



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

COMPOSANTS ET SYSTEMES DE GESTION DE L'ENERGIE

Présentée et soutenue par :

M. MATHIEU BAUDY

le mercredi 8 juin 2022

Titre :

Etude de l'impact des caractérisations et des modes opératoires sur le vieillissement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons haute température (PEM-HT)

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEETS)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

M. AMINE JAAFAR

Rapporteurs :

M. BRUNO AUVITY, UNIVERSITE DE NANTES

M. SAMIR JEMEI, UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE

Membre(s) du jury :

MME DEBORAH JONES, UNIVERSITE DE MONTPELLIER, Président

M. AMINE JAAFAR, TOULOUSE INP, Membre

M. CHRISTOPHE TURPIN, TOULOUSE INP, Membre

M. LOÏC BOULON, UNIVERSITE DE QUEBEC A TROIS RIVIERES, Membre

M. SOFYANE ABBOU, GROUPE SAFRAN, Membre

M. STÉPHANE CHEVALIER, ENSAM BORDEAUX, Membre

Tout commença par un appel de Christophe en 2017 qui me dit « Mathieu, on a besoin de toi ». Pas une ni deux, j'ai répondu à l'appel ! Quelques bancs d'essai construits et me voilà en thèse !

Tu ne crois pas que tu prends un gros raccourci là ? Il s'en est passé des choses entre temps, non ? Et si on remontait un peu plus loin... disons par exemple...ton stage à Safran, tu avais proposé un sujet de thèse, tu ne te souviens pas ?

Oui enfin ce n'était pas celle-ci et puis Matthieu et Fabien étaient déjà sur un autre projet ! Projet qui m'a d'ailleurs valu une chouette expérience chez AKKA ! Je ne pourrais que remercier toutes les personnes que j'ai rencontré dans ces entreprises !

Oh, doucement, tu ne vas pas nous dérouler tout ton CV, on le sait que tu le cherches ce post'doc' !

C'est sûr... mais quand même je ne voudrais pas oublié que la pile à combustible m'a été intronisé dans les rangs de Polytech Nantes grâce à Baptiste et Bruno ! Quelle aventure !

Donc c'est parti pour un remerciement de toutes les écoles où tu es passé ? On pourrait remonter loin, non ? C'est grâce à qui que tu as pris goûts aux sciences ?

C'est pas pareil, Bruno m'avait quand même incité à faire une thèse...

N'empêche que tu n'aurais pas connu Bruno sans avoir fait tout ton parcours scolaire avant Polytech !

Ça c'est vrai ! Aller ! Par qui commencer... Ma primaire à Réparsac ! Et mon collège et mon lycée à Cognac ! Ma prépa à La Rochelle! Merci !

Et c'est bien grâce à tous ces enseignants et écoles que tu en arrives là... ne manque-t-il pas ce qui t'ont poussé et soutenue tout au long de ta scolarité ?

Merci maman, merci papa, merci ma sœur et merci à toute ma famille !

Aller, maintenant, reprenons tu parlais d'un appel de Christophe ?

Oui, c'est l'appel qui a tout déclenché. Un vrai décollage, à peine arrivé que j'étais déjà dorloté par messieurs Eric et Maël. Un malin celui-là. En échange d'un problème de thermique il m'a refile son bureau. Ah la E404, c'était pour ainsi dire le début du Comité, n'est-ce pas mon cher Malik ?

En tout cas, le tournant technique, c'était quand même en arrivant à la plateforme, non ?

Avec Olivier, Olivier, Emilie, Bruno, Mickaël, Kamil, Sylvain, Alexandra, Sami et bientôt Loïc et Thomas qui arrivent en force pour polir du saphyr et Claude, François et Florie pour compléter la pacapéro ! J'en ai appris des choses grâce à vous ! Comme le disais Olivier « vous, quand vous construirez votre maison, vous saurez déjà tout ! Et je pense que j'en aurai aussi beaucoup appris sur moi-même ! Sans oublier bien sur comment embêter Cathy, Valéry, Jessica, Ariane et Frédéric avec toutes mes demandes et les achats et Jacques avec mes histoires de 1001 fichiers à organiser ! Merci !

Terminado la Rigolada, tu parles beaucoup... et ta thèse dans tout ça ? C'était une aventure elle-aussi ?

Une aventure... en salle d'essai et sur PC ! Encore merci à toutes les personnes de la plateforme et du laboratoire qui sont intervenus de près ou de loin dans mes travaux, merci d'avoir toujours été à l'écoute de mes questionnements et de mes demandes, sans vous cette thèse ne serait pas du tout la même ! Merci pour tout !

MERCI !

Une aventure... dans les couloirs du Laplace ! Ah ces moments de délire et de danse, du RU à la cafet', la séance du lundi midi une semaine sur deux (c'est cette semaine ou pas ?) et les sessions sports, sans oublier secte bonne soupe et les afterworks ADEL, jusqu'aux journées Bleu Métal ! Merci à tous, collègues et amis, avec qui j'ai partagé tous ces moments agréables !

Une aventure... dans Toulouse et ailleurs ! A tous mes copaincs et amis pour tous ces beaux moments passés ensemble, les rencontres, les concerts et autres sorties en nature et moment à jouer au deutch et aux échecs, merci à toutes les personnes que j'ai rencontré dans les associations pour leur confiance et leur engagement, merci à tous mes amis de Nantes, de Cognac et d'ailleurs, merci à toute ma famille qui m'a toujours soutenu même dans les moments difficiles !

Une aventure... soutenue ! Grâce à un jury de choc, et un public ultra encourageant ! Merci Deborah Jones, merci Samir Jamei, merci Bruno Auvity, merci Loïc Boulon, merci à toute l'équipe plateforme, merci à toute l'équipe GENESYS, merci mes amis, merci à tous d'avoir fait le déplacement et d'être venu assister à ma présentation (mention spéciale pour Loïc, Léo, Jean et Valéry !) et un grand merci à tous ceux qui n'ont pas pu venir et qui on pris le temps d'y assister en visio. Ce moment restera gravé dans ma mémoire dans les moindres détails (la chasse aux mV reste ouverte ;-).

Une aventure... Qui a été mené jusqu'au bout ! Et tout cela n'aurait pas été rendu possible sans Thomas Jarry, Sylvain Rigal, Amine Jaafar, Sofyane Abbou et Christophe Turpin ! Un grand merci à vous, pour tout ce que vous m'avez appris, pour m'avoir permis d'arriver jusqu'au bout de ce projet, pour votre confiance, votre sagesse et votre amitié, je vous souhaite à tous plein de belles choses pour la suite... qui sait, que nous construirons ensemble ?

Résumé

La contribution du transport aérien au réchauffement climatique est revue à la hausse par la prise en compte d'émissions complémentaires à celles directes du CO₂. Aussi, les principaux avionneurs prévoient une croissance importante du trafic aérien qui nécessiterait le doublement de la flotte actuelle d'avions pour 2035. Parallèlement, l'ensemble du secteur s'est engagé à réduire ses émissions. C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet PIPAA (Pile à combustible Pour Applications Aéronautiques), projet porté par SAFRAN Power Units comportant quatre thèses qui étudient le potentiel de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons haute température (HT-PEMFC) pour le secteur aéronautique. L'objectif final de cet ensemble d'études est de permettre une meilleure compréhension des phénomènes qui caractérisent la HT-PEMFC afin de l'intégrer dans un système autonome de génération électrique embarqué pour avions d'affaires.

Les travaux effectués lors de cette thèse concernent des mono-cellules HT-PEMFC et s'inscrivent dans la continuité directe de ceux de la thèse de Sylvain Rigal portant sur la modélisation et le vieillissement de la HT-PEMFC. L'objectif principal de ces travaux est de quantifier la dégradation que pourraient apporter les phases de caractérisation de la pile, en particulier la courbe de polarisation, pendant des campagnes de vieillissement. Il s'agit d'identifier les phénomènes dégradants provoqués lors de ce type de caractérisation et de proposer une méthodologie non dégradante de réalisation des courbes de polarisation en HT-PEMFC. Dans ce sens, une campagne expérimentale de cyclage de profils de courant permettant de réaliser des courbes de polarisation a été effectuée. Elle a permis de comprendre les potentielles dégradations susceptibles de se produire lors de ces caractérisations. Afin de permettre une comparaison fiable des résultats, une étude sur la sensibilité de la tension à la pression atmosphérique a été menée et son impact sur les analyses a été démontré. Deux propositions de méthodologies de recalage de la tension aux conditions opératoires ont alors été analysées et appliquées. D'autres travaux complémentaires de modélisation ont aussi été poursuivis. En complément de la démarche précédente et suite à une fiabilisation du matériel d'essai et à la mise en place de nouveaux modes opératoires lors de ces travaux de thèse, des perspectives sur le vieillissement calendaire et sur l'interprétation des spectroscopies d'impédance électrochimique ont été proposées.

Abstract

The contribution of air transport to global warming has been adjusted upwards by taking into account complementary emissions to those direct of CO₂. The main aircraft manufacturers are forecasting significant growth in air traffic, which would require the doubling of the current fleet of aircraft by 2035. At the same time, the entire sector has committed to reducing its emissions. This is the context for the PIPAA (Pile à combustible Pour Applications Aéronautiques) project, which is being led by SAFRAN Power Units and includes four theses studying the potential of the high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) for the aviation sector. The final goal of this set of studies is to provide a better understanding of the phenomena that characterize the HT-PEMFC in order to integrate it into an autonomous on-board electrical generation system for business aircraft.

The work conducted during this thesis concerns HT-PEMFC single cells and is a direct continuation of Sylvain Rigal's thesis on the modeling and ageing of the HT-PEMFC. The

main objective of this work is to quantify the degradation that the characterization phases of the fuel cell, in particular the polarization curve, could bring during ageing campaigns. The work consists in identifying the degrading phenomena caused during this type of characterization and to propose a non-degrading methodology of realization of the polarization curves in HT-PEMFC. In this sense, an experimental campaign of current profile cycling in order to produce polarization curves was realized. It enabled to understand the potential degradations likely to occur during these characterizations. In order to allow a reliable comparison of the results, a study on the sensitivity of the voltage to the atmospheric pressure was conducted and its impact on the analyses was demonstrated. Two proposals of readjustment methodologies of the tension to the operating conditions were then analyzed and applied. Other complementary modelling work was also pursued. In addition to the previous approach and following a reliability of the test equipment and the implementation of new operating modes during this thesis, perspectives on the calendar ageing and on the interpretation of electrochemical impedance spectroscopies were proposed.

Productions scientifiques

Articles de conférence :

- M. Baudy, O. Rondeau, A. Jaafar, C. Turpin, S. Abbou, M. Grignon, A. Escande, S. Rigal, Methodology for readjusting the voltage according to the operating conditions of a high temperature proton exchange membrane fuel cell, in: 2021 International Conference on Electrical, Computer and Energy Technologies (ICECET), 2021: pp. 1-6. <https://doi.org/10.1109/ICECET52533.2021.9698576>.
- M. Baudy, A. Jaafar, C. Turpin, S. Abbou, S. Rigal, High-temperature PEM Fuel Cell Characterization: an Experimental Study Focused on Potential Degradation due to the Polarization Curve, EFC21 - European Fuel Cells and Hydrogen Piero Lunghi Conference, E3S Web Conf. 334 (2022) 04017. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202233404017>.

Publications dans un journal scientifique :

- M. Baudy, O. Rondeau, A. Jaafar, C. Turpin, S. Abbou, M. Grignon, Voltage Readjustment Methodology According to Pressure and Temperature Applied to a High Temperature PEM Fuel Cell, Energies. 15 (2022) 3031. <https://doi.org/10.3390/en15093031>.
- M. Baudy, A. Jaafar, C. Turpin, S. Abbou, S. Rigal, Experimental study of the potential degradation due to the polarization curve of a high temperature proton exchange membrane fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy. (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.344>.
- Une troisième publication est en cours de rédaction.

Sommaire

Introduction générale	1
1 Contexte de la thèse	18
1 Introduction du chapitre	19
2 Le Projet PIPAA	19
3 La HT-PEMFC	22
3.1 Historique	22
3.2 Fonctionnement d'une PEMFC	22
3.3 Avantages et inconvénients de la HT-PEMFC	24
3.4 La Celtec [®] -P, de PEMEAS à BASF jusqu'à ADVENT	25
3.4.1 Mode de fabrication	25
3.4.2 Caractéristiques spécifiques	26
4 Etude bibliographique générale	28
4.1 Les dégradations en HT-PEMFC	28
4.1.1 Le catalyseur	28
4.1.2 Le carbone	29
4.1.3 L'électrolyte	29
4.1.4 Synthèse des principales dégradations irréversibles	31
4.2 Risques potentiels lors de l'utilisation d'une HT-PEMFC	31
4.2.1 Rodage	31
4.2.2 Arrêt et démarrage	31
4.2.3 Conditions opératoires	32
4.2.4 Adsorption des anions dérivés de PO ₄	32
4.3 Les études de durabilité/vieillessement	33
4.4 Projets européens sur la HT-PEMFC	35
5 Historique et moyens d'essais	35
5.1 Historique de la HT-PEMFC au LAPLACE, de FUSHYA à PIPAA	35
5.2 Assemblage Membrane-Electrodes	37
5.3 Boîtiers de test mono-cellule	38
5.4 Bancs d'essai et incertitudes de mesure	39
5.5 Moyens de caractérisation et outils associés	40
5.5.1 Séquenceur, courbe de polarisation, balayage et SIE avec le Diagnostics	40
5.5.2 Acquisition des données avec le Sefram	42
5.5.3 Voltammétrie cyclique avec l'Autolab et l'Orignalys	42
5.5.4 Perspectives pour le matériel et les caractérisations	42
5.6 A propos des modes opératoires	43
6 Conclusion du chapitre	43

2	Méthodologie de recalage de la tension aux conditions opératoires	44
1	Introduction du chapitre	47
2	De l'origine à l'intérêt de développer une méthode de recalage	47
2.1	Historique	47
2.2	Étude bibliographique spécifique	48
2.2.1	Fuites d'acide	48
2.2.2	Impact de la pression sur la tension	49
2.2.3	Impact de la température sur la tension	49
2.3	Exemples	49
2.3.1	Régulation de pression	49
2.3.2	Régulation de courant et de température	51
2.4	Intérêt de développer une méthodologie de recalage de la tension	52
3	Développement de la méthode	53
3.1	Expérimentation	53
3.1.1	Matériel	53
3.1.2	Début de vie et rodage	53
3.1.3	Courbes de polarisation initiale et finale	54
3.1.4	Plan d'expériences en pression et en température	55
3.2	Résultats	56
3.2.1	Points de performance	56
3.2.2	Observation de la sensibilité de la tension aux conditions opératoires	56
3.3	Identification d'un modèle empirique	57
3.3.1	Définition des variables du modèle	57
3.3.2	Application aux données et précision des modèles	58
3.3.3	Génération des coefficients de recalage	59
3.4	Applications	59
3.4.1	Utilisation du coefficient de recalage en pression	59
3.4.2	Utilisation du coefficient de recalage en température	60
3.5	Discussions et limites	60
4	Méthode alternative pour la correction en pression	62
4.1	Origine de la méthode	62
4.2	Expérimentation	63
4.2.1	Matériel	63
4.2.2	Début de vie et caractérisation initiale	63
4.2.3	Essai de vieillissement	64
4.2.4	Arrêts du banc d'essai	65
4.3	Résultats	65
4.4	Modélisation et application	67
4.4.1	Impact de la pression atmosphérique	67
4.4.2	Détermination des plans de régression	68
4.4.3	Génération des facteurs correctifs	69
4.5	Discussions et limites	71
5	Comparaison des deux méthodologies de recalage de la tension par rapport à la pression	72
5.1	Mise en équation en fonction de la densité de courant	72
5.2	Ajustement des équations	73
5.3	Comparaison par application sur l'essai de vieillissement	75
5.4	Perspectives d'utilisation	75
5.4.1	Réalisation d'un plan d'expériences réduit en début et en fin d'essai	75
5.4.2	Lien potentiel avec la méthode des plans de régression	78
5.4.3	Méthode de recalage ou régulation de pression?	79
6	Conclusion du chapitre	79

3	Etude des potentielles dégradations lors des courbes de polarisation	80
1	Introduction du chapitre	82
2	Problématique	82
2.1	Historique des travaux internes sur la HT-PEMFC	82
2.2	Premières pistes	82
2.3	Étude bibliographique spécifique	83
3	Expérimentation	83
3.1	Objectifs de la campagne d'essais et matériel	83
3.2	Phase initiale d'essai et caractérisations de référence	84
3.3	Essais de cyclage	84
3.4	A propos des essais réalisés en reproductibilité sur un banc d'essai similaire	86
4	Résultats	87
4.1	Reproductibilité du début d'essai et caractérisations de référence	87
4.2	Évolution des phases de stabilisation	88
4.3	Évolution des $v(i)$	89
5	Modélisation	90
5.1	Application de la méthode de recalage de tension à la pression	90
5.2	Évaluation du CO ₂ émis	91
5.3	Détermination de la tension d'émission du CO ₂ par la modélisation de la canalisation	92
6	Interprétation des résultats et discussion	95
6.1	Comparaison des cycles après le recalage	95
6.2	Proposition d'amélioration de la période de rodage	97
6.3	A propos du dégagement de CO ₂	98
7	Proposition d'une nouvelle courbe de polarisation	98
8	Conclusion du chapitre	101
4	Etude du vieillissement calendaire : stockage et mode opératoire de début de vie d'une HT-PEMFC	102
1	Introduction du chapitre	104
2	Problématique	104
2.1	Objectifs pour le projet PIPAA	104
2.2	Étude bibliographique spécifique	104
2.3	Potentielles dégradations	105
2.3.1	Phase d'arrêt	105
2.3.2	Phase de stockage	106
2.4	Étude préliminaire	107
2.4.1	Expérimentation	107
2.4.2	Résultats	109
2.4.3	Discussions et perspectives	111
2.5	Évolution des modes opératoires de début de vie	113
2.5.1	A propos du matériel	113
2.5.2	Détails des différentes améliorations	113
3	Expérimentation	114
3.1	Objectifs et matériel	114
3.2	Phase initiale d'essai, rodage et caractérisations initiales	116
3.3	Stockage	117
3.4	Redémarrage, phases de réveil et caractérisations finales	117
4	Résultats et discussions	118
4.1	Phase de rodage	118
4.1.1	Mode opératoire du fabricant	118
4.1.2	Prolongation du rodage par cyclage de $v(i)$	119

4.2	Phase de stockage	119
4.3	Phase de réveil	119
4.3.1	Par cyclage de $v(i)$	119
4.3.2	Par élévation de la température	119
4.3.3	Par réalisation du plan d'expériences	121
5	Discussions	122
5.1	De la sensibilité à la pression et à la température	122
5.2	De la tension de la pile lors du stockage	125
6	Perspectives	125
7	Conclusion du chapitre	126
5	Modélisation semi-empirique des courbes de polarisation	128
1	Introduction du chapitre	129
2	Présentation du modèle quasi-statique semi-empirique	130
2.1	Objectif et intérêt du modèle	130
2.2	Hypothèses du modèle	130
2.3	Développement du modèle	131
2.4	Données expérimentales	132
3	Identification du modèle sur les $v(i)$ des cycles	132
3.1	Méthode d'identification	132
3.2	Modélisation QS des $v(i)$ des différents cycles	134
3.2.1	Proposition d'une modélisation empirique de R_{HF}	134
3.2.2	Identification des paramètres du modèle	134
3.2.3	Identification des données de la campagne de vieillissement à courants constants (cf. thèse de S. Rigal)	137
3.2.4	Identification des données de la campagne de vieillissement calendaire (cf. chapitre 4)	139
3.2.5	Identification des données de la campagne de cyclage de $v(i)$ (cf. chapitre 3)	139
3.3	Discussions	141
4	Perspectives	143
4.1	Définition d'un modèle de courbe de polarisation de référence	143
4.2	Perspectives sur l'identification des transitoires	143
5	Conclusion du chapitre	144
	Conclusion générale	145
	Annexes	150
A	Compléments d'études bibliographiques	151
1	Modélisation thermique : résultats d'études CFD	152
2	Etudes expérimentales avec une électrode de référence	153
3	Complément bibliographique sur les SIE	157
3.1	Généralités sur les SIE	157
3.2	Interprétation des SIE en HT-PEMFC	157
3.3	Approches pour l'interprétation des SIE en HT-PEMFC	159
B	Compléments sur les outils utilisés	165
1	Compléments sur le matériel	166
2	Algorithme utilisé pour l'identification des données des courbes de polarisations	171
	Références bibliographiques globales	172

