. Dans notre cas, il s'agit d'une structure parallèle, avec comme source d'énergie principale, une pile à combustible assistée d'un moyen de stockage, les supercapacités. A travers nos travaux, nous avons recherché à déterminer les avantages que peut offrir l'hybridation en termes de simplification de système : identifier les composants ou sous-systèmes qui limitent la dynamique de la pile à combustible, comprendre les mécanismes mis en jeu et étudier les solutions que peut offrir l'association des SC à la PAC. L'ajout de supercapacités, en tant que sources secondaires, permet d'obtenir une densité de puissance plus élevée et ainsi d'adapter le système PAC à des applications instationnaires. Nous avons également observé qu'il est possible de concevoir des systèmes fiables en limitant le vieillissement des piles. Les travaux ont permis de tester des supercapacités planes élaborées par l'IMN. L'intérêt est de pouvoir produire des supercapacités planes performantes à bas coût et non néfaste pour l'environnement.

Mots-clés :

Pile à combustible, PEMFC, vieillissement ; hybridation, Supercapacité, AST

Abstract

Fuel cell are an electrochemical devices wich convert chemical energy into electricity. In this study we focus on PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cells fede by hydrogen and air. This kind of fuel cell has many advantages and show extensive application potentials. If PEMFC exhibits good power capability during steady-state operation, the slow response during transient peak power demands has restrained them for being used in large-scale and high-power transportation applications, such as automobive. To overcome these difficulties, a variety of research has been carried out on the development of hybrid systems based on supercapacitors or batteries. In this work, we study the effect of passive hybridization to improve the system performance and reliability, more specifically during steep load variations. We show that SC can provide a sufficient amount of power to the system during the short time needed by the gas supply lines to respond to an increase in power or current density. This makes it possible to always feed the fuel cell with the right amount of gas without anticipating current peaks or load variations. Flat supercapacitors were also designed and made within the framework of this project. The aim was to design cheap and safe SC with materials like activated carbon electrode and LiNO_3 as the electrolyte. In this study we also showed how a direct passive hybridization of PEMFC with small aqueous supercapacitors brings to the design of more efficient, simple and reliable FC systems. By using transient load (Heaviside steps), we showed that the direct hybridization of PEMFC with SC allows to extend its lifetime.

Keywords :

Direct Hybridization, Fuel Cell, Load Transients, PEMFC, Supercapacitor; AST