Liste des figures

1.1	Plusieurs PàC Safran Power Units.	20
1.2	Système complet de génération électrique utilisant une PàC Safran Power Units.	20
1.3	Logo du projet PIPAA.	21
1.4	Les quatre sujets de thèse et les doctorants de PIPAA BZ autour d'un schéma de système de PàC. Schéma réalisé par le DR. Christophe Turpin et utilisé avec son aimable accord.	21
1.5	Illustration du fonctionnement d'une PEMFC avec un avion pour représenter la charge électrique. Schéma réalisé par le Dr. Kamil Mrozewski et utilisé avec son aimable accord.	23
1.6	Description du procédé de fabrication de l'ensemble d'un AME Celtec [®] -P. Le détail de la synthèse de la membrane se trouve à la figure 1.7. Issue de [BAS11].	26
1.7	Caractéristiques spécifiques de la membrane Celtec [®] -P issu de [Hen15].	27
1.8	Principaux processus de dégradation de la surface catalytique, issu de [Dub02].	28
1.9	Principales dégradations observées en HT-PEMFC avec certains de leurs impacts potentiels sur la monocellule HT-PEMFC et certaines de leurs dépendances à l'environnement avec mise en valeur des phénomènes prépondérants lors de l'utilisation de PBI PPA (noté APP) comme électrolyte (cadre rouge). Tableau issu de [Rig20a], adapté de [Sch09].	31
1.10	(a) Couverture de différents adsorbats sur le Pt issue d'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X in operando, à différents potentiels de cellule. La ligne pointillée indique la couverture attendue de PO_4^{3-} selon He et al [He13]. (b) Illustration des adsorbats sur le Pt à différents potentiels de cellule. Figure issue de [Zei15] adapté de [Kas13a]	34
1.11	Résultat vieillissement de l'essai de vieillissement de Liu et al. [Liu19].	35
1.12	Photo d'un AME Advent ^{PBI} sorti de son emballage sous vide avant un montage.	37
1.13	Demi-boîtier mono-cellule utilisé avec ses différents composants.	39
1.14	Photos des deux bancs d'essai utilisés pour réaliser les travaux présentés dans ce manuscrit. A gauche, le banc H3 et à droite le banc H2.	40
2.1	Évolution temporelle de la tension (U_{exp1}), des pressions absolues d'entrée d' H_2 et d'air ($P_{inA,anode1}$ et $P_{inA,cathode1}$) et de la pression atmosphérique (P_{atm1}) pendant un test d'endurance de 600 h avec un AME Advent ^{PBI} fonctionnant à 160 deg, 0,2 A.cm ⁻² , sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air	50
2.2	(a) Évolution temporelle de la tension (U_{exp2}) et du courant (I_{exp2}) pendant une courbe de polarisation d'un AME Advent ^{PBI} réalisée entre 0 (TàV) et 1 A.cm ⁻² à 160 deg, sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air ; (b) Évolution des pressions d'entrée d' H_2 ($P_{inA,anode2}$) et d'air ($P_{inA,cathode2}$) ainsi que de la pression atmosphérique (P_{atm2}) correspondantes.	51

2.3	(a) Évolution temporelle des tensions (U_{exp3} , U_{exp4}) à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ après deux rampes différentes (en bleu, rampe de 1 A.cm^{-2} jusqu'à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,15 \text{ A.s}^{-1}$ et en noir, rampe de 0 jusqu'à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,1 \text{ A.s}^{-1}$) en utilisant un AME Advent ^{PBI} , sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air ; (b) Température de la cathode correspondante.	52
2.4	Courbes de polarisation tronquées avant (initiale) et après (finale) le plan d'expériences en pression et température entre $0,2$ et 1 A.cm^{-2} à 160 deg , à une pression ambiante de $1,004$ (initiale) et $1,001 \text{ bara}$ (finale) et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air	54
2.5	Valeurs des résistances haute fréquence R_{HF} mesurées par SIE sur les courbes de polarisation avant (initiale) et après (finale) le plan d'expériences en pression et température représentées par des histogrammes en fonction de la densité de courant.	55
2.6	Représentation de toutes les tensions mesurées au cours du plan d'expériences en pression et en température en fonction de la densité de courant. Toutes les séries de données en pression et en température ne sont pas représentées pour alléger le graphique. Les courbes de polarisation de référence de BASF ainsi que celles initiale et finale de l'essai de la figure 2.4 sont aussi représentées.	56
2.7	(a) Tensions en fonction du courant à $1,1 \text{ bara}$ et pour différentes températures; (b) Tensions en fonction du courant à 160 deg et pour différentes pressions. (R) est annoté pour indiquer le retour à l'état de fonctionnement initial. Les pointillés sont ajoutés pour améliorer la lisibilité.	57
2.8	Coefficients de réajustement en température (en rouge, selon l'équation 2.3) et en pression (en bleu, selon l'équation 2.2) en fonction de la densité de courant.	60
2.9	Coefficient de réajustement du vieillissement en fonction de la densité de courant.	60
2.10	Application de la méthode de recalage de la tension par rapport aux pressions d'entrée anodique et cathodique présentées en figure 2.1. La tension corrigée U_{cor1} est donc la tension de la PàC réajustée à une pression standard de 1 bara	61
2.11	Application de la méthode de recalage de la tension à la température sur l'essai présenté à la figure 2.3. Les tensions corrigées sont réajustées à une température standard de 160 deg . Le bruit de mesure visible sur les tensions corrigées provient de la mesure de température anodique. Il n'a pas été filtré en post-traitement car son origine n'a pas été confirmé.	61
2.12	Profil de densité de courant réalisé pour enregistrer la courbe de polarisation avec une SIE de 1 A crête-à-crête de 20 kHz à 1 Hz réalisée sur chaque palier de courant. Le temps de stabilisation de 15 min au début du graphique se déroule suite à une rampe de courant à partir de $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ au début et aussi à la fin de l'essai.	64
2.13	Profil de densité de courant prévu pour l'expérimentation avec les quatre périodes de 600 h de vieillissement à courant constant entre les deux courbes de polarisation $v(i)$	64
2.14	Courbes de polarisation initiale et finale comparées à la courbe de référence du fabricant de l'AME réalisées à 160 deg avec une pression atmosphérique de $1,011$ (initiale) et $0,996 \text{ bara}$ (finale) et des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air . La courbe de polarisation du fabricant est indiquée comme donnée à la pression atmosphérique, sans indication de celle-ci.	65
2.15	Évolution des résistances haute fréquence mesurées par SIE sur les différents paliers des courbes de polarisation initiale et finale.	67
2.16	Relevé de la tension au cours de la première endurance à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, pressions d'entrée des gaz et pression atmosphérique correspondante, 160 deg et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air	68
2.17	Observation des périodes temporelles où la tension varie linéairement dans le temps.	69

2.18	Relevés des tensions représentées en trois dimensions selon la pression et le temps avec les deux plans de régression identifiés sur la première endurance à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, 160 deg et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air	69
2.19	Observation par rotation des droites d'intersection pour les plans A et B.	70
2.20	Évolution des coefficients de sensibilité de la pression pendant l'essai.	73
2.21	Comparaison des coefficients de sensibilité à la pression générés par les deux méthodes sur leur domaine de définition en densité de courant.	74
2.22	Application des deux méthodes de recalage de la tension sur l'essai de vieillissement présenté dans la section 4.2.	77
3.1	Profil de densité de courant lors du cycle $v(i)_2$ et réponse en tension de la PàC.	85
3.2	Profils de courant utilisés pour les quatre cycles.	86
3.3	Histogrammes représentant le temps passé à différents courants (ou plage de courant) lors de la réalisation du profil de courant d'une seule $v(i)$ de chaque cycle avec sa phase de stabilisation incluse.	86
3.4	Tension de la PàC et pression atmosphérique pendant la période de rodage des quatre AME à 180 deg, à 9 A (soit $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$) et pendant 14 h. L'augmentation de la tension dans les premières heures puis la diminution de la tension dans les dernières heures sont dues à l'augmentation de la température après le démarrage puis au passage à 160 deg après le rodage.	87
3.5	Courbes de polarisation initiales et finales des 4 AME (profil de courant basé sur $v(i)_1$, à 160 deg, en H_2/air aux stœchiométries 1,2/2 et sans régulation de pression). Les pressions atmosphériques sont données dans le tableau 3.2 à titre indicatif.	88
3.6	Voltammétries réalisés avant et après l'essai de cyclage de $v(i)_2$. Les autres voltammétries des autres cycles sont similaires.	89
3.7	Évolution de la tension des phases de stabilisation des quatre cycles. Les $v(i)$ ont été supprimées pour améliorer la lisibilité.	89
3.8	Variation de la pression atmosphérique au cours des différents cycles. Nous observons une évolution similaire de la pression et de la tension, particulièrement visible pour le cycle $v(i)_2$	90
3.9	Les 30 courbes de polarisation réalisées pour chaque cycle (les courbes de polarisation de référence ne sont pas tracées).	90
3.10	Tensions relevées et pics de CO_2 correspondants pour la quinzième $v(i)$ de chaque cycle (issus de l'essai de reproductibilité). Cette $v(i)$ a été choisie car les quantités de CO_2 moyennes, avant et après chaque pics, sont relativement stables.	92
3.11	Algorithme présentant la méthode d'extraction des quantités de CO_2 issues des pics mesurés par le capteur en sortie cathodique de l'essai en reproductibilité.	93
3.12	Évolution des aires des pics de CO_2 pour chaque $v(i)$ de chaque cycle (issue de l'essai de reproductibilité). Les pointillés sont ajoutés pour plus de lisibilité. Le cycle $v(i)_4$ n'a pas généré de pic de CO_2	93
3.13	Masse estimée de carbone corrodé pendant chaque $v(i)$ des cycles $v(i)_1$, $v(i)_2$ et $v(i)_3$ (issue de l'essai en reproductibilité).	94
3.14	Modèle simplifié de la canalisation entre la PàC et le capteur de CO_2 pour la recherche de la tension PàC à partir de laquelle serait émis le CO_2	94
3.15	Algorithme utilisé pour définir les tensions d'émission du CO_2	96
3.16	Tensions d'émission estimée du CO_2 de la PàC.	97
3.17	Évolution temporelle de la R_{HF} lors du cycle $v(i)_1$	97
3.18	Profils de courant utilisés pour les cycles $v(i)_5$ et $v(i)_1$	99
3.19	Courbes de polarisation initiales et finales des AME 5 et 1 (profil de courant basé sur $v(i)_1$, à 160 deg, en H_2/air aux stœchiométries 1,2/2 et sans régulation de pression). Les $v(i)$ sont également proposées réajustées à 1,013 bara.	100

3.20	Les 30 courbes de polarisation réalisées pour le cycle $v(i)_5$ (les courbes de polarisations ne sont pas tracées. Les courbes ne sont pas réajustées par rapport à la pression atmosphérique. La pression atmosphérique varie globalement de manière croissante de 994 à 1002 mbar entre la première et la trentième $v(i)$).	100
4.1	Phases du cycle de vie en fonctionnement d'une PàC.	104
4.2	Étapes des essais préliminaires de vieillissement calendaire.	107
4.3	AME utilisés pour les essais préliminaires de vieillissement calendaire.	108
4.4	Courbes de polarisation de l'essai préliminaire réalisé avec l'AME B.	109
4.5	Suivi des SIE.	110
4.6	Photographie de la nouvelle charge électronique, du nouveau LEM pour SIE et des câbles faibles inductances.	113
4.7	Évolution des modes opératoires.	115
4.8	Étapes des essais de la campagne de vieillissement calendaire.	116
4.9	Profil de courant utilisé pour toutes les $v(i)$ de la campagne d'expérimentation avec 15 paliers de mesure entre 0,004 et 1 A.cm ⁻² (durée : 40 min) suivie d'une période de stabilisation à 0,2 A.cm ⁻² . Les SIE ne sont pas représentées.	117
4.10	Tensions des PàC pendant le rodage à 180 deg, 0,2 A.cm ⁻² pendant 14 h et températures mesurées dans la plaque graphite anodique associée (la température cathodique est similaire). On peut distinguer les SIE toutes les heures (les petites variations au début sur la tension du banc H2 ne sont pas expliquées.)	118
4.11	Comparaison du suivi des indicateurs au cours du rodage par cyclage et du réveil de l'essai de vieillissement calendaire. Les 11 premiers points sont issus des $v(i)$ de cyclage. Le stockage de la PàC sur le banc H3 est effectué avec la résistance de stockage. Pour le réveil, le point 12 et 13 sont issus des mesures des $v(i)$ après la voltammétrie cyclique et les points 14 et 15 sont issus des $v(i)$ faites après le plan d'expériences réduit (sauf pour la PàC du banc H3 pour laquelle la répétabilité de la dernière $v(i)$ n'a pas été réalisée).	120
4.12	Évolution des courbes de polarisation au cours de la phase de réveil par cyclage.	121
4.13	Évolution des résistances hautes fréquences issues des SIE sur les paliers des courbes de polarisation lors du rodage par cyclage de $v(i)$.	121
4.14	Évolution des tensions des PàC pendant le stockage avec résistance (banc H3) et sans résistance (banc H2).	122
4.15	Suivi des résistances hautes fréquences au cours de la phase de réveil par cycle de $v(i)$ relevées sur les SIE aux différents paliers des $v(i)$. Pour le réveil, le point 12 et 13 sont issus des mesures des $v(i)$ après la voltammétrie cyclique et les points 14 et 15 sont issus des $v(i)$ faites après le plan d'expériences réduit (sauf pour la PàC du banc H3 pour laquelle la répétabilité de la dernière $v(i)$ n'a pas été réalisée).	123
4.16	Comparaison du suivi des résistances hautes fréquences tout au long de la campagne d'essai de vieillissement calendaire.	123
4.17	Coefficients de réajustement pour les deux essais de la campagne de vieillissement de calendaire, en H ₂ /air et aux stœchiométries respectives 1,2/2.	124
4.18	Phases du cycle de vie en fonctionnement d'une PàC comprenant la phase de vie initiale.	126
5.1	Algorithme d'identification des données expérimentales. Les données sont organisées en structure distinctes pour les données expérimentales, les paramètres du modèle et les erreurs. Un algorithme un peu plus détaillé est proposé en annexe B.	133
5.2	Identification d'une équation de second ordre sur les $v(i)$ n° 1, 10, 20 et 30 du cycle $v(i)_5$. Le comportement du modèle est différent entre la $v(i)$ n° 1 et les autres. Nous pensons qu'il s'agit d'effets de fin de rodage qui impactent les résistances de contacts. L'identification d'une équation du premier ordre pourrait limiter les écarts.	135

5.3	Identification de 4, 3 (avec $\alpha=0,5$) et 2 (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta= 0,12$) paramètres sur les données du cycle $v(i)_5$ (cf. chapitre 3). Temps de calcul = 73, 189 et 286 secondes pour 30 $v(i)$	136
5.4	Identification de 2 paramètres (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta= 0,12$) par $v(i)$ sur les données de la campagne de vieillissement à courants constants ($0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$) de S. Rigal. Temps de calcul de 48 secondes pour 24 $v(i)$	138
5.5	Identification de 2 paramètres (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta=0,12$) sur les données des cycles de $v(i)$ de la campagne de vieillissement calendaire (cf. chapitre 4). Les dernières $v(i)$ réalisées en fin d’essai ne sont pas proposées. Temps de calcul de 109 secondes pour 22 $v(i)$	140
5.6	Comparaison des valeurs mesurées de R_{HF} et des modèles des des $v(i)$ n° 1 et n° 11 des cycles de $v(i)$ réalisés pour le rodage de la campagne de vieillissement calendaire sur le banc H3 (cf. chapitre 4) et du cycle $v(i)_5$ (cf.chapitre 3).	141
5.7	Identification de 2 paramètres (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta= 0,12$) sur les données de la campagne de cyclage de $v(i)$ (cf. chapitre 3). Temps de calcul de 544 secondes pour 185 $v(i)$	142
A.1	Montage d’une électrode de référence dans une pile à combustible, figure issue de [Hin12].	153
A.2	Comparaison de plusieurs configuration de mesures de potentiel local, figure issue de [Pie07].	154
A.3	Montage NPL en LT-PEMFC, figure issue de [Hin12].	154
A.4	Montage NPL en HT-PEMFC, figure issue de [Kas13a].	155
A.5	Caractérisation du potentiel anodique d’une HT-PEMFC, figure issue de [Kas13a].	155
A.6	Cartographies des fronts de potentiels d’une LT-PEMFC grâce à plusieurs mesures NPL, figure issue de [Hin12].	155
A.7	Utilisation d’un capteur de CO_2 avec des mesures de potentiels locaux, figure issue de [Bri14]	156
A.8	Réalisation de SIE locales pour cartographier spatialement la résistance aux hautes fréquences, figure issue de [Eng18].	156
A.9	Réalisation et interprétation par circuit électrique équivalent des SIE.	157
A.10	Interprétation d’une SIE réalisée sur un AME BASF Celtec®-P1100-W et Dapozol®-G55, figure issue de [Li16].	157
A.11	Calcul du THD. La fréquence de plus haute amplitude est détectée comme étant la fréquence fondamentale V_1 et les V_i sont alors définis comme les harmoniques. Figure issue de [Tho14].	158
A.12	Utilisation du taux de distorsion harmonique pour détecter des appauvrissements de réactifs.	159
A.13	Comparaison de SIE réalisée avec un effet de l’inductance du câble important et avec un système spécifique pour le compenser, figure issue de [Van14].	160
A.14	Fonction qui permet de réaliser l’analyse DRT, figure issue de [Sch16].	161
A.15	SIE et application des relations de Kramers-Kronig avec le calcul du résidu, figure issue de [Sch16].	161
A.16	Comparaison des spectres avec différentes conditions opératoires.	162
A.17	Comparaison des SIE et DRT avec différents gaz à la cathode.	162
A.18	Schéma d’une électrode de référence en sandwich entre deux AME et installation, figure issue de [Bev20].	163
A.19	Distinction des contributions anodiques et cathodiques par analyse DRT avec une électrode de référence, figure issue de [Bev20].	163
A.20	Contribution des différents pics représentés sur le diagramme de Nyquist d’une SIE, figure issue de [Sch16].	164

A.21	Attribution des pics de la DRT aux mécanismes physico-chimiques qui se déroulent dans une LT-PEMFC, figure issue de [Hei18].	164
B.1	Fuites d'électrolyte observées dans des mono-cellules après le démontage de l'AME après la réalisation d'essais préliminaires. Il est possible que cela provienne d'une compression non uniforme de l'AME lors du montage.	166
B.2	Caractéristiques géométriques des AME Advent ^{PBI} utilisés pour la thèse.	167
B.3	Schéma du boîtier de test mono-cellule BASF avec ses différents constituants, issu de [Hen07]. Les boîtiers BASF utilisés dans cette thèse ne disposent pas des feuillets graphites (entre la plaque collectrice et la plaque d'écoulement sur la figure). Ces feuillets sont installés sur les boîtiers fabriqués par Advent (qui sont similaires au boîtier présenté sur cette figure).	167
B.4	Schéma du banc mono-cellule H3 réalisé avec un outil de conception de banc d'essai par L. Tourdin, ingénieur sur le projet PIPAA (outil développé sur MS Visio par M. Durand et amélioré par M. Baudy).	168
B.5	Schéma du banc mono-cellule H2 réalisé avec un outil de conception de banc d'essai par L. Tourdin, ingénieur sur le projet PIPAA (outil développé sur MS Visio par M. Durand et amélioré par M. Baudy).	169
B.6	Premières images d'analyse post-mortem réalisées au microscopie à balayage électronique (MEB) sur AME Advent ^{PBI} (22/01/20) au centre Castaing (Toulouse). Plusieurs difficultés ont été mises en évidence pour la réalisation de l'échantillon (mise en résine). La vue en coupe s'obtient rapidement au MEB une fois l'échantillon découpé. Les différentes couches de l'AME sont difficiles à identifier. Ceci pourrait peut-être s'expliquer par une dégradation importante de la membrane ou par une mauvaise préparation de l'échantillon (découpage trop grossier ou mauvais angle de visualisation par exemple). Par ailleurs, ces tests peuvent être intrusifs puisque des dégradations ont pu être visualisées sur l'échantillon (formes plutôt rectangulaires qui s'arrondissent ou matériau qui se gonfle localement).	170
B.7	Exemple d'exploitation des images aux rayons X permettant de connaître la répartition des différents composants dans un AME. Plusieurs résultats d'analyse post-mortem pouvant servir d'exemple pour les futurs travaux ont été référencés dans les publications suivantes : [Har11 ; Oon12 ; Hu06 ; Zha07].	170
B.8	Développement fonctionnel de l'algorithme d'identification des données.	171

Liste des tableaux

1.1	Projets avec financement européen du Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU) sur la HT-PEMFC	36
1.2	Références des AME utilisés, lots de fabrication, campagnes, bancs et opérateurs d'essai.	38
1.3	Incertitudes de mesure du matériel présent sur les bancs d'essai.	41
2.1	Différentes conditions opératoires explorées pendant le plan d'expériences.	56
2.2	Valeurs des différents coefficients pour chacun des modèles suite à l'identification.	59
2.3	Relevés des tensions à 0,2 et 1 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation initiale et finale avec les pressions atmosphériques correspondantes et les taux de vieillissement μ correspondants.	66
2.4	Domaines temporels où est défini chaque plan de régression et les densités de courant de la période de vieillissement correspondantes.	70
2.5	Découpage des périodes de vieillissement en plusieurs domaines temporels de vieillissement où sont identifiés les plans de régression. L'écart de pression atmosphérique maximal est indiqué ainsi que les coefficients de sensibilité de la pression et les taux de vieillissement calculés avant et après correction. Les taux de vieillissement globaux sur chaque période de vieillissement sont aussi calculés après correction.	71
2.6	Comparaison des coefficients $Coef_P$ (en mV.mbara ⁻¹) calculés à la densité de courant J correspondante à la période de vieillissement et déterminés suivant la variable P ou P_{atm} par la méthode des plans de régression sur l'essai de vieillissement.	74
2.7	Comparaison des facteurs correctifs de la tension issus des deux méthodes pour les densités de courant 0,2 et 1 A.cm ⁻² et calculés pour une différence de 40 mbar. Les valeurs sont arrondies au dixième de mV.	75
2.8	Comparaison des tensions corrigées issues des deux méthodes pour les densités de courant 0,2 et 1 A.cm ⁻² des courbes de polarisation et calcul des taux de vieillissement corrigés.	75
2.9	Les différentes conditions opératoires à explorer pendant le plan d'expériences réduit.	78
3.1	Définition des profils de courant et stabilisation réalisés pour les quatre cycles de l'essai.	85
3.2	Relevés des tensions à 1 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation initiale et finale effectuées pour chaque cycle, pressions atmosphériques correspondantes et calcul du taux de vieillissement.	88
3.3	Tensions à 1 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation initiale et finale effectuées pour chaque cycle, corrigées en fonction de la pression moyenne P à $P_{std}=1,013$ bara et comparaison des taux de vieillissement avant et après la correction.	91
3.4	Aire calculée des pics de CO ₂ par cycle en additionnant la quantité de chaque pic présenté à la figure 3.12, moyenne et écart-type correspondants (issus du test de reproductibilité).	94

4.1	Évolution des résistances hautes fréquences mesurées par SIE à 0,2 et 0,8 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 et 477 jours) pour une surface active de 45,2 cm ²	110
4.2	Évolution des tensions à 0,2 et 0,8 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 et 477 jours)	111
4.3	Évolution des pertes ohmiques calculées à partir des résistances hautes fréquences mesurées par SIE à 0,2 et 0,8 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 477 et 478 jours (et la $v(i)$ en répétabilité)).	111
4.4	Les différentes conditions opératoires à explorer pendant le plan d'expériences réduit.	117
4.5	Suivi des indicateurs de l'essai de vieillissement calendaire.	124
4.6	Écart sur la tension générés par l'application des coefficients de recalage calculés pour une différence de pression de 10 mbara et de température de 1 deg	125
5.1	Informations sur les données expérimentales pour l'identification du modèle quasi-statique, proposées dans l'ordre des identifications réalisées dans la suite du chapitre.	132
5.2	Bornes pour l'identification des paramètres du modèle.	133
5.3	Valeurs des paramètres identifiés dans la thèse de S. Rigal.	137
B.1	Débits utilisés en mono-cellule HT-PEMFC (calculés pour une SEA de 45 cm ² en fonction de la densité de courant et pour des stœchiométries de 1 à 1,6 pour l'hydrogène et de 1 à 5 pour l'air.	166
B.2	Caractéristiques des AME Advent ^{PBI} utilisés pour la thèse.	167

Lexique

Sigles et acronymes

AFC : Pile à Combustible Alcaline, en anglais *Alkaline Fuel Cell, AFC*.

AME : Assemblage Membrane Électrodes, en anglais *Membrane Electrodes Assembly*.

AME Advent^{PBI} : AME de chez Advent Technologies utilisant du PBI/H₃PO₄ comme électrolyte.

CA : Couche Active d'une électrode (milieu poreux où se trouvent les sites réactifs accessibles à la fois aux fluides, aux électrons, aux protons et en contact avec le catalyseur), en anglais *Active Layer, AL*.

CD : Couche de Diffusion, i.e. couche poreuse de diffusion des gaz d'une électrode, en anglais *Gas Diffusion Layer*.

CMP : Couche microporeuse de diffusion des gaz d'une électrode semblable à une couche de diffusion (CD) mais possédant des pores de taille plus réduite, en anglais *Micro Porous Layer, MPL*.

DMFC : Pile à Combustible à Méthanol Direct (PEMFC utilisant du méthanol plutôt que de l'hydrogène comme combustible) en anglais *Direct Methanol Fuel Cell, DMFC*.

HT-PEMFC : Pile à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons Haute Température, en anglais *High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, HT-PEMFC*.

LAPLACE : Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, qui est une Unité Mixte de Recherche du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) et de l'Université Toulouse 3-Paul Sabatier (UT3-UPS).

LT-PEMFC : Pile à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons Basse Température, en anglais *Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, LT-PEMFC*.

MC : Monocellule : PàC composée d'un seul AME. Peut également désigner le boîtier de test d'un AME et composé à minima de deux plaques de serrage et de deux plaques d'écoulement des gaz. Aussi appelée simplement « cellule » par abus de langage.

PàC : Pile à Combustible : peut désigner une cellule, une monocellule (MC), un EMC ou encore un système pile à combustible.

PAFC : Pile à Combustible à Acide Phosphorique, en anglais *Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC*.

PBI : PoliBenzimidazole : polymère utilisé comme électrolyte en HT-PEMFC après dopage avec de l'acide phosphorique : H₃PO₄.

PEMFC : Pile à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons, en anglais *Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*. Désigne plusieurs technologies de PàC comme la LT-PEMFC, la HT-PEMFC ou encore la DMFC.

ROH : Réaction d'Oxydation de l'Hydrogène.

RRO : Réaction de Réduction de l'Oxygène.

SEA : Surface électro-active de catalyseur ou simplement surface active par abus de langage (ce qui engendre une confusion avec la surface active géométrique de la PàC, cf. S_{cell}) représente la surface de catalyseur réellement accessible par les électrons et les protons.

SIE : Spectroscopie d'Impédance Électrochimique.

SOFC : Pile à Combustible à Oxydes Solides, en anglais *Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*.

TàV : Tension à vide (à courant nul) de la PàC, en anglais *Open Circuit Voltage, OCV*.

Lettres Grecques

- α : Coefficient de transfert de charge électronique global [adimensionnel].
 β : Facteur de diffusion empirique [adimensionnel].
 ΔG^0 : Enthalpie libre de formation standard de la vapeur d'eau (à $p = 1$ bar) [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$].
 η_{act} : Pertes d'activation ou surtension d'activation [V].
 η_{diff} : Pertes par diffusion des gaz ou surtension de diffusion [V].
 η_{ohm} : Pertes ohmiques ou surtension ohmique [V].
 λ_{air} : Surstchiométrie d'air [adimensionnel].
 λ_{H_2} : Surstœchiométrie d'hydrogène [adimensionnel].

Formules Chimiques

- H_3PO_4 : Acide phosphorique.
 CO_2 : Dioxyde de carbone
 e^- : Électron
 H^+ : Atome d'hydrogène privé d'un électron, i.e. proton.
 H_2 : Dihydrogène ou simplement hydrogène par abus de langage.
 H_2O : Molécule d'eau.
 N_2 : Diazote ou simplement azote par abus de langage.
 O_2 : Dioxygène ou simplement oxygène par abus de langage.
Pt : Platine.
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$: Acide pyrophosphorique ou acide diphosphorique.

Grandeurs Physiques

- E_{rev} : Tension réversible ou tension de Nernst d'une réaction électrochimique [V].
 F : Constante de Faraday ($\approx 96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).
 j_0 : Densité de courant d'échange à l'équilibre thermodynamique [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$].
 j_{cell} : Densité de courant d'une cellule de PàC [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] calculée à l'aide de la surface géométrique de la cellule (S_{cell}) et du courant de cellule (i_{cell}) via la relation : $\frac{i_{cell}}{S_{cell}}$.
 j_{lim} : Densité de courant limite de diffusion [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$].
 n : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel].
 $p_{\text{H}_2\text{O}}$: Pression partielle d'eau [bar].
 p_{H_2} : Pression partielle d'hydrogène [bar].
 p_{O_2} : Pression partielle d'oxygène [bar].
 R : Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
 R_{HF} : Résistance haute fréquence, i.e. résistance totale de la cellule mesurée par SIE [$\Omega\cdot\text{cm}^2$].
 S_{cell} : Surface active géométrique d'une cellule de PàC, i.e. surface de la cellule utilisable pour la production d'un courant électrique (correspond généralement à la surface des électrodes) [cm^2]. Elle est notée « géométrique » afin de la dissocié de la Surface Électro-Active de catalyseur (SEA).
 T : Température de la PàC [$^\circ\text{C}$].

Expressions, notations et termes spécifiques

- Cellule (C)** : Désigne une cellule de PàC qui peut être fonctionnelle (monocellule : MC) ou non (comme une cellule au sein d'un EMC qui ne serait être une PàC fonctionnelle hors de l'EMC).
EMC : Empilement MultiCellule, désigne une PàC composée de plusieurs cellules connectées électriquement en série afin d'augmenter la tension délivrée (en anglais, *stack*).
Membrane : Désigne le matériau polymère utilisé comme électrolyte en LT-PEMFC.
PBI/H₃PO₄ : PBI dopé à l'acide phosphorique (H_3PO_4).
Résistance ohmique : Résistance prenant en compte à la fois, la résistance ionique de l'électrolyte et les différentes résistances électroniques au sein d'une PàC (résistances des matériaux

d'électrode et résistances de contact aux différentes interfaces). Elle permet de modéliser les pertes ohmiques de la PàC (cf. R_{HF}).

Site Réactif : Un site réactif ou réactionnel est le lieu où se produisent les réactions chimiques dans la couche d'activation (CA). Ainsi, un site réactif définit une zone d'une particule de catalyseur qui serait accessible à trois éléments : les réactifs (fluides : H_2 , O_2), les électrons (liaison électrique avec l'électrode) et les protons (liaison ionique avec l'électrolyte). D'où l'appellation de « point triple » parfois utilisée pour désigner un site réactif. De plus, l'eau produite au niveau d'un site réactif cathodique doit pouvoir être évacuée.

Surstœchiométrie : Aussi appelée simplement stœchiométrie par abus de langage, la surstœchiométrie correspond au ratio du débit de gaz réel avec le débit de gaz théorique idéal, lié au courant électrique produit par la relation de Faraday. La surstœchiométrie est donc supérieure ou égale à 1 dans des conditions normales d'utilisation de la PàC.

Introduction générale

« C'est une idée fausse et qui a causé de grands dommages, de vouloir tester les postulats (ou hypothèses de base). Non seulement il n'est pas nécessaire que les hypothèses de base soient réalistes, mais il est avantageux qu'elles ne le soient pas. »

Milton Friedman (1893–1975), économiste libéral

« Ce qui caractérise notre époque, c'est la perfection des moyens et la confusion des fins. »

Albert Einstein (1879–1955), physicien théoricien

« J'ai inventé une lampe de poche qui fonctionne à l'énergie solaire, elle n'a qu'un dernier défaut, elle ne marche qu'en plein soleil. »

André Franquin (1924–1997), dessinateur et scénariste de bande dessinée

Contexte mondial sur l'évolution du climat

Le Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) des Nations Unies, a diffusé le 4 avril 2022 le troisième et dernier volet de son sixième rapport. Ce rapport conclut le sixième cycle d'évaluation du climat, commencé en février 2015. Le résumé à l'intention des décideurs est examiné et approuvé ligne par ligne avec l'ensemble des 195 Etats membres de l'ONU, qui y contribuent financièrement de manière indépendante et volontaire [Wik22b].¹

L'objectif du GIEC est d'évaluer sans parti pris et de manière méthodique, l'information scientifique, technique et socio-économique disponible en rapport avec la question du changement du climat. Le GIEC travaille à dégager clairement les éléments qui relèvent d'un consensus de la communauté scientifique et à identifier les limites dans les connaissances ou l'interprétation des résultats. Il a pour mission d'établir les conséquences et d'envisager des stratégies d'adaptation et d'atténuation par la compréhension des fondements scientifiques du changement climatique provoqué par l'homme [Min21].

Les principales conclusions du premier volet [GIE21], publié en août 2021 (synthétisant 14000 publications scientifiques rédigées par 234 auteurs), sont :

1. Le budget dévolu au GIEC permet le financement de l'organisation des réunions, le secrétariat, les déplacements des chercheurs de pays en développement et la traduction des rapports. Les scientifiques, bénévoles pour le GIEC, ne sont pas rémunérés par cet organisme, mais les ministères de leurs pays ou leurs organismes de recherche les rémunèrent pour le travail effectué et les déplacements. L'unique organe permanent du GIEC est son secrétariat, basé à Genève, en Suisse, et qui comporte en 2021 treize salariés qui dépendent de l'Organisation Météorologique Mondiale et du Programme des Nations Unies pour l'environnement [Wik22b].

- La confirmation que le changement climatique est d'origine anthropique et affecte l'ensemble des régions du monde. C'est la première fois que le réchauffement est attribué sans équivoque aux activités humaines dans un rapport du GIEC. Les événements climatiques extrêmes tels que les vagues de chaleur, inondations et cyclones sont déjà plus fréquents et plus intenses. Cette tendance se renforcera et des combinaisons entre événements extrêmes, canicules et feux de forêt par exemple, seront plus nombreuses. Certains changements seront irréversibles, notamment la fonte des calottes glaciaires, déjà engagée, et la libération de méthane et de carbone due à la fonte du pergélisol² [Ass22].
- La température moyenne de la planète a augmenté de 1,1 °C depuis les débuts de l'ère industrielle. Si la trajectoire actuelle d'émissions se poursuit, le réchauffement dépassera 1,5 °C au cours des 20 prochaines années et pourrait atteindre jusqu'à 5,7 °C à la fin du siècle³ [Ass22].
- Sans actions rapides, immédiates et à grande échelle, limiter le réchauffement en-deçà de 2 °C sera hors de portée. Les engagements actuels sont insuffisants : le respect des engagements pris dans le cadre de l'Accord de Paris conduirait à un réchauffement de 3 °C⁴ [Ass22].

Le second volet [GIE22b], publié en février 2022 (synthétisant 34000 publications scientifiques rédigées par 269 auteurs), émet les conclusions suivantes :

- Les impacts du changement climatique sont plus importants que ceux estimés dans les rapports précédents. La moitié de la population mondiale est déjà affectée par le changement climatique ; de nombreux écosystèmes risquent de ne pas pouvoir s'adapter du fait de la rapidité des changements et les dommages pourraient être irréversibles. Vagues de chaleur, inondations, sécheresses, cyclones, les événements climatiques extrêmes déjà ressentis aujourd'hui vont se multiplier et affecter l'ensemble des régions du monde. Même si le réchauffement est limité, 8% des terres aujourd'hui cultivables ne le seront plus d'ici la fin du siècle [Ass22].
- Ce rapport souligne l'urgence de l'adaptation au changement climatique et rappelle que si ce dernier dépasse 2 °C, même un développement résilient face au changement climatique sera impossible dans certaines régions du monde. En Europe, d'ici 2050, 30000 décès par an pourraient être dus aux vagues de chaleur extrême dans un scénario à 1,5 °C et jusqu'à trois fois plus si le réchauffement atteint 3 °C. La France serait l'un des pays les plus menacés : jusqu'à 4000 décès pourraient survenir annuellement du fait des vagues de chaleur. Les systèmes de santé, la production alimentaire comme les infrastructures seront fortement affectés par le changement climatique [Ass22].

Les principales conclusions du troisième rapport [GIE22a] publié en avril 2022 (synthétisant 18000 publications scientifiques rédigées par 278 auteurs) sont :

- Les actions de réduction des émissions doivent être de grande ampleur et immédiates : les scénarios qui prévoient de limiter le réchauffement à 1,5 °C impliquent que les émissions mondiales de gaz à effet de serre atteignent un pic entre 2020 et 2025. Dans le secteur énergétique, le recours aux combustibles fossiles devra être fortement réduit et les installations

2. Le pergélisol, parfois désigné par le terme anglais permafrost, est la partie d'un cryosol gelée en permanence, au moins pendant deux ans, et de ce fait imperméable. Le pergélisol existe dans les hautes latitudes (pergélisol polaire) mais aussi dans les hautes altitudes (pergélisol alpin). Il couvre un cinquième de la surface émergée, dont 90% du Groenland, 80% de l'Alaska, 50% du Canada et de la Russie (plus particulièrement dans sa partie sibérienne). Le pergélisol polaire en Sibérie est plutôt un pergélisol continu au-delà du 60° degré de latitude. Le pergélisol alpin est plus sporadique à cause du terrain coupé avec des expositions très diverses [Wik22a].

3. La probabilité d'un dépassement temporaire du seuil de 1,5 °C n'a cessé d'augmenter depuis 2015, année où elle était proche de zéro. Pour les années comprises entre 2017 et 2021, la probabilité de dépassement était de 10 %. Elle est passée à près de 50 % pour la période 2022-2026 [OMM22].

4. « Au-delà de +2 °C, on commencera à sortir du système de climat actuel et, à +4 °C, on entre dans un modèle inconnu », déclarait en décembre 2015 le climatologue Hervé Le Treut. « À +3 °C, l'évolution du climat ne sera pas linéaire, il y aura des effets locaux et brutaux » [Fut22].

bas-carbone déployées. Il ne s'agit pas uniquement de soutenir la construction d'infrastructures bas-carbone, mais d'arbitrer sur les équipements existants : sans fermeture anticipée d'une partie des exploitations de charbon, gaz et pétrole, le réchauffement ne pourra pas être limité à 1,5 °C⁵ [Ass22].

- Pour la première fois, un chapitre du rapport porte sur la maîtrise de la demande, et sans l'indiquer explicitement, sur la sobriété. Cela inclut la rénovation énergétique des logements, la réduction des voyages en avion et la baisse de la consommation de viande. Les actions sur la demande et donc les changements de comportements et modes de vie peuvent permettre une réduction des émissions de 40 à 70% d'ici 2050, tout en contribuant au bien-être. Ces changements de comportements sont individuels mais exigent des mesures collectives, puisqu'il est nécessaire de créer un cadre adapté pour qu'ils soient largement adoptés [Ass22].

Conséquences du réchauffement climatique

Les projections synthétisées dans les rapports du GIEC permettent de dresser les conséquences du réchauffement climatique au-dessus de 2 °C par rapport à l'ère pré-industrielle : la fonte des calottes glaciaires, la disparition accélérée du pergélisol qui, en libérant de très grandes quantités de méthane et de CO₂ participe, par boucle de rétroaction, au réchauffement en cours, la montée des eaux qui menace d'inondations de nombreuses villes et mégapoles côtières, de multiples îles et îlots (certaines îles du Pacifique sont déjà englouties), des régions entières et de grands bassins de vie. Ces inondations entraîneront des déplacements massifs de population qui s'ajouteront aux millions de migrants contraints de quitter des terres devenues infertiles à cause de ce même réchauffement climatique. Le dérèglement climatique est également à l'origine de manifestations naturelles de plus en plus fréquentes et intenses, comme la multiplication de tornades et cyclones tropicaux, de tempêtes et orages, d'incendies et de pluies torrentielles, de canicules, de sécheresses et également d'épisodes extrêmement froids [Wik22e].

Quantification de l'impact des activités humaines

Le forçage radiatif est la mesure de l'influence que possède tel ou tel facteur dans l'altération de l'équilibre des énergies entrantes et sortantes dans le système atmosphère / Terre. Il constitue un indice de l'importance du facteur donné en tant que mécanisme potentiel de modification du climat. Le forçage positif tend à chauffer la surface tandis que le forçage négatif tend à la refroidir [Sol18].

La température moyenne à la surface du globe a augmenté de 1,09 [0,95 ; 1,20]°C entre la période 1850-1900 et 2011-2020. La hausse à la surface des terres (1,59 °C) a été plus rapide qu'au-dessus des océans (0,88 °C). Depuis le cinquième rapport (2014), l'accumulation d'énergie dans le système climatique, quantifiée par les changements dans l'inventaire énergétique mondial, s'est imposée comme une mesure robuste du rythme du changement climatique sur des échelles de temps interannuelles à décennales. L'inventaire énergétique mondial quantifie le gain énergétique du système climatique associé à l'absorption de chaleur par les océans, au réchauffement de l'atmosphère, au réchauffement des terres et à la fonte des glaces. Le taux d'accumulation d'énergie

5. Le charbon est toujours de très loin la principale source d'électricité dans le monde : ce combustible a compté pour 35,1% de la production mondiale d'électricité en 2020. Il est, selon l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), responsable de près de 72% des émissions mondiales de CO₂ du secteur électrique et de près de 30% de l'ensemble des émissions mondiales de CO₂ liées à l'énergie. Pourtant, seuls 21 pays dans le monde s'étaient, à mi-2021, engagés à sortir du charbon pour leur production d'électricité, déplore l'AIE. Dans sa publication, mise en ligne mi-octobre à l'approche de la COP26, l'AIE détaille les engagements de sortie du charbon et les impacts possibles sur les émissions mondiales de CO₂. Les politiques et instruments développés pour éliminer le charbon de la production d'électricité sont présentés, avec en particulier 3 études de cas consacrées à la province de l'Ontario (Canada), au Royaume-Uni et à l'Allemagne. En l'absence de nouveaux engagements, « les fermetures de centrales à charbon dans le monde seront quasiment compensées par de nouvelles mises en service d'ici à 2025 », alerte l'AIE. Plus de 200 GW de centrales à charbon sont en cours de construction, principalement en Chine, en Inde et en Asie du Sud [Con21].

dans le système est équivalent au déséquilibre énergétique de la Terre. Par rapport au précédent rapport, le sixième rapport affiche une confiance accrue dans la quantification des changements de l'inventaire énergétique mondial. L'énergie continuera à s'accumuler au cours du 21^e siècle et se manifestera principalement par le réchauffement des océans, associé à une élévation continue du niveau de la mer [Glo21].

Le forçage radiatif anthropique total au cours de l'ère industrielle (1750-2019) est de 2,72 [1,96 à 3,48] W.m^{-2} . C'est le résultat du forçage positif des gaz à effet de serre (3,84 W.m^{-2} et du forçage négatif des aérosols avec (-1,1 W.m^{-2}). Cette estimation de l'ERF a augmenté de 0,43 W.m^{-2} par rapport aux estimations du cinquième rapport pour 1750-2011 [Glo21].

Un scénario socio-économique jugé très optimiste a été ajouté dans le dernier rapport (SSP1-1.9) sachant que le scénario le plus optimiste (SS1-2.6) était déjà jugé très optimiste. Il vise un forçage radiatif à 1,9 W.m^{-2} en 2100. Il implique de très faibles émissions de gaz à effet de serre et des émissions de CO_2 réduites à zéro net vers 2050. Avec le SSP 1-1.9, le forçage radiatif continue à élever la température jusqu'à 2040 en montant à 3 W.m^{-2} (vers 2030). Puis le forçage diminue et la température baisse un petit peu, relativement lentement. En résumé, malgré le forçage radiatif à 1.9 en 2100, la hausse est de 1,4 [1 ; 1,8]°C à la fin du siècle [Glo21].

Le pouvoir de réchauffement global est le rapport entre l'énergie renvoyée vers le sol en 100 ans par 1 kg de gaz et celle que renverrait 1 kg de CO_2 . Il dépend des propriétés radiatives et des durées de vie des gaz dans l'atmosphère. Par exemple, 1 kg de méthane (CH_4) réchauffera autant l'atmosphère que 28 à 30 kg de CO_2 au cours du siècle qui suit leur émission. Si le CO_2 est le gaz qui a le plus petit pouvoir de réchauffement global, il est celui qui a contribué le plus au réchauffement climatique depuis 1750, du fait des importantes quantités émises⁶.

Au cours des dix dernières années, sur les 41 Gt de CO_2 libérées en moyenne par an par les activités humaines, l'atmosphère en a absorbé 19, les réservoirs terrestres (biosphère et sols) 13 et les océans 9. L'atmosphère est le réservoir le plus affecté par les activités anthropiques : il a absorbé près de 50 % de la quantité de carbone émise au cours des cinquante dernières années.

A l'échelle mondiale, une personne a produit en moyenne 4,8 tonnes de CO_2 en 2019, selon le Global Carbon Project. Le Qatar, dont un habitant rejette 41 tonnes de CO_2 par an, devient alors le pays le plus émetteur. Avec 16 tonnes de CO_2 par personne, les Etats-Unis se classent au 11^e rang. La Chine descend elle au 50^e rang mondial, avec 7,3 tonnes de CO_2 par habitant. De son côté, la France se place en 78^e position, avec 4,9 tonnes de CO_2 émis par habitant. Toutefois, si on y ajoute les autres gaz à effet de serre contribuant au réchauffement planétaire, comme le méthane ou le protoxyde d'azote, un Français émet en moyenne 6,5 tonnes d'équivalent CO_2 par an, selon un rapport Haut conseil pour le climat, publié en juin 2021.

Par ailleurs, au-delà des émissions, si toute l'humanité consommait autant de ressources qu'un Français, il faudrait 2,7 planètes comme la Terre pour subvenir à nos besoins, selon un calcul du groupe de réflexion Global Footprint Network [Foo22]. Cet indicateur place la France au huitième rang des plus gros consommateurs du monde. A titre de comparaison, si tout le monde vivait comme un habitant de Chine, il faudrait 2,2 planètes. Le mode de vie d'un habitant des Etats-Unis nécessiterait quant à lui l'équivalent de 5 planètes. Pourtant, ces chiffres doivent aussi être analysés de la manière suivante : la Chine est un exportateur de CO_2 car elle émet des gaz à effet de serre pour produire et satisfaire la consommation d'autres pays comme la France, qui est donc importateur de CO_2 . En effet, le déplacement d'un grand nombre de moyens de production de la France en Chine fait qu'un Français importe donc beaucoup de CO_2 produit en Chine [Fra22b]. Ainsi, en prenant en compte les importations, la France émet 9 tonnes de CO_2 par habitant en 2019 (hors utilisation des terres, changement d'affectation des terres et foresterie, UTCATF).

À l'échelle mondiale, les terres forestières sont un puits de carbone. Le puits brut attribué à la biosphère (c'est-à-dire essentiellement aux forêts) compense 19 % des émissions anthropiques annuelles de gaz à effet de serre, soit environ 10 Gt CO_2 éq [Can07 ; Sta22].

6. Equivalence des gaz à effet de serre en prenant le dioxyde de carbone, CO_2 comme référence égal à 1 : méthane, CH_4 : 281 ; protoxyde d'azote, N_2O : 2651 ; hexafluorure de soufre, SF_6 : 235001.

Les forêts qui restent des forêts sont donc bien des puits de carbone. En intégrant la déforestation (terres forestières converties en d'autres usages), le secteur forestier devient à l'inverse une source de carbone. En effet, la déforestation entraîne des émissions liées à la perte des stocks de carbone forestier via la combustion et la décomposition des matières organiques. Ces émissions nettes (des terres boisées notamment) représentent environ 13 % des émissions anthropiques annuelles de gaz à effet de serre. [Le 18; Sta22].

Impact du secteur de l'aéronautique

Dans ce contexte, les contributions des différents secteurs de l'activité humaine sur la planète peuvent être analysées. Nous nous intéresserons particulièrement au secteur de l'aéronautique. Afin d'estimer la contribution de ce secteur au réchauffement climatique, le calcul s'effectue à partir de la consommation de kérosène connue pour exprimer, en premier lieu, l'émission de CO₂. La combustion d'un litre de kérosène émet près de 3 kg de CO₂, pour un coût d'achat par les compagnies aériennes estimé à environ 0,87 €/L⁷, prix auquel ne s'ajoute pas de taxes⁸.

Nous pouvons alors comparer les émissions de CO₂ entre différents modes de transport pour un individu grâce à un outil proposé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) qui calcule l'émission de CO₂ équivalent par personne, en France, en incluant les émissions directes, la production et la distribution de carburant et d'électricité mais sans inclure la construction du véhicule (voiture, vélo, batterie, train, avion...) et des infrastructures (routes, rails, aéroports...) [ADE22a].

Nous effectuons la comparaison avec le TGV (nous ne considérons donc pas le vélo, moyen de transport qui concurrence l'usage des pieds par son impact très faible sur le climat) qui est en France le moyen de déplacement qui génère le moins de CO₂ pour des trajets relativement importants, car il utilise directement l'électricité produite qui est décarbonée à 90% en France (79 g de CO₂ dégagés par kWh, 27 gCO₂/kWh en Suède et 402 gCO₂/kWh en Allemagne) [Pro20c; Fra22a]. La voiture est 111 fois plus émettrice de gaz à effet de serre que le train pour un trajet de 1000 km. La comparaison avec l'avion est plus délicate car il y a un changement important qui intervient à cette distance. Pour un trajet de 998 km, l'avion est 72 fois plus émetteur que le TGV (133 fois en prenant en compte les traînées de condensation). Pour un trajet de 1000 km, l'avion est 58 fois plus émetteur que le TGV (107 fois en prenant en compte les traînées de condensation⁹). Ce changement dans le calculateur, qui diminue l'impact de l'avion après 1000 km est du à une prise en compte d'un type de transport différent pour réaliser le calcul (court courrier ou moyen/long courrier) [ADE22b].

Ainsi, au regard de ces résultats, nous pouvons établir que l'avion est autant émetteur que la voiture par l'utilisation de l'unité de comparaison qui ramène au passager.km. Ces chiffres permettent une comparaison entre les modes de transport mais ne tiennent pas compte des

7. En mars 2022, le prix au gallon est de 3,50 \$/G pour le kérosène et de 3,78 \$/G pour le diesel [Ind22]. En juin 2021, il est à 1,89 \$/G et 2,13 \$/G [Ind22]. En prenant 1 gallon = 3,78 litre et 1 dollar = 0,95 euro [XE22], nous pouvons donc calculer le prix en €/L. En mars 2022, le kérosène vaut 0,87 €/L et 0,95 €/L pour le diesel et en juin 2021, 0,47 €/L et le diesel 0,53 €/L. Les prix sont donc similaires entre les deux carburants mais il faut ajouter les taxes pour le diesel afin de retrouver le prix affiché en station-service.

8. Depuis 1944 et la Convention internationale de Chicago, le secteur aérien bénéficie d'une exemption de taxe sur le carburant. A l'époque, l'objectif est de favoriser l'essor du trafic aérien et d'encourager les échanges au lendemain de la guerre. La convention est donc adoptée par les 191 Etats membres de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale [Fra19].

9. Les traînées de condensation sont des panaches blancs observables dans le ciel après le passage d'un avion. Elles se forment à haute altitude (de 8 à 13 km) à la sortie des réacteurs si l'air environnant est suffisamment froid et humide. Les traînées de condensation sont constituées de cristaux de glace, formés par la condensation de la vapeur d'eau émise par les moteurs, autour de noyaux de condensation présents dans les gaz de combustion et dans l'atmosphère. Les traînées de condensation peuvent s'estomper quelques secondes seulement après leur formation, par sublimation de la glace (on parle de traînées non persistantes), ou persister jusqu'à quelques heures pour former des nuages induits du type cirrus (on parle alors de traînées persistantes si elles conservent une forme linéaire ou cirrus de traînées si elles ne conservent pas de forme linéaire).

usages. En effet, l'avion permet d'aller très rapidement à de longues distances. La voiture est plus généralement utilisée pour des courts trajets (par exemple, entre le domicile et le travail).

Prenons l'exemple d'une personne qui utiliserait son véhicule tous les jours pour aller au travail sur une distance de 50 km (aller et retour). Cette personne émet alors 9,65 kgCO₂ par trajet (0,99 kgCO₂ pour une voiture électrique). Admettons qu'elle effectue ce trajet 250 fois dans l'année, soit 12 500 km. Elle émet donc environ 2400 kgCO₂. Un voyage en avion de cette même personne dans l'année pour faire 2x6600 km (aller-retour environ pour la Guadeloupe) aura alors presque autant d'impact (2x1012 kgCO₂eq en prenant en compte les trainées de condensations) et lui fera quasiment doubler son bilan carbone annuel, en augmentant son impact à environ 4,4 tonnes de CO₂ pour la seule part des transports. Il est également intéressant de se poser la question de l'impact principal de l'avion : plus le vol est long, plus l'impact diminue si on le rapporte en passager.km. En effet, l'atterrissage et le décollage sont les deux phases qui émettent le plus de gaz à effet de serre. Si cette même personne effectuait des trajets de 600 km (par exemple, entre Paris et Toulouse) : en avion, 138 kgCO₂eq, 116 kgCO₂eq en voiture et 1 kgCO₂eq en TGV. Une étude du Réseau Action Climat (RAC) analyse les facteurs de choix entre les transports, suivant les trajets effectués. De porte à porte, entre Paris et Toulouse, le RAC estime que le train est légèrement plus long que l'avion (un peu moins de 5 h pour le train et un peu plus de 4 h pour l'avion sachant que la durée du vol n'est que de 1h15) [Res22].¹⁰

Il est également intéressant d'analyser l'impact par heure de transport ou par trajet. Monter à bord d'un avion rendra un trajet 125 fois plus émetteur en moyenne que de monter dans une voiture et plus de 1500 fois plus émetteur que de monter dans un train [The19].

Comme nous l'avons constaté, les impacts de l'ensemble d'un transport sont difficiles à établir étant donné qu'ils doivent tout d'abord comprendre la somme des impacts directs mais aussi des impacts à la fabrication jusqu'à la production d'un déchet ou son recyclage, qui nécessitent de l'énergie et du transport. Concernant l'aviation, le calculateur de l'ADEME propose déjà de prendre en compte une estimation de l'impact des trainées de condensation. Il devrait intégrer ces autres impacts dans les prochaines versions.

La contribution totale du secteur aérien au réchauffement climatique inclut les effets de différents phénomènes comme les émissions directes de CO₂ mais aussi de NO_x, de vapeur d'eau ainsi que la formation de trainées de condensation, d'aérosols de suie et d'aérosols sulfatés. Le calcul du potentiel de réchauffement global de l'ensemble de ces facteurs indique que le secteur aérien a un impact trois fois plus important que celui retenu par la seule prise en compte des effets du CO₂, passant de 1.59 % du forçage radiatif global à 4,9 % [Lee22]. Notons que cette estimation se base sur l'exploitation de l'avion et ne prend donc pas en compte sa fabrication, sa maintenance, l'impact des déchets/recyclage ainsi que la durée de vie de l'avion. En effet, cet ensemble de contribution est attribué à d'autres secteurs (au secteur industriel pour la fabrication par exemple.)

Effectuons le parallèle avec une voiture. Les estimations montrent que le véhicule électrique émet moins de CO₂ au cours de son utilisation. Le coût environnemental de son exploitation dépend alors du mix énergétique du pays où la batterie est rechargée. Par conséquent, en France, c'est la fabrication de la batterie qui a aujourd'hui un impact à cause de l'extraction des ressources minières pour sa fabrication. La prise en compte de cet impact permet alors d'estimer à partir de quel nombre de kilomètres effectués cet impact est amorti. Ce type d'étude est déjà effectué pour la comparaison entre véhicule électrique et thermique. Cette distance est estimée entre 30000 et 40000 km par l'institut Carbone 4 sachant que des garanties de batterie sont proposées actuellement par des fournisseurs jusqu'à 160000 km¹¹.

10. Il est intéressant d'analyser les comparaisons proposées par l'ADEME [ADE22c]. 2400 kgCO₂eq c'est aussi 12 canapés convertibles, 103 jeans en cotons, 15 ordinateurs portables, 73 smartphones, 129 jours de chauffage au gaz, 331 repas avec du bœuf et 4706 repas végétariens. Notons qu'aujourd'hui, avec toutes ses activités confondues (numérique, transport, habitation), un français émet en moyenne 10 tonnes de CO₂eq par an. Pour atteindre l'objectif des accords de Paris, il nous faut diviser cet impact par 5 et arriver à 2 tonnes d'ici 2050.

11. Il est aussi intéressant de regarder les autres impacts par exemple sur la qualité de l'air, le bruit (qui a un

Enfin, le secteur aéronautique concerne aussi d'autres activités. Nous retrouvons les activités de loisirs (aérodromes et aéro-clubs) et, plus important contributeur, le transport de fret. De plus, il y a une part importante du trafic qui est due à l'aviation d'affaires (jet privé). Une demande de transparence est réalisée afin de quantifier l'ensemble des contributions. Notons pour l'aviation d'affaires que certaines entreprises françaises sont bonnes élèves sur ce point malgré que la majorité établissent des objectifs, sans toutefois s'engager, et ne souhaitent pas publier leur bilan.

Notons également que l'aéronautique militaire a un impact non négligeable. Certains pays proposent des bilans de leur activité militaire et des estimations sont également réalisées¹² [CEO21]. Notons que dans un contexte d'interventions militaires à l'extérieur d'un pays, la capacité de projection suppose de minimiser les contraintes logistiques et de maximiser l'interopérabilité des forces. Le recours à un carburant unique pour les véhicules terrestres, les navires et l'aéronautique s'est imposé depuis une vingtaine d'années. Il ne peut dès lors s'agir que d'un carburéacteur qui s'inscrit dans une stratégie de convergence des spécifications militaires et civiles. [Min15] On peut supposer que c'est pour cette raison que le secteur militaire peut avoir intérêt à utiliser des technologies de l'hydrogène (pour des avantages sur la thermique et le bruit, par exemple, pour des missions de reconnaissance) mais le produirait principalement par reformage d'hydrocarbures¹³.

Objectifs du secteur de l'aéronautique commercial

Pour le cas spécifique du transport aérien international, la responsabilité de limiter ou de réduire les émissions de gaz à effet de serre relève de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale (OACI), institution spécialisée des Nations Unies. Le secteur aérien a adopté en 2016 avec l'OACI un accord (CORSIA¹⁴), applicable à compter de 2020, sur un dispositif mondial, basé sur le marché, qui doit permettre d'atteindre l'objectif d'une croissance neutre en carbone du transport aérien international, à compter de 2020. Pour atteindre cette ambition, les compagnies aériennes, les aéroports ainsi que l'industrie aéronautique, réunis au sein de leur association internationale ATAG (Air Transport Action Group), se sont fixés, dès 2009, des objectifs de réduction des émissions de CO₂. Ces objectifs sont tels que définis par l'Association Internationale du Transport Aérien (IATA). Ils impliquent l'amélioration de l'efficacité énergétique de 1,5% par an d'ici 2020 ou encore la croissance neutre en émissions de CO₂ à partir de 2020 à travers les avancées technologiques, l'optimisation de leurs opérations, le développement de biocarburants et la compensation carbone par des mesures de marché. Dans ce contexte, les industriels se sont engagés pour 2050 à diminuer de 75 % les émissions de CO₂ et de 90 % pour les émissions de NOx de leurs avions, ceci rapporté au nombre de passagers et à la distance parcourue (par rapport à l'année 2005) [ATA08 ; LaT15].

Au niveau de l'Union Européenne, les objectifs sont basés pour l'instant seulement sur les émissions directes de CO₂, comme sur la scène internationale. La feuille de route législative « Fit for 55 » (adoptée en 2021 dans le but de réaliser une diminution de 55% des émissions d'ici 2030) propose alors une transformation globale des économies européennes en affichant les prérogatives suivantes pour l'aéronautique [Min19] :

- dans le cadre du système EU Emissions Trading System, le nouvel ensemble de lois sur le climat propose une accélération de la réduction des quotas en passant à -4,2% par an à

effet sur la santé). Pour le véhicule électrique, le poids plus important des batteries entraîne une émission plus importante de particules fines à cause du freinage et des pneumatiques qu'un véhicule thermique. En effet, pour ces émissions, ce n'est pas le pot d'échappement qui détient la part la plus importante. Ces aspects sont tout aussi importants pour le secteur de l'aéronautique.

12. Les estimations concernant la France sont plus importantes que pour l'Allemagne mais moins que pour le Royaume Uni.

13. Le reformage est un procédé chimique qui permet, à partir de composés hydrocarbonés mélangés à de l'air ou à de la vapeur d'eau, de produire un gaz riche en hydrogène.

14. Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation, en français « Régime de compensation et de réduction de carbone pour l'aviation internationale »

partir de 2023 (contre -2,1% auparavant) et la suppression des quotas gratuits pour les vols intra-européens à horizon 2027 ;

- exempté jusqu'à ce jour de taxe sur le kérosène, une taxation progressive est suggérée sur les vols intra-européens à un taux minimum de 38 centimes d'€/litre à partir de 2033 pour les vols commerciaux, et 2023 pour l'aviation privée (affaires ou loisirs) ;
- un mandat d'incorporation obligatoire de carburant durable pour l'aviation (comme les biocarburants avancés ou le kérosène de synthèse) dans les aéroports européens est suggéré, augmentant graduellement de 2 % en 2025 à 63 % en 2050. Il prévoit d'exclure les biocarburants à base de cultures (de 1^{re} génération).

Nous présentons une critique de ces objectifs, réalisée par l'institut Carbone 4 (cabinet de conseil qui vend des bilans carbone aux entreprises, présidé par Jean-Marc Jancovici et Alain Grandjean) [Car21] :

- l'ensemble de ces mesures va dans le bon sens puisqu'elles traduisent mieux l'externalité CO₂ dans les coûts du transport aérien et encouragent le développement d'alternatives énergétiques bas carbone ;
- cependant, les vols extra-européens, représentant plus de 60% des émissions, ne sont toujours pas pris en compte (ils ne seraient concernés que par le système international de l'OACI, CORSIA, très peu contraignant). D'autre part, les émissions autres que le CO₂ (traînées de condensation et cirrus induits) représentant la moitié à deux tiers de l'impact de l'aviation sur le climat ne sont pas abordées dans la proposition ;
- la date de mise en place de la fiscalité sur le kérosène pour les vols commerciaux reste très lointaine.

Finalement, pour mettre en place un système de compensation carbone qui sera utilisé comme outil pour atteindre la neutralité en 2050, la Commission Européenne a demandé une mise à jour en août 2020 à l'Agence de l'Union européenne pour la sécurité aérienne (EASA) afin de prendre en compte les effets des autres facteurs impactants, comme les traînées de condensation [Eur20]. Notons que la compensation carbone fait l'objet de débats importants car les analyses de son utilisation actuelle montrent qu'elle ne tend pas forcément à diminuer les impacts [LeM19].

Selon un rapport de 2015 commandité par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et de l'Energie et par le Ministère de l'Agriculture et des Espaces ruraux [Min15] , les engagements pris par le transport aérien sont considérés comme tout à fait réels même s'ils ne sont pas à la mesure de ceux qui ont été pris pour d'autres secteurs (réduction de 23% des budgets carbone d'ici 2018 et de 38% en 2023 par rapport à 2013 pour le résidentiel tertiaire ; 48% de réduction en 2023 par rapport à 1990 pour l'industrie manufacturière...). Malgré cela, le rapport affirme que ces engagements ne sont pas réalisables sans la prise en compte de biocarburants faiblement émetteurs de gaz à effet de serre. En effet, comme pour la mise en place de la Stratégie National Bas Carbone (SNBC), introduite par la Loi de Transition Energétique pour la Croissance Verte (LTECV) en 2015, ce rapport part du principe que les ruptures technologiques possibles pour le transport aérien ne s'inscrivent pas dans un avenir suffisamment prévisible. Dans ces conditions, ils affirment que le recours à des carburants alternatifs ne peut avoir une motivation économique, sauf si le coût induit par les émissions de gaz à effet de serre, au travers des mesures de marché, est suffisant pour compenser l'écart de prix entre carburants fossiles et carburants alternatifs, dont le coût de production est durablement plus élevé.

Selon le dernier rapport de l'Agence Internationale de l'Energie [Age21], l'objectif que les industriels se sont fixés semble difficile à atteindre, en prenant en compte la croissance du secteur, puisque l'étape intermédiaire d'une neutralité carbone impliquerait de remplacer des vols domestiques par des trajets en train, de limiter le trafic aérien mondial au niveau de 2019 pour les long-courriers (y compris en augmentant les prix des billets), et d'utiliser 45 % de biocarburants [LeM21].

Scénarios envisagés pour l’aviation civile

Les principaux avionneurs prévoient une croissance importante du trafic aérien qui nécessiterait le doublement de la flotte actuelle d’avions pour 2035 [Air21b ; Boe21]. Dans ce contexte, les estimations publiées, pour les vingt prochaines années, par les avionneurs Airbus et Boeing visent une augmentation de la flotte mondiale pour atteindre les 45240 avions en 2035. Une étude réalisée par le cabinet McKinsey en 2020 dans le cadre des projets Clean Sky 2 et Fuel Cells and Hydrogen 2 [McK20c] propose des prévisions sur la composition de la flotte qui permettraient de répondre aux enjeux environnementaux, uniquement en utilisant le levier de l’efficacité technologique. Ce rapport prend en compte l’état de l’art¹⁵ de 2020, issu de la recherche scientifique, pour établir l’impact global au réchauffement climatique de l’ensemble des contributions d’un vol d’avion. Les scénarios envisagés considèrent l’utilisation d’une propulsion utilisant de l’hydrogène liquide d’ici 2050 pour 40 à 60 % de la flotte, le reste des avions devant être propulsé par des carburants synthétiques. Le besoin estimé en hydrogène liquide devrait alors atteindre 10 à 40 millions de tonnes d’ici 2040 pour le secteur.

Dans ce rapport, l’utilisation de la pile à combustible (PàC) est très prometteuse et permet de réduire de 75 à 90 % l’impact climatique par rapport au kérosène. En effet, la réaction d’oxydo-réduction qui permet de générer de l’énergie électrique par cette technologie ne produit théoriquement que de l’eau qui peut par ailleurs être utilisée pour répondre à d’autres exigences des spécifications du cahier des charges d’un avion. La chaleur produite par la réaction exothermique tout comme le gaz en sortie de la PàC, pauvre en oxygène, peuvent être utilisés pour d’autres fonctions à bord. L’objectif proposé est d’utiliser la PàC prioritairement pour les vols courts-courriers qui émettent 24 % des émissions directes de CO₂ tout en représentant 53 % de la flotte d’avions totale (<165 passagers et <2000 km). Cette utilisation devrait permettre de réduire de 70 à 80 % l’impact sur le climat de ce segment de marché pour un coût augmenté du prix de la place entre 20 et 30%. L’objectif technologique en terme de densité de puissance massique à atteindre pour le système¹⁶ utilisant la pile à combustible est fixé pour ce segment de marché entre 1,7 kW.kg⁻¹ (pour une puissance inférieure à 5 MW) et 2 kW.kg⁻¹, valeur déjà atteinte pour des systèmes de plus faible puissance.

L’atteinte de ces objectifs nécessite, au préalable, de passer par plusieurs étapes de développement d’un système spécifique jusqu’à la validation de son utilisation en conditions embarquées. Pour arriver à atteindre ces objectifs, les prochains avions qui sortiront des lignes de montage d’ici 2035 devront donc être adaptés à l’utilisation d’hydrogène. Dans ce scénario, le reste de la flotte est alimenté en carburant de synthèse (réduction de l’impact pour le climat estimé entre -30% et -60%, par rapport au kérosène conventionnel) et la combustion hydrogène est proposée pour les vols moyens et long-courriers (réduction de l’impact pour le climat estimé entre -50% et -75%), en mettant en avant un potentiel coût moins important. La limite identifiée pour l’utilisation de PàC pour ces vols est principalement dû au coût et à la nécessité d’un système de refroidissement trop important.

L’usage de carburants alternatifs

Dans la mesure où l’incorporation de carburants alternatifs est supposée permettre aux acteurs du transport aérien de réduire significativement leur empreinte en termes de gaz à effet de serre, un taux d’incorporation faible, à l’image du transport routier, n’a pas été considéré comme satisfaisant au regard des engagements souscrits. En matière de carburants routiers, il ne semble pas possible d’aller au-delà de 10% d’incorporation de carburants bio-sourcés sans mobiliser de nouvelles terres et modifier de façon importante les moteurs. Or, si on considère la moyenne de

15. L’état de l’art est l’état des connaissances dans tout domaine donné (scientifique, technique, artistique, médical, etc.) à un instant donné.

16. Une PàC ne peut pas être opérationnelle toute seule. Pour fonctionner, elle est utilisée dans un système qui permet de la démarrer, de fournir et d’extraire les gaz nécessaires à son fonctionnement, de réguler sa température ainsi que d’autres fonctions liées à la production d’énergie électrique et thermique.

réduction des émissions de gaz à effet de serre des biocarburants, qui est de 65%, cet objectif conduit à un gain net maximal en gaz à effet de serre de 6,5%. De ce point de vue, le taux d'incorporation de biocarburants aéronautiques ouvre des perspectives plus intéressantes : à 50% d'incorporation, l'abattement des émissions de gaz à effet de serre est significatif (plus de 30%).

Dans la perspective d'une réduction des émissions du secteur aérien sans remise en cause de sa forte croissance, la question de la quantité de ressources disponibles pour une production importante est donc un facteur essentiel d'acceptabilité par les acteurs. Ainsi, ils estiment que les biocarburants envisagés pour l'aéronautique doivent être de seconde génération¹⁷ [LeM21].

L'hydrogène, une rupture technologique

Considérons à présent l'utilisation de l'hydrogène dans les avions. L'implémentation de ces nouvelles technologies doit tout d'abord répondre à la problématique principale causée par le stockage de l'hydrogène. En effet, pour atteindre une densité énergétique massique et volumique proches de celle du kérosène conventionnel¹⁸, l'hydrogène doit être stocké à l'état liquide et donc sous forme cryogénique. Les réservoirs des avions doivent être en capacité de maintenir l'hydrogène à -253 °C [BAZ20].

La confirmation de la faisabilité et la certification de ce type de stockage pour l'aviation est donc très attendu par les instances décisionnaires. En France, un appel à projet de l'Agence Nationale de la Recherche est lancé en 2022 pour accompagner ce développement. De son côté, Airbus a annoncé la création d'ici 2023 de deux centres de développement complémentaire à Nantes et à Brême (Allemagne) pour travailler sur le sujet [Air21a].

Finalement, les avions utilisant des PàC devront aussi satisfaire de nouvelles exigences sur l'architecture électrique (déploiement de nombreux moteurs électriques sur la voilure par exemple), contrairement aux avions à turbine à hydrogène ou aux carburants synthétiques. Ces nouvelles architectures ont fait l'objet de nombreuses études.

Analyse de Cycle de Vie (ACV), du puits à la roue et jusqu'à la production potentielle de déchets

Les analyses de cycle de vie sont un outil pour permettre de prendre en compte l'ensemble des impacts d'un système sur le climat. Actuellement les estimations sont cloisonnées par secteur, ce qui permet d'établir des objectifs. Ainsi, pour connaître la contribution d'une technologie sur le climat, des études approfondies doivent être réalisées afin d'établir les contributions, à chaque partie de la chaîne de production, d'exploitation et jusqu'à la gestion des déchets.

L'introduction et l'objet de cette thèse n'étant pas destinés à réaliser ce travail, nous nous intéressons de façon simplifiée à l'impact du platine, matériau indispensable pour réaliser des réactions d'oxydoréduction dans une PàC. En effet, il est possible d'utiliser des alliages à partir de platine mais sa suppression complète est très délicate par soucis de stabilité et de durée de vie [CNR19]. Notre périmètre d'étude portera sur l'extraction de ce métal, sans considérer son transport et nous analyserons seulement son impact sur le climat (nous n'aborderons donc pas l'impact sur l'eau, la biodiversité ou encore l'occupation des terres).

17. Les biocarburants « de première génération » sont soit du biodiesel (pour les véhicules diesel), soit du bioéthanol (pour les véhicules essence). Le biodiesel est produit à partir d'huiles végétales, principalement de colza, de tournesol, de soja et de palme, ou bien de graisses animales, ou encore d'huiles usagées. Le bioéthanol est quant à lui issu de la fermentation de produits agricoles alimentaires comme la betterave, le blé, la canne à sucre ou le maïs. Ils sont déjà produits à échelle industrielle, bien qu'en quantités limitées du fait de leur concurrence avec les cultures alimentaires. Les biocarburants de seconde génération sont censés remédier, à l'avenir, à ce problème. Ils sont fabriqués à partir de lignocellulose contenus dans le bois (résidus forestiers), dans la paille (résidus agricoles), ou dans des plantes de cultures dédiées. Les biocarburants de troisième génération, ou algocarburants, doivent être produits à partir d'algues, mais aussi de microalgues ou de bactéries.

18. Pour la densité massique, l'hydrogène est trois fois plus énergétique que le kérosène mais quatre fois moins en ce qui concerne la densité volumique

Afin d'utiliser le platine, il faut tout d'abord l'extraire d'une mine. Il en resterait un stock de 29000 tonnes sur Terre¹⁹ [Gor06]. Les réserves connues sont très concentrées sur peu de pays, surtout en Afrique du Sud (80 %) et en Russie. Ces dernières années, de nouvelles mines ont été ouvertes et des techniques d'exploitation plus sophistiquées ont permis de soutenir la demande en platine des industriels du monde entier (particulièrement pour l'industrie automobile pour la fabrication des pots d'échappement catalytiques) [Con14]. D'après l'Afhypac, l'association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, le platine ne serait pas un frein au développement des piles à combustible mais recommande une vigilance particulière des acteurs sur ce sujet [Hyd21].

En 2018, la production mondiale a totalisé 160 tonnes environ [Str20]. Selon une estimation proposée par France Stratégie, pour produire un kilogramme de platine, 20600 tonnes de CO₂ sont émis pour une tonne extraite et raffinée de platine²⁰. Considérons une voiture commercialisée depuis 2014 et fonctionnant à l'hydrogène avec des PàC, la Toyota Mirai. Il faut environ 30 grammes de platine pour fabriquer la PàC de 114 kW de cette voiture²¹.

Par conséquent, on peut estimer l'extraction de 30 g de platine pour une PàC de 114 kW à 618 kg CO₂éq. Pour un avion court-courrier (puissance de 5 MW), nous proposons d'effectuer une estimation d'un besoin en prenant pour hypothèse la linéarité du besoin en platine, quelle que soit la puissance de la PàC²². Il faudrait alors 1316 g de platine soit 27100 kgCO₂q. Nous pouvons alors considérer que pour un trajet de 600 km (par exemple entre Toulouse et Paris), l'amortissement de l'impact sur le climat de l'extraction du platine correspond à la réalisation de 400 trajets. Sachant que la durée de vie d'un avion est estimée en fonction de son nombre de cycles c'est-à-dire du décollage à l'atterrissage (généralement 100000 prévus), cela correspond donc à moins de 1%. Prenons maintenant en compte la maintenance, c'est-à-dire la fréquence à laquelle il faut changer les cellules d'une PàC à cause du vieillissement des composants. En considérant la durée de vie d'une PàC de 20 000 h, cela correspond alors à 16000 allers-retours entre Toulouse et Paris (1h15 de vol) et donc à 32000 trajets. Ainsi, nous pouvons considérer que le cycle de vie de la PàC correspond à 32% de celui de l'avion ce qui augmente l'impact du platine à 1,25% du cycle. Par ce calcul, il semble donc que l'extraction du platine rapportée à l'utilisation d'un avion à kérosène conventionnel ne soit pas très impactant [Str20].

Le platine n'est pas le seul métal nécessaire à l'avion plus électrique. Le cuivre est aussi très utilisé comme d'autres métaux afin de mettre en place l'électronique de bord, convertisseur et autre équipement nécessaire. Ainsi, des rapports détaillent par exemple la nécessité d'électrifier les extractions minières, sachant que malgré cela, il y aura d'autres impacts environnementaux particulièrement liés aux déchets (11 tonnes de minerai pour produire environ 30 g de platine)

19. Dans la publication de Gordon et al. [Gor06], il est estimé que si tout le platine disponible est utilisé pour opérationnaliser une flotte de 500 millions de voitures à pile à combustible, ce stock ne tiendrait que 15 ans. Cette estimation date de 2006.

20. En matière de risque environnemental, les métaux critiques sont d'abord le rhodium, suivi de l'or, le platine, le palladium et le mercure. Pour ce qui est de restrictions sur l'approvisionnement (débit de production), les problèmes se situent surtout au niveau du thallium, du plomb, du rhodium, du manganèse, de l'arsenic, de l'or, du rhénium et du platine. Pour en obtenir une once, il faut extraire environ 10 tonnes de minerai, 2 fois plus que pour extraire une once d'or pur.

21. A titre de comparaison, pour une voiture équipée d'une batterie de 24 kWh (environ 160 km d'autonomie), il faut donc 2,7 kg de Lithium (14,4 kg de carbonate de Lithium). Au regard de la bibliographie disponible, les impacts environnementaux de la fabrication de la batterie peuvent varier suivant la chimie ou les procédés de fabrication utilisés. En effet, l'étude « Review of Battery Life-Cycle Analysis : State of Knowledge and Critical Needs », parue en 2010 provenant du laboratoire américain Argonne, montre que la demande énergétique pour les phases de mise à disposition des matériaux et de fabrication d'une batterie Li-Ion va de 125,3 MJ/kg (Ishihara et al.) à 224 MJ/kg (Rydh and Sanden, 2005)(de 96 à 144 MJ/kg juste pour la fabrication). L'extraction du lithium génère 15 tonnes de CO₂ pour une tonne produite par l'exploitation de roches dures.

22. Cette hypothèse est largement critiquable par comparaison aux objectifs proposés pour les voitures qui évoluent en fonction de la quantité de platine rapportée à la surface d'une cellule de PAC, sachant que plusieurs cellules sont connectées en parallèle pour atteindre des densités de puissance importantes : pour une PàC de 100 kW, 20 g en 2010, 16 g en 2015, 12,5 g en 2020 et un objectif final inférieur à 10 g [Pol19]. Notons que le cahier des charges des industriels de l'automobile visait en 2015 1 W.cm⁻² de surface active avec le moins de platine possible (idéalement 0,1-0,2 g_{Pt}.kW) [Act15]

[Les22]. Dans un rapport sur l'industrie minière, le cabinet McKinsey estime qu'il pourrait manquer entre 5 et 8 millions de tonnes de cuivre en 2030, et entre 700000 et un million de tonnes de nickel pour satisfaire aux besoins de l'énergie et des transports pour la transition climatique [McK20a ; McK20b].

Enfin, pour produire l'hydrogène par l'électrolyse de l'eau, il faut également du platine (pour l'électrolyse, des procédés sont en développement sans platine). Nous devons alors, de plus, analyser l'impact du platine dans un électrolyseur pour chaque quantité d'hydrogène consommé par l'avion. La mise en place d'une filière de recyclage du platine doit également être prise en compte afin de compléter l'impact de ce matériau [Duc16].

Et la demande en énergie ?

La transformation énergétique d'une part importante de la flotte va demander une production croissante de nouveaux carburants. Couplée à la croissance du secteur, il est donc nécessaire de se poser la question de la fourniture de l'énergie décarbonée pour répondre à ces prévisions. Afin d'analyser ce point, nous nous focaliserons sur le rapport de RTE « Futurs Énergétiques 2050 » [rte22]. RTE analyse le sujet de la fourniture d'électricité à l'échelle de la France. Le gestionnaire du réseau d'électricité réalise des prévisions dans une partie du rapport spécialement consacrée à l'H₂ (chapitre 9), en se basant sur une production à partir de l'électrolyse de l'eau.

Deux scénarios sont proposés en comparaison. Le premier scénario est celui de référence où la production d'hydrogène est seulement utilisée pour décarboner les utilisations actuelles de cette molécule (raffinage, engrais) et quelques usages pour le transport routier. Le second scénario, nommé "hydrogène +", prend en compte un besoin supplémentaire de +100 TWh d'ici 2050, par rapport au scénario de référence. Si la production excédentaire est effectuée intégralement en France, en se basant sur une seule filière de production, il faudrait installer une puissance supplémentaire (par rapport au scénario de référence) estimée à 15,9 GW pour un nucléaire nouvelle génération ou à +31 GW de puissance installée d'éolien en mer (sachant que le scénario de référence, une fourniture de 655 TWh est estimée pour 2050 alors qu'en 2019, nous disposons de 136,2 GW installés qui fournissent 537,7 TWh annuellement). En 2050, la part considérée pour l'aéronautique est d'environ 4/40 TWh, soit 10% de l'énergie finale consacrée pour l'utilisation d'H₂ pour le transport aérien et de 40/130 TWh, soit 30% pour le scénario "hydrogène +" (soit l'équivalent de 18 réacteurs anciennes génération ou de 10 réacteurs de type Réacteurs Pressurisés Européens (EPR)²³.

Le scénario "hydrogène +" considère une utilisation plus large de l'hydrogène que le scénario de référence. La consommation est basée sur la SNBC. Concernant le transport aérien, cette stratégie vise à la fourniture d'hydrogène pour l'utilisation de carburant de synthèse afin d'alimenter 50% des vols, les autres vols étant alimentés par du kérosène conventionnel (la proposition est que l'impact climatique soit compensé par l'utilisation du marché du carbone).

Essayons à présent de déterminer, avec des hypothèses simplificatrices, si ce scénario permettrait de répondre aux besoins en hydrogène pour 2050 dans les perspectives du rapport de McKinsey « Hydrogen Powered Aviation » où 50 % de la flotte serait convertie à l'hydrogène, en utilisation directe par PàC et combustion d'H₂. L'objectif est de calculer, dans un cas où les technologies d'H₂ sont au stade de l'exploitation commerciale, quelle part de la flotte (en estimant que la flotte internationale soit composée de la même manière que la flotte effectuant des vols par et sur le territoire français) pourrait être approvisionnée en H₂ directement, grâce à un report de la production finale utilisée pour les carburants de synthèse vers l'utilisation directe d'H₂.

Pour établir une consommation globale, utilisons le pronostic proposé par l'Atelier d'Écologie POLitique (ATECOPOL) dans son article sur l'avion à hydrogène (publié sur un blog du site Mediapart) [ATE20]. Si nous considérons que 50% des vols en France s'effectuent par l'aéroport

23. Avec le parc nucléaire français actuel, Électricité De France (EDF) annonce 6 TWh de production annuelle pour une puissance installée de 900 MW et les résultats récents de la technologie EPR (en 2019, réacteur Taishan 1, en Chine), sont de 12 TWh fournis pour 1650 MW installés).

de Paris-Charles de Gaulle, que nous nommerons par la suite Paris-CDG (cette estimation considère donc les vols internationaux au départ ou à l'arrivée de France, qui transitent en majeure partie par cet aéroport), nous pouvons alors redéfinir le calcul réalisé dans les estimations de l'ATECOPOL pour Paris-CDG comme étant égal à 50 % des vols de la France. Si nous considérons une flotte de 50% propulsée à l'H₂, le nombre de vols de Paris-CDG peut être assimilé à 100% du besoin en hydrogène de l'aviation française pour 2050. Pour Paris-CDG, l'ATECOPOL considère un besoin de 56 TWh (en comparaison, 2 TWh sont estimés pour l'aéroport de Toulouse-Blagnac). Il y a donc une différence de 16 TWh entre la part proposée en production par RTE et le besoin estimé pour une conversion de 50% de la flotte en hydrogène. En prenant une hypothèse de proportionnalité de la puissance nécessaire à installer pour les réacteurs nucléaires de dernière génération (EPR) en fonction du besoin énergétique, il faudrait alors 2,54 GW à installer additionnellement (donc 1,5 nouveau réacteur EPR). Ainsi, au total, il faut utiliser 4 réacteurs EPR (l'équivalent en ancien réacteur est de 8,1) pour Paris-CDG en partant de l'étude de RTE) pour alimenter 50% de la flotte en H₂²⁴.

Ces calculs permettent de montrer que si le besoin énergétique des prévisions RTE est bien couvert, un report entre l'utilisation de carburant de synthèse basée sur l'hydrogène et l'utilisation en hydrogène pur est possible pour 43% de la flotte. Dans cette estimation, nous serions donc en mesure d'alimenter 43% de la flotte en hydrogène pur ou en carburant de synthèse. Le reste de la flotte doit alors fonctionner en carburant conventionnel ou avec des bio-carburants ou en hydrogène importé.

Ces estimations sont données à titre d'information pour permettre de comprendre les nouvelles problématiques liées à l'utilisation des technologies H₂ mais ne doivent pas être interprétées comme une étude scientifique sur le sujet. Nous sommes convaincus que si les avancées technologiques sur l'avion hydrogène se poursuivent, le réseau RTE proposera un scénario "hydrogène ++" pour satisfaire les besoins de tout le secteur.

La différence de notre résultat concernant la puissance à installer par rapport à celui proposé dans l'article de l'ATECOPOL provient, à notre avis, principalement du fait que RTE propose d'utiliser les pics de production d'électricité du réseau pour produire l'hydrogène et ainsi participer à l'équilibrage du réseau. De plus, le rapport RTE est basé sur les objectifs du Plan de Relance et l'application de la SNBC qui ne prend pas en compte l'hypothèse d'un potentiel déploiement important des avions à hydrogène à l'horizon 2050. C'est pour cette raison que RTE prévoit d'utiliser l'H₂ pour le secteur aérien afin de fabriquer essentiellement les carburants de synthèse (e-kérosène, qui utilise également du CO₂ pour sa production) à hauteur de 50 % de la demande pour les vols sur le territoire²⁵ [Min20].

Selon Jean-Marc Jancovici [Jan20], outre le fait que le nucléaire est actuellement la source d'énergie proposant une installation moins importante en terme de puissance installée pour une production massive d'hydrogène (la durée de vie du nucléaire actuel, à base de fission d'uranium, n'est guère que d'un siècle et demi, alors qu'il ne représente que 5% de l'approvisionnement

24. La temporalité est également un enjeu important car l'installation de nouvelles centrales, quel que soit le type d'énergie, prend un certain temps, temps qui peut d'ailleurs être un argument pour effectuer une comparaison comme le coût d'installation et donc le prix final pour le consommateur. Notons qu'une première mise en service des nouveaux réacteurs nucléaires était prévue en 2035 mais depuis, les prévisions sont en baisse : le premier couplage au réseau électrique ne pourrait intervenir qu'en 2040 [Act21] sachant que tous les réacteurs existants pourraient être prolongés jusqu'à 50-60 ans, que la construction de 6 nouveaux réacteurs soit complètement validée et que suivant les scénarios, il est envisagé d'avoir entre 24 et 41 EPR-2 en 2050 [IFR22].

25. Procédé thermique consistant à chauffer à très haute température (entre 900 °C et 1200 °C) en présence d'une faible quantité d'oxygène, des déchets ou de la biomasse, pour en extraire des substances solides, liquides ou gazeuses. À l'exception de la fraction minérale de la matière et d'une quantité de carbone fixe non convertie qui constituent le résidu solide, toute la matière est convertie en gaz de synthèse, « syngaz », (mélange de CO et d'H₂, et traces de CH₄ lorsque la réaction se déroule à la pression atmosphérique). Le syngaz peut ensuite être converti en méthane, par un procédé de méthanation. Appliquée à de la biomasse solide (notamment les refus de compostage, ou autres ressources ne trouvant pas de débouchés), cette technologie pourrait permettre de produire de grandes quantités de gaz d'origine renouvelable. La faisabilité d'obtenir des rendements performants à l'échelle industrielle est toutefois en cours de validation.

énergétique mondial, et la multiplication par 100 ou 1000 de cette quotité implique le recours à d'autres filières, dont la surgénération²⁶, le problème n'est pas simple à résoudre : le transport et le stockage de l'hydrogène, gaz non liquéfiable aux températures ambiantes, hautement inflammable et surtout très peu dense, ce qui rend son transport inéluctablement cher. En effet, l'énergie nécessaire pour comprimer un gaz ne dépend pas du gaz, mais juste de la pression de départ et de celle d'arrivée²⁷. Par contre, la combustion d'un mètre cube de méthane et du même volume d'hydrogène ne donnent pas la même énergie ! Un mètre cube de méthane (gaz naturel) libère une énergie de 9,89 kWh (35,6 MJ) en brûlant, alors qu'un mètre cube d'hydrogène ne libère que 3 kWh (environ 10 MJ). A cause de cette caractéristique, la dépense de transport est donc au moins 3 fois plus importante, en proportion de l'énergie restituée, pour l'hydrogène que pour le méthane, et pour ce dernier la dépense en transport, ramenée à l'énergie transportée, est déjà bien supérieure à ce qu'elle est pour le pétrole. Il semble donc que la production d'hydrogène devra être locale.

Notons que des études complémentaires seront menées par RTE et GRTgaz au cours de l'année 2022 sur les besoins en infrastructure de réseau (électricité et gaz) et de stockage dans les différents scénarios de développement de l'hydrogène. Finalement, la SNBC (2020) prévoit de continuer à recourir aux importations de produits pétroliers pour ces secteurs, afin de maintenir leur croissance, quitte à compenser leurs émissions avec des puits de carbone. Cet import est envisagé également pour l'hydrogène et les carburants de synthèse.

Autres enjeux du secteur aéronautique

Pour le secteur de l'aéronautique, d'autres enjeux (économiques, sociaux et géopolitiques) sont aussi importants. En effet, les zones aéroportuaires sont d'ores et déjà une source de questionnement concernant le climat et l'environnement. L'impact de l'aviation d'affaires et également l'aspect social qui en résulte (prix de l'essence pour les voitures qui est trois fois plus cher pour un particulier) doivent être également considérés.

En 2018, une étude affirme que 11% de la population mondiale a pris l'avion au moins une fois et 4% a réalisé des vols internationaux. Les voyageurs qui utilisent l'avion le plus fréquemment, c'est-à-dire effectuant plus de 6 vols par an, représentent 1% de la population mondiale pour 68% des vols réalisés.

L'aérospatiale représente un secteur stratégique pour l'économie européenne. En effet, il emploie 2,6 millions de personnes et contribue pour 193 milliards de dollars au produit intérieur brut (PIB) de l'UE [All22]. De plus, l'Europe doit faire face à la nouvelle concurrence technologique mondiale autour de l'aéronautique. Si la Chine n'est pas parvenue à ce jour à se développer en termes d'aviation conventionnelle, l'avion à hydrogène, rebattant fortement les cartes, pourrait lui permettre d'émerger sur ce marché renouvelé. Il s'agit donc pour l'Europe d'être vigilante si elle ne veut pas perdre, à terme, sa souveraineté sur ce secteur stratégique.

L'avion de demain : perspectives

Prenons l'exemple du principal constructeur d'avions européen et son projet ZEROe pour 2035. Airbus Group a en effet décidé de développer en parallèle trois types d'avions pour se donner toutes les chances de succès : un turboréacteur de 200 places avec un rayon d'action de 3500 km ; un turbopropulseur ou avion à hélices pour les trajets courts ; et un avion à fuselage intégré, aussi appelé aile volante, avec plus d'alternatives pour le stockage de l'hydrogène et

26. La surgénération est la capacité d'un réacteur nucléaire à produire plus d'isotopes fissiles qu'il n'en consomme, en transmutant des isotopes fertiles en isotopes fissiles

27. Comprimer 1 m³ de méthane de 1 à 200 bars ou comprimer 1 m³ d'hydrogène de 1 à 200 bars demande exactement la même quantité d'énergie. La réponse à la question de la manière de faire passer un gaz dans un tuyau est la façon de le comprimer à intervalles réguliers, et donc de réaliser une dépense importante d'énergie pour le transport et le stockage qui est essentiellement proportionnelle au volume de gaz.

l'aménagement de la cabine passagers. En 2025, Airbus va réutiliser un avion A380, pour tester un système de propulsion à hydrogène.

Guillaume Faury, directeur général d'Airbus, se réjouissait dans un récent communiqué [All22] : « C'est un moment historique pour toute l'industrie de l'aviation commerciale, et nous entendons jouer un rôle de premier plan dans la transition la plus importante que notre industrie ait jamais connue. »

Selon Stéphane Andrieux, membre de l'Académie des technologies [Fut20] : « Le contexte aujourd'hui, du moins avant la crise sanitaire, est à la progression du transport aérien de 5 % par an alors que le gain technologique sur les consommations ne dépasse pas les 1,5 % par an. Nous avons donc besoin de ruptures. Mais il ne faudrait pas tomber dans le travers de l'assèchement des financements de recherche et développement au bénéfice d'une seule et unique piste... qui n'est pas la plus facile. »

Efficacité, efficience et sobriété

Dans le scénario 2022 réalisé par négaWatt²⁸, un appel à la modération du secteur aérien est lancé. Nous présentons leurs propositions directement issues du scénario dans cette partie.

« Dans la plupart des pays de l'OCDE, l'avion, autrefois mode de déplacement exceptionnel, s'est banalisé pour une certaine catégorie de la population. Si son usage a fortement augmenté, il reste un mode de transport utilisé par une minorité de personnes : 20% des Français et 90% des habitants de la planète ne sont jamais montés dans un avion. Si le trafic aérien national est très souvent intégré dans les exercices de prospective énergétique, les trajets internationaux le sont beaucoup moins. Et pour cause : ils échappent aux engagements nationaux et internationaux de réduction des émissions de GES. Pourtant, ces émissions sont bel et bien présentes. Leur impact sur le climat est par ailleurs renforcé lorsque l'on prend en compte l'effet des traînées de condensation. Au global, en France, le trafic aérien est responsable d'environ 8% des émissions françaises de gaz à effet de serre. Sa décarbonation est donc indispensable, et ne pourra passer par le seul salut technologique. Par souci d'équité, parce que les ressources renouvelables manquent pour l'alimenter et parce que l'avion propre n'est pour l'instant qu'un mirage, le trafic aérien doit être réduit. Au niveau mondial, le transport aérien anticipe un doublement du trafic en 20 ans, conduisant à une consommation de kérosène qui passerait de 356 à 600 milliards de litres (en supposant un gain d'efficacité énergétique de 20%). La demande d'agrocarburants nécessaire pour substituer ce kérosène serait de 722 Mt, soit une surface utilisée d'environ 190 millions d'hectares en cas de cultures dédiées, ce qui n'est pas envisageable vu les contraintes qui vont peser sur la production agricole alimentaire à cause du bouleversement climatique. L'extension au monde des hypothèses de sobriété de négaWatt conduirait à diviser par deux cette demande en agrocarburants, demande qui restera significative et qui ne pourra être produite par des cultures dédiées. Des agrocarburants de 2^e ou 3^e génération devront prendre le relais. »

Dans ce contexte, il semble donc que la recherche scientifique ait d'importantes responsabilités que ce soit pour continuer d'améliorer la technologie mais aussi pour analyser l'impact global de celle-ci et accompagner les industriels dans les applications à produire et les décideurs politiques pour investir et mettre en place les politiques d'aides publiques ou de contraintes.

Aujourd'hui, un pari technologique est annoncé avec des investissements importants menés par les Etats et des engagements forts des industriels. Il faut donc plus que nécessairement se poser la question de la temporalité pour répondre au défi du réchauffement climatique. Quelle énergie et quelle technologie est la plus adaptée pour répondre à un besoin de transport spécifique ? Quel est le coût économique et environnemental pour développer et faire atteindre la maturité commerciale pour ces technologies ? Quels sont les risques associés ?

28. L'association négaWatt est une organisation sans but lucratif de promotion et de développement du concept et de la pratique négawatt dans la société française. Fondée en 2001, l'association appuie sa démarche sur la sobriété énergétique, l'efficacité énergétique et le recours aux énergies renouvelables. Elle publie un « scénario négaWatt » qui détaille une transition énergétique permettant de se passer de l'énergie nucléaire et presque totalement des énergies fossiles à l'horizon 2050

L'ensemble de ces questions et la complexité du problème à résoudre, couplés à l'incertitude sur le contexte politique mondial qui pourrait résulter des conséquences du réchauffement climatique, posent la question de la soutenabilité du train de vie de nos sociétés, de notre consommation et de l'effet de celle-ci dans le monde. Nous disposons de l'information pour établir l'impact de nos activités personnelles, impact que nous pouvons également établir dans nos entreprises et laboratoires (à l'image des travaux du collectif du CNRS Labos 1point5 et de son outil d'analyse de GES [1Po22]). Posons-nous les bonnes questions : est-ce que pour une heure de train en plus, nous ne gagnons pas un confort qui nous permettrait d'avancer un rapport, de nous instruire sur un sujet voire même de nous reposer et de prendre du temps pour soi (et libérer la créativité à la manière d'Einstein) ? Doit-on nécessairement toujours effectuer autant de trajets d'affaires, avec les moyens proposés aujourd'hui par les outils numériques ²⁹ ?

Il est donc nécessaire de développer une vision globale et responsable à la lumière des moyens à mettre en œuvre et également en prenant en compte les enjeux sociaux qui en résultent. Quels sont les véritables besoins de notre société pour lesquels le transport aérien doit nécessairement répondre ? L'avion de demain ne sera-t-il pas finalement l'avion d'aujourd'hui mais utilisé différemment ? Nous invitons le lecteur qui souhaiterait prolonger son étude du sujet à lire la thèse d'Aurélien Bigo réalisée à l'institut polytechnique de Paris, qui s'intitule : Les transports face au défi de la transition énergétique. Explorations entre passé et avenir, technologie et sobriété, accélération et ralentissement [Big20].

Un sondage Odoxa de septembre 2015, avant la COP21, révèle que 34 % des 15-30 ans estiment qu'il faut « changer totalement notre mode de vie et prôner la décroissance ». Selon un autre sondage Odoxa de décembre 2019 et de mai 2020, les Français se disent favorables à 67 % à la décroissance, définie comme « la réduction de la production de biens et de services pour préserver l'environnement et le bien-être de l'humanité ». En octobre 2020, un sondage Odoxa montre que 54 % des Français pensent que le moyen le plus efficace pour résoudre les problèmes écologiques et climatiques est de « changer fondamentalement notre mode de vie, nos déplacements et réduire drastiquement notre consommation ». En avril 2021, en plein cœur du confinement, l'institut Viavoice souligne à son tour que 69 % jugent nécessaire de « ralentir le productivisme et la recherche perpétuelle de rentabilité ».

La décroissance est un concept à la fois politique, économique et social qui prône la réduction de la consommation. Né dans les années 1970, il s'appuie sur l'idée que la croissance économique (mesurée par des macro-indicateurs tels que le produit intérieur brut (PIB) ou le niveau de population) ne garantit pas (voire contrecarre) l'amélioration des conditions de vie de l'humanité. Selon l'économiste Timothée Parrique, chercheur en économie écologique à la School of Economics de l'Université de Lund en Suède, la décroissance est une réduction planifiée et démocratique de la production et de la consommation dans les pays riches pour réduire les pressions environnementales et les inégalités, tout en améliorant le bien-être. Il se définit par quatre caractéristiques : soutenabilité, justice, bien-être, et démocratie. À la différence d'une récession, la décroissance n'est pas accidentelle et générale, mais choisie et sélective. C'est un projet de société qui vise à abandonner la course à l'accumulation monétaire pour privilégier une vision du développement centrée sur la santé sociale et la résilience écologique.

Selon Fabrice Flipo, maître de conférences à l'Institut Télécom [Uni12], se réclamer de la décroissance entraîne le risque que le mot soit tellement choquant que les oreilles du destinataire se ferment, au lieu de s'ouvrir. La décroissance induit de la radicalité dans le questionnement et dans les revendications, c'est sa vertu ; mais c'est aussi son défaut, car c'est à ce titre qu'elle peut être écartée. Se revendiquer de l'objection de croissance devient alors synonyme d'utopisme, d'irréalisme, ce qui permet d'écarter la problématique au profit de questions réputées plus sérieuses, telles que la croissance verte et ses différentes déclinaisons (bio-carburant, éolien, recyclage des

29. Le numérique a également un impact important sur le climat. Malgré cela, il faut toujours effectuer la comparaison dans son contexte : quel est l'impact d'une semaine de réunion avec 100 personnes sur une visioconférence et celui de 100 vols allers-retours ? A vos calculettes ! Et attention à l'effet rebond : le déploiement de la visio-conférence ne va-t-il pas engendrer une augmentation du nombre de personnes ?

déchets, écoresponsabilité, etc.). Le lobby décroissant est désormais protéiforme, avec des priorités qui varient selon les courants : déconsommation de la population, changement d'attitude des industriels, décroissance pure et simple du PIB.

Dans ce cadre, les réflexions portées sur les low tech³⁰ dans une démarche technocritique (et non technophobe) vise à remettre l'homme au centre des activités par son savoir faire et son sens pratique en prônant le juste dosage technologique [Wik22d]. Cela implique, entre autre, d'être ingénieux dans la conception pour limiter l'effet rebond, aussi appelé paradoxe de Jevons³¹.

« We are at a crossroads [...] The decisions we make now can secure a liveable future »

Hoelsing Lee, président du GIEC depuis 2015, pour le 6^e cycle d'évaluation du climat, 2022

30. L'ingénieur Philippe Bihoux, spécialiste de la finitude des ressources minières et de son étroite interaction avec la question énergétique, analyse que les hommes n'ont jamais autant « produit, pollué et jeté », et préconise l'éventuelle nécessité du retour à ces techniques au fur et à mesure de l'épuisement des ressources naturelles.

31. Le paradoxe de Jevons [Wik22c] énonce qu'à mesure que les améliorations technologiques augmentent l'efficacité avec laquelle une ressource est employée, la consommation totale de cette ressource peut augmenter au lieu de diminuer. En particulier, ce paradoxe implique que l'introduction de technologies plus efficaces en matière d'énergie peut, dans l'agrégat, augmenter la consommation totale de l'énergie. Il s'agit du cas le plus extrême de l'effet rebond. Dans son livre de 1865, sur la question du charbon, Jevons observe que la consommation anglaise de charbon a fortement augmenté après que James Watt a introduit sa machine à vapeur, qui était bien plus efficace que celle de Thomas Newcomen. Les innovations de Watt ont fait du charbon une source d'énergie plus rentable, ce qui a conduit à généraliser l'utilisation de sa machine à vapeur au sein des manufactures. Plutôt que de réduire la consommation totale de charbon, les améliorations technologiques et les gains de rentabilité ont conduit à accroître la consommation totale de charbon, d'où le paradoxe. La description de ce mécanisme constitue un apport important de Jevons à l'économie de l'énergie.

Chapitre 1

Contexte de la thèse

Sommaire du chapitre

1	Introduction du chapitre	19
2	Le Projet PIPAA	19
3	La HT-PEMFC	22
3.1	Historique	22
3.2	Fonctionnement d'une PEMFC	22
3.3	Avantages et inconvénients de la HT-PEMFC	24
3.4	La Celtec [®] -P, de PEMEAS à BASF jusqu'à ADVENT	25
3.4.1	Mode de fabrication	25
3.4.2	Caractéristiques spécifiques	26
4	Etude bibliographique générale	28
4.1	Les dégradations en HT-PEMFC	28
4.1.1	Le catalyseur	28
4.1.2	Le carbone	29
4.1.3	L'électrolyte	29
4.1.4	Synthèse des principales dégradations irréversibles	31
4.2	Risques potentiels lors de l'utilisation d'une HT-PEMFC	31
4.2.1	Rodage	31
4.2.2	Arrêt et démarrage	31
4.2.3	Conditions opératoires	32
4.2.4	Adsorption des anions dérivés de PO ₄	32
4.3	Les études de durabilité/vieillessement	33
4.4	Projets européens sur la HT-PEMFC	35
5	Historique et moyens d'essais	35
5.1	Historique de la HT-PEMFC au LAPLACE, de FUSHYA à PIPAA	35
5.2	Assemblage Membrane-Electrodes	37
5.3	Boitiers de test mono-cellule	38
5.4	Bancs d'essai et incertitudes de mesure	39
5.5	Moyens de caractérisation et outils associés	40
5.5.1	Séquenceur, courbe de polarisation, balayage et SIE avec le Diagnostack	40
5.5.2	Acquisition des données avec le Sefram	42
5.5.3	Voltammétrie cyclique avec l'Autolab et l'Orignalys	42
5.5.4	Perspectives pour le matériel et les caractérisations	42
5.6	A propos des modes opératoires	43
6	Conclusion du chapitre	43

Figures

1.1	Plusieurs PàC Safran Power Units.	20
1.2	Système complet de génération électrique utilisant une PàC Safran Power Units.	20
1.3	Logo du projet PIPAA.	21
1.4	Les quatre sujets de thèse et les doctorants de PIPAA BZ autour d'un schéma de système de PàC. Schéma réalisé par le DR. Christophe Turpin et utilisé avec son aimable accord.	21
1.5	Illustration du fonctionnement d'une PEMFC avec un avion pour représenter la charge électrique. Schéma réalisé par le Dr. Kamil Mrozewski et utilisé avec son aimable accord.	23
1.6	Description du procédé de fabrication de l'ensemble d'un AME Celtec [®] -P. Le détail de la synthèse de la membrane se trouve à la figure 1.7. Issue de [BAS11].	26
1.7	Caractéristiques spécifiques de la membrane Celtec [®] -P issu de [Hen15].	27
1.8	Principaux processus de dégradation de la surface catalytique, issu de [Dub02].	28
1.9	Principales dégradations observées en HT-PEMFC avec certains de leurs impacts potentiels sur la monocellule HT-PEMFC et certaines de leurs dépendances à l'environnement avec mise en valeur des phénomènes prépondérants lors de l'utilisation de PBI PPA (noté APP) comme électrolyte (cadre rouge). Tableau issu de [Rig20a], adapté de [Sch09].	31
1.10	(a) Couverture de différents adsorbats sur le Pt issue d'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X in operando, à différents potentiels de cellule. La ligne pointillée indique la couverture attendue de PO_4^{3-} selon He et al [He13]. (b) Illustration des adsorbats sur le Pt à différents potentiels de cellule. Figure issue de [Zei15] adapté de [Kas13a]	34
1.11	Résultat vieillissement de l'essai de vieillissement de Liu et al. [Liu19].	35
1.12	Photo d'un AME Advent ^{PBI} sorti de son emballage sous vide avant un montage.	37
1.13	Demi-boîtier mono-cellule utilisé avec ses différents composants.	39
1.14	Photos des deux bancs d'essai utilisés pour réaliser les travaux présentés dans ce manuscrit. A gauche, le banc H3 et à droite le banc H2.	40

Tableaux

1.1	Projets avec financement européen du Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU) sur la HT-PEMFC	36
1.2	Références des AME utilisés, lots de fabrication, campagnes, bancs et opérateurs d'essai.	38
1.3	Incertitudes de mesure du matériel présent sur les bancs d'essai.	41

1 Introduction du chapitre

Ce chapitre propose une introduction aux travaux présentés dans ce manuscrit. Il commence par la mise en contexte du projet et l'introduction de l'objet de l'étude. Une étude bibliographique générale est alors proposée. Elle reprend les points principaux permettant de comprendre la technologie de pile à combustible à membrane échangeuse de protons haute-température (HT-PEMFC). Des études bibliographiques spécifiques sont présentes aux autres sections de ce manuscrit. Enfin, un historique des travaux réalisés au laboratoire sur la HT-PEMFC est dressé avant de décrire l'ensemble des moyens d'essais utilisés ainsi que leur évolution au cours de ces travaux.

2 Le Projet PIPAA

Le laboratoire LAPLACE (LABoratoire PLasma et Conversion d'Énergie) et plus particulièrement le groupe de recherche GENESYS (Groupe Énergie Électrique et Systémique) travaille

sur les technologies de PàC depuis 1999. La création de la Plateforme Hydrogène en 2010 et son développement important, grâce au projet PACAERO (2015-2020), a permis de centraliser les moyens d'essais de plusieurs laboratoires toulousains (LAPLACE, LGC, IMFT et CIRIMAT) qui travaillent sur les technologies utilisant de l'hydrogène. Le projet PACAERO (environ 6 millions d'euros) a été financé par le CPER (Etat, Région Occitanie et Toulouse Métropole), l'AAP Plateformes mutualisées (Région Occitanie et FEDER), par des partenaires industriels (SAFRAN, SCLE SFE) et des fonds propres.

De son côté, le groupe SAFRAN a commencé historiquement ses activités sur la PàC à SNECMA Vernon au début des années 2000, site essentiellement utilisé pour les tests de motorisation de fusée. C'est en 2015 que l'entreprise SAFRAN Power Units (anciennement MICRO-TURBO) devient le centre de recherche sur la PàC du groupe SAFRAN. Les activités historiques de l'entreprise regroupent la conception et la production de groupes de puissance auxiliaire et de systèmes de démarrage pour l'aéronautique civile et militaire, de turboréacteurs pour missiles et engins cibles.



FIGURE 1.1 – Plusieurs PàC Safran Power Units.

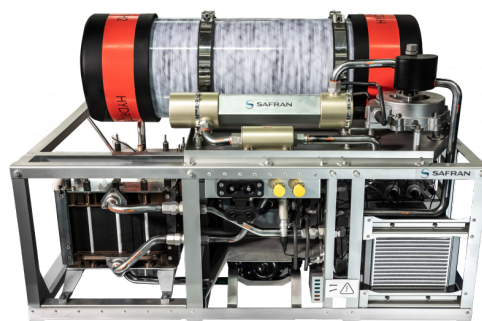


FIGURE 1.2 – Système complet de génération électrique utilisant une PàC Safran Power Units.

C'est au travers du projet FUCHYA ("Fuel Cell and HYdrogen Application", 2016-2021) que SAFRAN Power Units commence à travailler intensément avec le laboratoire LAPLACE après avoir lancé une première collaboration autour de la SOFC dans le cadre du projet SOFAERO (initié par SNECMA Vernon). La coopération scientifique et technique s'étend alors avec le projet PIPAA ("Piles à combustibles Pour Applications Aéronautiques") qui permet entre autres, le développement de nouveaux bancs d'essai pour la Plateforme Hydrogène, grâce à des financements de la BPI ("Banque Publique d'Investissement").

PIPAA est intégré au méta-projet HYPOR (initiative portée par la Région Occitanie et l'entreprise Engie) qui vise le développement d'une infrastructure de distribution d'hydrogène sur les aéroports de Toulouse et Tarbes-Lourdes. Débuté en 2017, PIPAA se décompose en deux sous-projets. Le premier, PIPAA AC ("Aviation Commerciale") s'intéresse au développement d'applications pour l'aviation commerciale alors que le second, PIPAA BZ ("Business Aviation") porte sur l'aviation d'affaires.



FIGURE 1.3 – Logo du projet PIPAA.

PIPAA BZ a pour objectif le développement d'un produit démonstrateur pour alimenter des charges non supportées par le réseau électrique avion, notamment pour des missions spéciales : évacuation sanitaire ou médicale, radar, bureau, missions scientifiques ou encore pour des avions multi-missions... La partie recherche de PIPAA BZ contribue à créer des connaissances scientifiques afin de préparer l'avenir de l'ensemble du système de génération électrique par PàC de SAFRAN, à travers quatre projets de thèse¹ qui portent sur les thématiques suivantes :

- l'étude des performances et du vieillissement de la PàC ;
- l'optimisation des arrêts et des démarrages ;
- l'hybridation directe ;
- l'électronique de puissance.

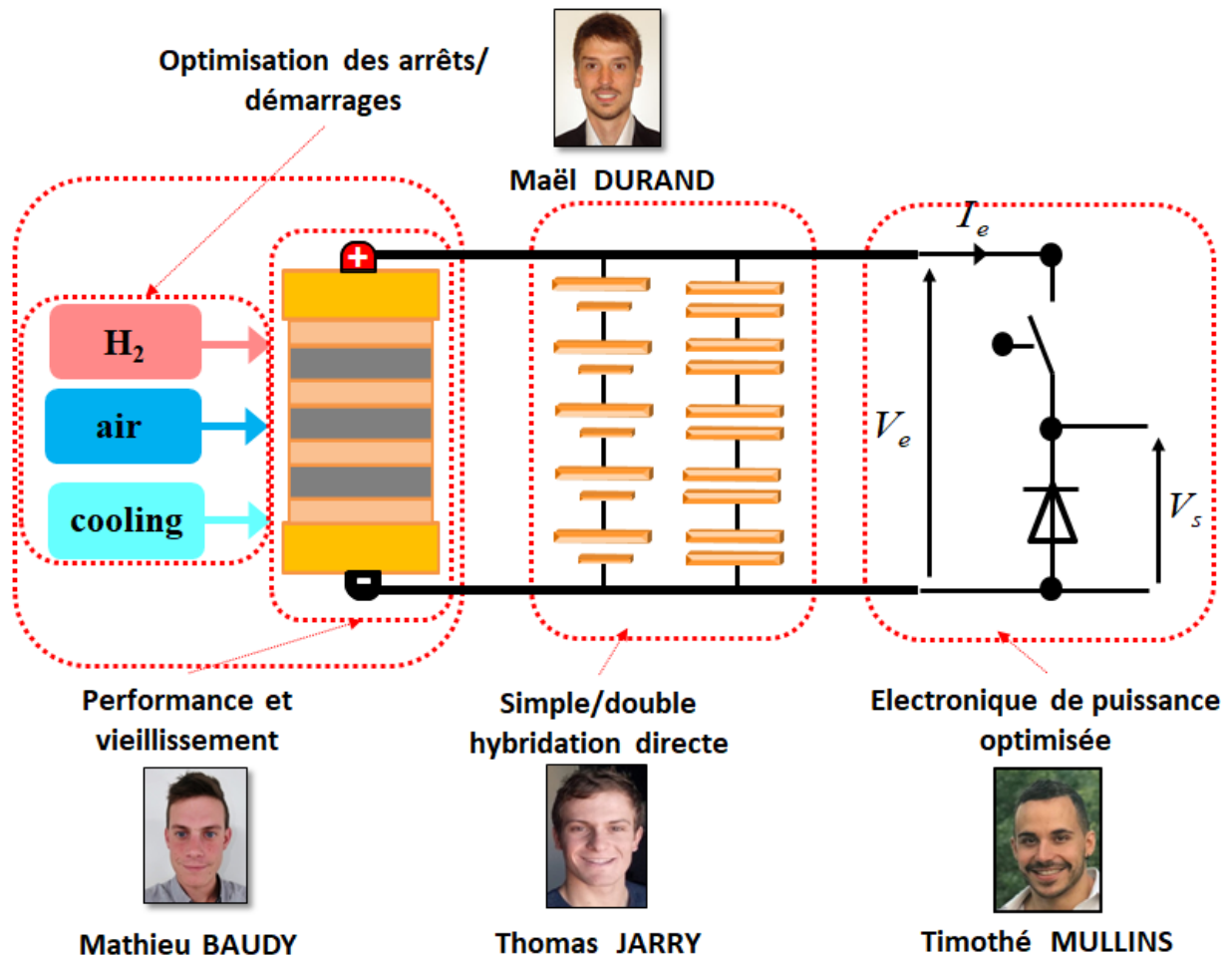


FIGURE 1.4 – Les quatre sujets de thèse et les doctorants de PIPAA BZ autour d'un schéma de système de PàC. Schéma réalisé par le DR. Christophe Turpin et utilisé avec son aimable accord.

1. Notons que le contexte du projet et les objectifs des quatre thèses ont été présentés conjointement par les quatre doctorants au Groupement De Recherche CNRS HySPàC 2019.

3 La HT-PEMFC

3.1 Historique

C'est au début du 19^{ième} siècle que Humphry Davy a mis en évidence le principe de fonctionnement d'une PàC. En 1838, Christian Friedrich Schönbein a poursuivi le développement du concept et c'est en 1839 qu'une PàC a véritablement été fabriquée par William Grove. Son électrolyte est alors composé principalement d'acide sulfurique. Il faut ensuite attendre 1889 pour que Charles Langer et Ludwig Mond commencent concrètement à utiliser la dénomination de PàC. Les premières applications ont ensuite été réalisées par Francis Bacon et Harry Karl Ihrig vers 1932. Le premier a mis en place à Cambridge un système de 5 kW avec une PàC alcaline (AFC). Le second a intégré un système de 15 kW dans un tracteur agricole.

Le véritable décollage de la PàC est opéré à partir de la création de la NASA ("National Aeronautics and Space Administration") et le début des missions spatiales. En partenariat avec General Electric (GE), Thomas Grubb a créé la première PàC à membrane échangeuse de protons (PEMFC). C'est par la suite Leonard Niedrach (GE) qui a intégré le platine comme catalyseur dans les électrodes. Pourtant, suite à des difficultés technologiques, la PEMFC est alors abandonnée au profit de la technologie alcaline AFC pour les missions GEMINI (au milieu des années 1960) puis pour les missions APOLLO.

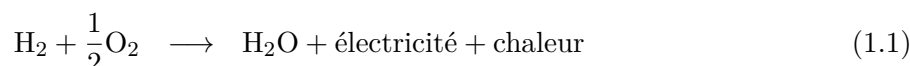
A la fin des années 1960, c'est la société Dupont de Nemours qui a relancé la technologie de PEMFC en mettant au point une membrane perfluorée sulfonée, nommée "Nafion", qui est conductrice protonique. Dans les années 1980, la société Ballard est la première à la mettre en œuvre dans une PàC.

Parallèlement, en 1961, l'intérêt de l'acide phosphorique comme conducteur protonique est mis en évidence par G.V Elmore et H.A Tanner qui le mélangent à de la poudre de silice. Ce sont les applications militaires qui ont accéléré son développement. En effet, un des avantages principaux d'une PàC avec ce type d'électrolyte est qu'elle peut être couplée avec un reformeur utilisant des combustibles disponibles pour les militaires (comme des carburants hydrocarbonés ou alcoolisés). C'est ce qui a poussé le développement des PAFC. De plus, dès la fin des années 1980, Savinell et Wainright ont collaboré au développement des premières membranes en PBI/H₃PO₄.

Finalement, dans les années 1990, le développement des AFC a laissé place à celui des PEMFC et des SOFC du fait de leur coût unitaire plus intéressant et du plus grand nombre de marchés potentiels. C'est d'ailleurs particulièrement le développement des transports décarbonés qui a accéléré l'engouement porté pour les PEMFC. C'est également à ce moment-là que les premières HT-PEMFC ont commencé à faire leur apparition pour diverses applications.

3.2 Fonctionnement d'une PEMFC

La réaction chimique qui s'opère au sein d'une PEMFC est décrite par l'équation (1.1). Une mole d'hydrogène réagit avec une demi-mole d'oxygène pour former une mole d'eau, de l'électricité (un courant continu) et de la chaleur (la réaction est exothermique). Cette réaction d'oxydoréduction semble identique à la réaction de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène mais deux différences majeures sont à souligner : dans le cas d'une PàC, les gaz ne se rencontrent jamais directement (idéalement) et on ne produit que de la chaleur avec la combustion.



La figure 1.5 propose un schéma simplifié d'une cellule de PEMFC. Elle est composée d'un électrolyte positionné entre deux électrodes. Ces éléments ont les propriétés suivantes :

- l'électrolyte est un conducteur ionique et idéalement, il est un isolant électrique et étanche aux gaz ;
- les électrodes sont poreuses afin de permettre la diffusion des gaz et doivent être conductrices électroniques.

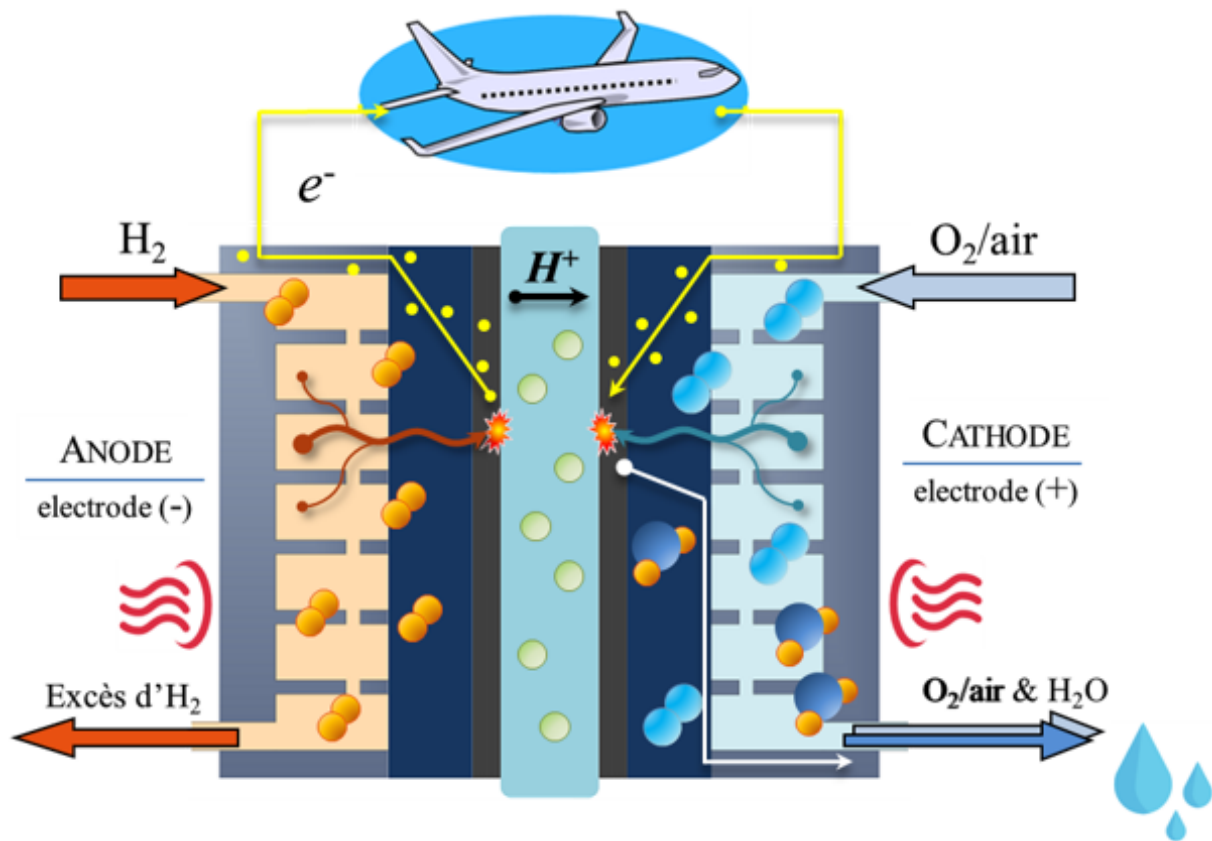


FIGURE 1.5 – Illustration du fonctionnement d'une PEMFC avec un avion pour représenter la charge électrique. Schéma réalisé par le Dr. Kamil Mrozewski et utilisé avec son aimable accord.

Dans l'exemple proposé en figure 1.5, les électrodes sont conductrices mixtes (électronique et ionique) sur une zone réduite appelée zone active (ou zone d'activation). Nous traitons ici uniquement le cas des conducteurs mixtes afin de simplifier les explications. Les électrodes n'ont pas le même potentiel : il y a une électrode négative (anode) et une électrode positive (cathode) qui définissent les bornes électriques de la cellule. Une cellule de PàC est donc souvent appelée AME pour Assemblage Membrane-Électrodes.

L'hydrogène présent à l'anode va s'adsorber à la surface du catalyseur de l'anode. Selon la Réaction d'Oxydation de l'Hydrogène (ROH, cf. équation 1.2), l'hydrogène (H_2) va perdre ses électrons (e^-) et former des protons (H^+). Compte tenu du gradient de concentration protonique, les H^+ vont se déplacer vers l'autre électrode (la cathode). L'électrolyte étant une membrane conductrice protonique, dans le cas des PEMFC, les H^+ vont alors diffuser à travers la membrane. Si le circuit de charge est fermé (i.e. une charge est connectée aux bornes de la PàC, c'est à dire entre l'anode et la cathode), les e^- vont également se déplacer vers l'autre électrode (la cathode) compte tenu du champ électrique créé. L'électrolyte étant idéalement imperméable aux e^- , ces derniers vont circuler par la charge électrique afin de gagner la cathode. Il y a donc création d'un courant électrique et d'une tension électrique continue aux bornes de la cellule.



À la cathode, les électrons vont rencontrer les protons H^+ qui ont traversé l'électrolyte et l'oxygène qui est présent. La Réaction de Réduction de l'Oxygène (RRO, cf. équation 1.3) va s'opérer, produisant de l'eau liquide ou gazeuse (H_2O) selon la température de fonctionnement de la PàC.

En pratique les électrodes sont constituées de différentes couches :

- la couche d’activation (CA), composé principalement du catalyseur où les réactions se déroulent au niveau du site réactif (nommé point triple car étant le lieu de rencontre du gaz actif, des électrons et des protons) ;
- la couche micro-poreuse (CMP), à l’interface entre la CA et la CD qui permet l’évacuation de l’eau et une meilleure homogénéisation des gaz ;
- la couche de diffusion (CD), matériau poreux où les gaz diffusent pour atteindre la couche d’activation.

Une cellule de PàC va délivrer une tension qui sera en pratique inférieure à 1 V. Afin de l’augmenter, plusieurs cellules peuvent être mises en série afin de former un empilement (stack). Dans ce cas, les gaz sont acheminés par des plaques d’écoulement bipolaires entre chaque cellule de PàC. Aux deux extrémités du stack, il y aura donc une plaque mono-polaire à l’image de celle qui est utilisée s’il n’y a qu’une seule cellule (mono-cellule). En outre, afin d’augmenter la densité de courant de la PàC, il faut augmenter la surface électro-active (SEA, couramment appelée surface active) disponible, c’est-à-dire la surface de catalyseur pour les réactions d’oxydo-réductions au niveau des électrodes.

Une PàC ne peut pas être opérationnelle toute seule. Pour fonctionner, elle est utilisée dans un système qui permet de la démarrer, de fournir et d’extraire les gaz nécessaires à son fonctionnement, de réguler sa température ainsi que d’autres fonctions liées à la production d’énergie électrique et thermique.

3.3 Avantages et inconvénients de la HT-PEMFC

La HT-PEMFC peut se définir comparativement à la LT-PEMFC et à la PAFC. En effet, sa membrane conductrice de protons est composée d’un électrolyte constitué de PBI et de H_3PO_4 qui lui permet de fonctionner entre 120 °C et 200 °C. C’est donc un électrolyte proche de celui de la PAFC, technologie éprouvée qui fonctionnait déjà à ces températures mais qui souffrait d’inconvénients pour son utilisation embarquée. Pour la LT-PEMFC, l’élévation de température a aussi été principalement recherchée pour résoudre certains de ses inconvénients. Mais comme le Nafion ne le permet pas, de nouveaux polymères ont été envisagés. La création du m-PBI (ou méta-PBI, poly(2,2’-m-phenylene-5,5’-bibenzimidazole) et ses avantages en font un excellent candidat pour être utilisé en PàC tout en permettant d’élever la température. Pourtant ce matériau, contrairement au Nafion, ne possède pas une bonne conductivité ionique. C’est pour cette raison qu’il est dopé avec de l’ H_3PO_4 . Dans la suite, le terme PBI désignera le m-PBI afin de faciliter la lecture.

La LT-PEMFC étant actuellement la technologie la plus connue et employée, nous avons choisi de développer les avantages et les inconvénients de la HT-PEMFC en comparaison à cette technologie. Les principaux avantages de la HT-PEMFC comparée à la LT-PEMFC sont :

- la meilleure tolérance au monoxyde de carbone (CO) ;
 - jusqu’à 3% de CO dans l’ H_2 (contre 50 ppm en LT-PEMFC) [Dev18],
- la réduction de la taille du système de refroidissement nécessaire à la régulation en température de la PàC ;
- la chaleur plus facilement valorisable ;
- le milieu monophasique (gazeux) ;
 - qui permet la simplification de l’évacuation de l’eau et la diminution des pertes dues à la diffusion des gaz,
- la meilleure tolérance aux impuretés (organiques, inorganiques, soufre et méthanol) [Ara12] ;
- la gestion de l’hydratation de la membrane simplifiée ;
 - l’utilisation de gaz secs est rendue possible grâce à un coefficient d’électro-osmose (diffusion de l’eau vers la cathode) proche de zéro,

- l'électrolyte moins perméable aux fluides que le Nafion (H_2 et méthanol en particulier) ;
- la plus grande tenue mécanique (PBI vs Nafion) ;
 - avantage qui devrait permettre de réduire l'épaisseur des membranes afin de réduire les pertes ohmiques.

Les principaux inconvénients de la HT-PEMFC sont :

- les dégradations accélérées (la température est un catalyseur important) ;
 - l'agglomération du Pt et la corrosion du carbone des électrodes sont accélérées,
- l'augmentation de la durée de mise en service ;
 - 20 min à 2 h selon si le chauffage est interne (via le système de refroidissement utilisé "à l'envers" par exemple) ou par les gaz d'alimentation,
- la réduction de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène ;
 - à cause de l'adsorption de H_3PO_4 sur la surface du catalyseur qui diminue l'activité catalytique du Pt comme en PAFC,
- les pertes d' H_3PO_4 en fonctionnement normal (nécessite de fonctionner à plus de $100\text{ }^\circ\text{C}$), ce qui peut poser une problématique lors du stockage où de l'eau liquide pourrait se condenser à l'interface entre l' AME et l'air ambiant ;
- la nécessité d'un système de préchauffage (pour éviter la présence d'eau liquide) ;
- les pertes par diffusion des gaz ;
 - la diffusion des gaz est plus difficile car ils nécessitent une dissolution préalable dans H_3PO_4 , ce qui semble prépondérant à fort courant à la cathode et avec de l'air,
- l'électrolyte corrosif liquide ;
 - la nécessité du traitement des gaz et de l'eau en sortie de pile,
 - la corrosion des plaques bipolaires qui perdent leur propriété hydrophobe et se gorgent d' H_3PO_4 . C'est ce qui rend le choix des plaques bipolaires plus critique qu'en LT-PEMFC.

3.4 La Celtec[®]-P, de PEMEAS à BASF jusqu'à ADVENT

3.4.1 Mode de fabrication

Les membranes en PBI/ H_3PO_4 sont d'excellentes candidates pour la HT-PEMFC en raison de leur stabilité thermique et chimique et de leur capacité à conduire les protons. La stabilité du PBI est attribuée à sa structure aromatique² et à la nature rigide de ses liaisons. Si la structure de la membrane permet aux protons de circuler d'un côté à l'autre, elle agit comme une barrière au passage des gaz et des électrons. La stabilité chimique du PBI permet aux membranes de résister aux environnements chimiquement réactifs à l'anode et à la cathode d'une PàC. De plus, la nature basique du polymère lui permet d'être fortement dopé à H_3PO_4 . Le dopant acide interagit avec la matrice polymère et fournit un réseau à travers lequel les protons peuvent être transportés. Ce type d'acide est utilisé comme électrolyte en raison de sa haute conductivité, de sa stabilité thermique et de sa capacité accrue de transport des protons.

Une technique de fabrication appelée procédé PPA (pour Acide PyroPhosphorique, $H_4P_2O_7$) ou procédé sol-gel utilise l'acide à la fois comme milieu de polymérisation et comme solvant. Il s'agit d'une polymérisation de tétra-amines et de diacides (et éventuellement de monomères de type AB) dans de l'acide pyrophosphorique où la solution PBI/PPA formée peut être directement coulée et exposée à l'humidité atmosphérique ou à des conditions d'humidité contrôlée pour hydrolyser le PPA, un bon solvant pour le PBI, en H_3PO_4 (cf. figure 1.6). Le processus d'hydrolyse

2. En chimie organique, les composés aromatiques sont des molécules telles que le benzène dont les atomes forment des structures cycliques et planes particulièrement stables.

est généralement réalisé à température ambiante. Le couplage de ces facteurs induit une transition d'état de la solution au gel.

Le procédé PPA est un procédé alternatif moins coûteux et plus rapide que la méthode conventionnelle d'imbibition, qui produit également des membranes avec des conductivités protoniques élevées en raison des niveaux de dopage important de l' H_3PO_4 . Cette méthode a été développée à l'issue d'une collaboration entre le groupe chimique allemand BASF et le Rensselaer Polytechnic Institute (USA) [Sch09]. Notons que la plupart des équipes de recherche qui réalisent leur propre AME utilisent une autre technique pour doper le PBI avec l' H_3PO_4 qui consiste à immerger le polymère une fois synthétisé dans une solution d' H_3PO_4 . Cette technique est plus simple à mettre en œuvre [Xia05 ; Sch09]

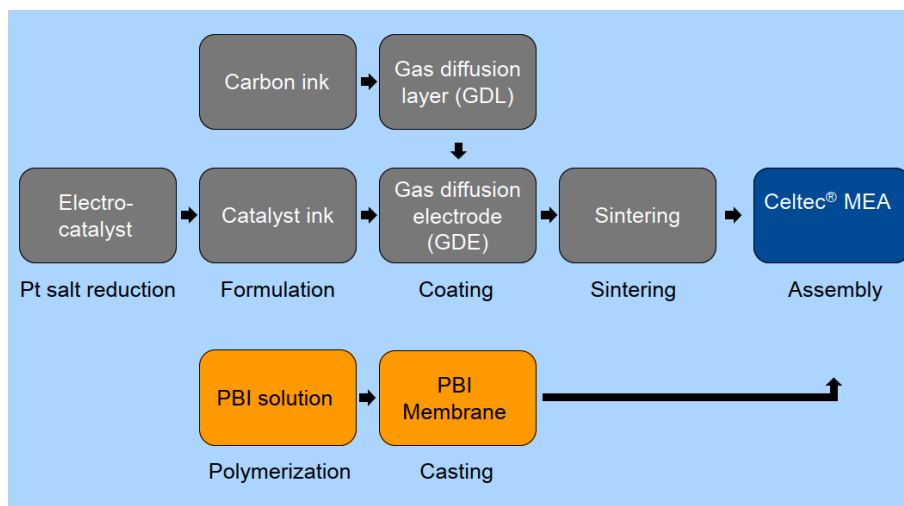


FIGURE 1.6 – Description du procédé de fabrication de l'ensemble d'un AME Celtec®-P. Le détail de la synthèse de la membrane se trouve à la figure 1.7. Issue de [BAS11].

Dans les années 2000, plusieurs entreprises commencent à commercialiser des AME HT-PEMFC en procédé sol-gel comme par exemple Danish Power System et PEMEAS. En 2006, BASF achète PEMEAS qui devient alors BASF Fuel Cells. En 2015, l'entreprise grecque Advent achète le droit d'exploitation de la licence Celtec®-P (le procédé de fabrication est résumé en figure 1.6) à BASF³ et produit alors à son tour ce type d'AME qu'ils nommeront AME Advent^{PBI}. En parallèle, Advent développe aussi son propre AME : AME Advent^{PBI}. Ainsi, les données issues de la littérature sur la Celtec®-P seront utilisées comme étant directement des données sur l'AME Advent^{PBI} (moins de données disponibles directement avec cette référence).

3.4.2 Caractéristiques spécifiques

Une étude des données rendues disponibles par BASF sur son AME de type Celtec®-P [Hen10] a permis de répertorier ses caractéristiques principales (cf. figure 1.7). Beaucoup d'informations spécifiques à la Celtec®-P et issues de [Hen10] sont utilisées dans la section suivante sans citer directement ce document (qui constitue le mode d'emploi de la Celtec®-P) pour éviter une citation trop récurrente.

L'utilisation de ce type d'AME impacte particulièrement le choix des plaques bipolaires pour son utilisation en stack. Les plaques bipolaires en graphite sont résistantes à la corrosion [Bau20]. Si le liant polymère est stable jusqu'à 200 °C alors elles peuvent être utilisées en HT-PEMFC. Par contre, les plaques métalliques doivent être suffisamment résistantes à la corrosion (par revêtement avec de l'or par exemple pour les solutions en laboratoire) [Aln16]. Quelles que soient

3. En 2013, BASF a annoncé son arrêt de production d'AME pour se concentrer sur la fourniture de catalyseur et d'adsorbant.

Celtec® membrane	
Specifications	Target value
Thickness (µm)	400 (+/- 40)
E-module (N/mm ²)	>3
Compression (%)	20 < p < 25
Acid concentration (wt %)	55 (+/- 4)
Acid content (mg/cm ²)	810 (+/- 50)
Acid content (mg/cm ²)	34 (+/- 3)
PBI content (mg/cm ²)	77 (+/- 12)
I.V. value (dL/g)	>4.50

Membrane synthesis	
Tetraamino monomer	Dicarboxylic acid monomer
Polycondensation reaction in polyphosphoric acid	
Polybenzimidazole in polyphosphoric acid	
Solution casting & hydrolysis	
Celtec® membrane	

FIGURE 1.7 – Caractéristiques spécifiques de la membrane Celtec®-P issu de [Hen15].

les plaques choisies, la conception des canaux est moins critique qu'en LT-PEMFC car les différents mélanges de gaz sont monophasiques entre 120 et 180 °C à la pression ambiante (qui est la pression d'utilisation conseillée).

De plus, il faut apporter une attention particulière à la compression de l'AME. En cas de compression trop importante (c'est-à-dire si l'épaisseur compressée de l'AME est inférieure à 75% de son épaisseur initiale), des transferts de gaz intempestifs inter-compartiments et des courants de court-circuit internes peuvent apparaître. Cela peut diminuer significativement la TàV bien que les performances à moyen et fort courant ne soient pas particulièrement impactées. La diffusion des gaz peut également être affectée par une trop forte compression. Ainsi, la compression maximale recommandée correspond à une épaisseur de 20% de l'épaisseur initiale de l'AME. Au contraire si l'AME n'est pas suffisamment compressé (épaisseur de l'AME compressée supérieure à 85% de son épaisseur initiale), les performances seront très faibles. Cela est dû principalement à une résistance interne plus importante causée par le mauvais contact entre les CD et les plaques bipolaires.

La température de fonctionnement se situe entre 120 et 180 °C. Les performances augmentent avec la température mais celle-ci peut également augmenter les dégradations causées particulièrement par la corrosion du carbone comme pour d'autres dégradations au niveau de la membrane, des plaques bipolaires et aussi des joints. La température de 180 °C est alors le maximum définit pour être un compromis entre performance élevée et dégradation faible. Les performances 180 °C sont légèrement supérieure à celles à 160 °C. Par contre, le taux de vieillissement (ou de dégradation) de la tension, c'est-à-dire de la perte de tension au cours du temps, est beaucoup plus important à 180 °C. Il faut donc limiter le fonctionnement aux hautes températures en tout cas pour une utilisation prolongée.

L'usage recommandée en hydrogène à l'anode est de 83% minimum soit une stoechiométrie de 1,2 minimum. En stack, une utilisation du combustible plus grande entraîne une plus grande complexité dans la conception des joints, des plaques bipolaires, des canaux et cela peut entraîner une pénurie de gaz au niveau des sites catalytiques. L'utilisation recommandée pour l'air à la cathode est comprise entre 25 et 50% soit une stoechiométrie comprise entre 2 et 4.

En début de vie d'un AME, le fabricant conseille d'effectuer une période de rodage. Celle-ci consister à laisser pendant un certains temps (qui peut être établi ou dépendre d'un indicateur) la PàC dans certaines conditions opératoires (couramment en température et courant) afin de stabiliser son état pour la préparer à son premier fonctionnement. Cette période de rodage peut être à l'origine d'une augmentation des performances. Notons que les recommandations sont différentes suivant les fournisseurs d'AME (BASF ou Advent). Les deux modes opératoires se déroulent à 0,2 A.cm⁻². Par contre, BASF recommande 100 h à 160 °C contre 14 h à 180 °C pour Advent.

De plus, entre 160 et 180 °C, 1% de CO peut être toléré sans impact significatif sur les performances et jusqu'à 3% de CO peuvent être tolérés entre 170-180 °C mais avec un système de refroidissement performant. Par ailleurs, la température de fonctionnement minimale dépend de la concentration en CO : il ne sera pas possible de fonctionner à 140 °C avec 3% de CO.

Enfin, les produits du reformage contiennent souvent du méthanol qui est un poison pour la PàC. Cependant, il est possible d'atteindre une tolérance jusqu'à 5% de méthanol sans pertes significatives de performances. Notons finalement que la Celtec®-P tolère jusqu'à 10 ppm d'H₂S dans du gaz reformé ou dans l'H₂ pur.

4 Etude bibliographique générale

4.1 Les dégradations en HT-PEMFC

4.1.1 Le catalyseur

Le catalyseur de la HT-PEMFC est en platine (Pt) et il peut être en alliage de Pt à la cathode [Soo12]. Dans la littérature, on trouve généralement que la quantité de Pt dans un AME est comprise entre 0,75 et 1 mg_{Pt}/cm². En comparaison, pour la LT-PEMFC, nous retrouvons des quantités jusqu'à trois fois moins importantes (0,2 à 0,5 mg_{Pt}/cm²). Les différents mécanismes de dégradations irréversibles du Pt des électrodes sont présentés à la figure 1.8.

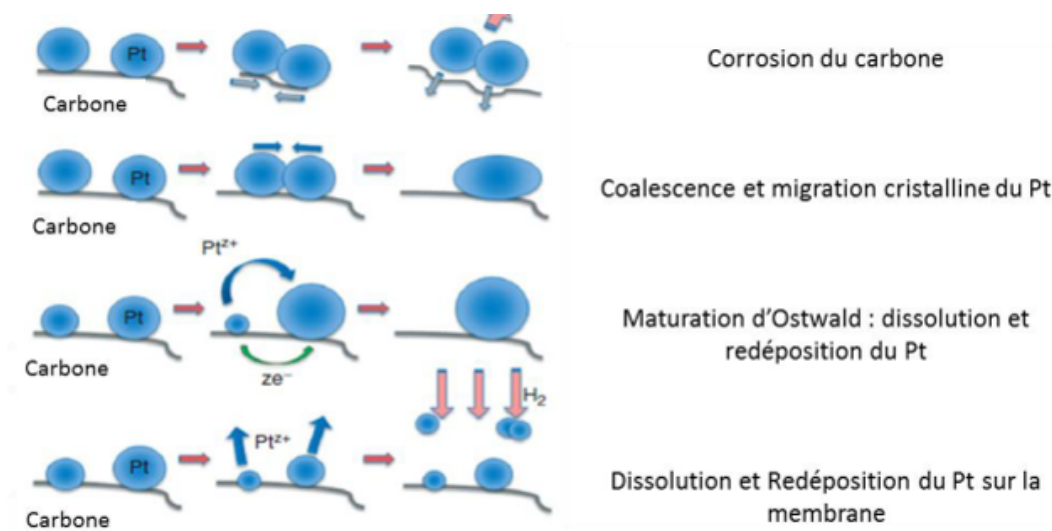


FIGURE 1.8 – Principaux processus de dégradation de la surface catalytique, issu de [Dub02].

De même, d'autres mécanismes peuvent se dérouler au niveau du catalyseur qui peuvent impacter la tension de la PàC sans toutefois causer de dégradation structurelle. Nous citerons par exemple :

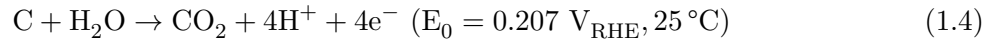
- l'oxydation du Pt et la formation de PtO ;
- l'accumulation d'eau dans les CD ;
- l'adsorption d'autres espèces (des dérivés de l'H₃PO₄ par exemple).

Plusieurs études réalisées par Prokop et al. [Pro19 ; Pro20a ; Pro20b ; Pro22a ; Pro22b] ont permis de mettre en évidence la cinétique de dissolution du Pt dans la CA. Ils déterminent que l'intensité de la dégradation varie avec le potentiel. Autour de 0,7V, la dissolution s'effectue seulement sur des petites nanoparticules alors qu'à 1V, elle touche plus de particules, ce qui augmente la concentration en Pt²⁺ sur l'électrode et ainsi augmente la taille des particules. Cette dégradation est particulièrement localisée à la cathode.

Papadias et al. [Pap18] ont étudié la dégradation des particules de catalyseur d'un alliage Pt/Co (cobalt) à la cathode en effectuant des cyclages de potentiels. Ils ont observé la perte de Co des particules de catalyseur, ainsi qu'une perte de SEA et d'activité spécifique.

4.1.2 Le carbone

Du carbone se trouve sur plusieurs composants de l'AME et celui-ci est susceptible de se dégrader par la corrosion. La réaction de corrosion du carbone est proposée à l'équation 1.4.



Cette réaction peut avoir des impacts différents suivant la localisation du carbone :

- la corrosion du support en carbone du catalyseur (CA) peut provoquer :
 - la perte de soutien mécanique des particules de catalyseur (détachement de particules de Pt qui seront alors évacuées dans les effluents ou qui se combineront pour faire des agglomérats plus gros (cf. figure 1.8)) ce qui entraîne une perte irréversible de SEA ;
 - la perte de connexions électriques avec le catalyseur et entre macro-particules Pt + C ce qui entraîne une augmentation de la résistance électrique ;
- la corrosion des couches de diffusion (CMP, CD) peut provoquer :
 - la perte de connexion électrique avec la CA ce qui entraîne une augmentation de la résistance électrique ;
 - la variation de la porosité ce qui entraîne des difficultés de diffusion des gaz ;
 - une perte d'hydrophobicité ce qui peut entraîner une accumulation de l'eau et/ou des pertes d' H_3PO_4 .

Comme la LT-PEMFC et la HT-PEMFC possèdent des électrodes similaires (en Pt + C), les analyses déjà conduites en LT-PEMFC peuvent être extrapolées en prenant en compte les particularités de la HT-PEMFC :

- la température est plus élevée donc la corrosion du carbone est exacerbée ;
- l'humidité relative est plus faible donc cela peut limiter le phénomène de corrosion.

Ainsi, à haute température si l'humidité relative est importante⁴ alors la corrosion du carbone sera d'autant plus catalysée.

Notons également que les particularités de la HT-PEMFC ont amené à des questionnements à propos du rôle de la CMP. Par exemple, Su et al. [Su17] ont étudié la possibilité de supprimer la CMP. En effet, la HT-PEMFC produisant de l'eau vapeur et utilisant beaucoup de catalyseur, l'usage de la CMP pour son caractère hydrophobe peut être remis en question. Son élimination pourrait favoriser le transport des gaz et l'utilisation du catalyseur. Les résultats indiquent une amélioration des performances. Par contre, une étude de CFD réalisée par Chevalier et al. [Che16] montre que la présence de la CMP encourage la redistribution de l'AP et ainsi a un rôle important pour empêcher les fuites. Les résultats des simulations ont démontré une excellente corrélation avec des résultats expérimentaux issus de la littérature.

4.1.3 L'électrolyte

Contrairement aux LT-PEMFC qui doivent fonctionner à une température inférieure à 100°C ⁵, les HT-PEMFC au PBI/ H_3PO_4 peuvent fonctionner au-dessus de 100°C sans humidification externe.

Une étude réalisée par Bezmalinovi et al. [Bez14] sur des AME BASF Celtec[®]-P 1000 de SEA égale à 50 cm^2 montre que le transport des protons ne nécessite pas d'être assisté directement

4. L'humidité relative peut être importante en HT-PEMFC en cas d'hydratation des gaz ou de forte production d'eau qui ne serait pas bien évacuée.

5. Avec le Nafion, l'eau liquide est nécessaire afin d'obtenir une conductivité suffisante.

par l'eau. Par contre, elle a un impact sur l'électrolyte car l'eau réagit avec l' H_3PO_4 pour former H_3O^+ et H_2PO_4^- , ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité et d'améliorer la réaction de réduction de l' O_2 ⁶. En outre, avec des gaz secs, l'eau se transporte de la cathode vers l'anode et peut se stocker en sortie anodique.

La forte interaction entre le PBI et l' H_3PO_4 permet de retenir l' H_3PO_4 dans la membrane en diminuant la pression de vapeur saturante de l' H_3PO_4 . Par conséquent, son évaporation est d'autant plus faible aux températures d'utilisations [Dal13]. Par contre, le contact entre l' H_3PO_4 et l'eau liquide doit être évité car l'eau liquide s'évacue de la CA et potentiellement de la membrane et peut donc entraîner de l' H_3PO_4 en le diluant. En fonctionnement en dessous de 100 °C, la formation d'eau liquide à la cathode peut ainsi entraîner des dommages irréversibles. Il est donc important de chauffer les cellules au-dessus de 100 °C avant de solliciter la PàC en courant.

Une étude de Gu et al. [Gu10] de 2010 porte sur l'eau dans un AME de type BASF Celtec®-P 1000 de 6,25 cm². La constante de temps de l'adsorption (testée pour une augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau de 0,05 à 0,1 bara) est de l'ordre de 100 s au-delà de 100 °C, contre 500 s et 2500 s à 70 °C et 50 °C respectivement. La dilution de la membrane provient alors de l'eau générée à la cathode en particulier avec les températures à l'arrêt et lors des interruptions de courant de la PàC.

L'eau contenue dans l'air ambiant peut également suffire à diluer l' H_3PO_4 . L' H_3PO_4 dilué a alors tendance à migrer dans les électrodes et les plaques bipolaires. Afin d'éviter que la membrane ne s'humidifie, il est donc important de conserver l'AME dans un environnement sec avant l'assemblage du stack ou de la mono-cellule. Lorsque la mono-cellule ou le stack est éteint ou en dessous de 120 °C, il semble également nécessaire de l'isoler de l'air ambiant en fermant les arrivées et les sorties des gaz.

Au début de l'expérience de Schmidt et al. [Sch08], l'AME est ouvert dans l' N_2 pour éviter l'absorption de l'humidité environnante. Ils montrent que le contenu en eau de la membrane dépend de la température et décroît avec elle. Les cycles en température où l'humidité peut augmenter le contenu en eau dans l'AME peuvent causer la dilution de l' H_3PO_4 et à long terme une diminution de la conductivité de la membrane (cas extrême). Ces pertes ont été observées lors d'essais faisant des cycles d'arrêts et démarrages pendant 5000 h.

La problématique de perte d' H_3PO_4 est similaire à celle rencontrée avec la technologie PAFC. La fuite d' H_3PO_4 se produit principalement à forte densité de courant (supérieure à 0,8 A.cm⁻²) [Ebe15; Ebe16]. Contrairement au fonctionnement de l'électrolyte de la HT-PEMFC, les molécules d' H_3PO_4 de la PAFC n'ont pas de liaison covalente avec le polymère. L' H_3PO_4 interagit avec les atomes d'azote de l'imidazole du PBI en créant des liaisons hydrogène. Le nombre de molécules d' H_3PO_4 par rapport à celui de groupe imidazol s'appelle le niveau de dopage. Comme des niveaux de dopage élevés sont atteints (>70 mol d' H_3PO_4 par unité de répétition) suivant le mode de fabrication de la membrane, la plupart des molécules d' H_3PO_4 ne sont pas liées avec le polymère et disposent d'une grande mobilité. Dans l'équilibre acido-basique constituant l'électrolyte, la molécule d' H_3PO_4 est en équilibre avec H_2PO_4^- . Conjointement à la conduction des protons qui s'effectue de l'anode vers la cathode, la migration des anions H_2PO_4^- se déroule dans le sens inverse et peut s'accumuler à l'anode. En augmentant le courant, la pression à l'anode peut augmenter, ce qui peut entraîner l'engorgement des différentes couches poreuses de la membrane et conduire à des pertes d' H_3PO_4 .

Finalement, la fuite d'électrolyte peut créer différentes problématiques comme :

- l'amincissement de la membrane ;
- l'augmentation de la résistance interne ;
- la diminution de la durée de vie du composant ;
- la pollution de l'eau produite par l' H_3PO_4 .

6. Notons que l'acide se déshydrate à partir de 120 °C pour former $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (l'acide pyrophosphorique) qui est moins conducteur.

4.1.4 Synthèse des principales dégradations irréversibles

Une synthèse des principales dégradations en mono-cellule est proposée à la figure 1.9.

Composant	Phénomène	Effet majeur	Dépendance
Membrane	Formation de "sténopés" (trous)	Courant de perméation d' H_2	$f(\text{compression})$
	Amincissement	Court-circuit interne	$f(\text{compression})$
	Evaporation de l' H_3PO_4 depuis la membrane	Perte de conductivité (augmentation de R_{ohm})	$f(T, P_{eau})$
Electrodes	Croissance des particules de Pt	Perte de SEA	Migration = $f(T)$ Dissolution/recristallisation = $f(T, E)$
	Dissolution du Pt	Perte de SEA	$f(T, E)$
	Evaporation de l' H_3PO_4 depuis la CA	Perte de SEA	$f(\text{porosité}, T, P_{eau})$
	Corrosion du carbone de la CA	Perte de SEA, pertes par diffusion, résistance de contact / Perte d'hydrophobicité : noyage	Oxydation = $f(T, E, P)$
	Corrosion du carbone de la CD	Perte de la structure : diffusion, résistance de contact, noyage	Oxydation = $f(T, E, P)$

Légende :

 : PBI APP	CD : Couche de Diffusion	P_{eau} : Pression partielle de vapeur d'eau
CA : Couche Active	E : Potentiel/Tension	Pt : Platine
carbone : support carbone	H_3PO_4 : Acide Phosphorique	R_{ohm} : Résistance interne
	P : Pression	SEA : Surface Électro-Active de catalyseur
		T : Température

FIGURE 1.9 – Principales dégradations observées en HT-PEMFC avec certains de leurs impacts potentiels sur la monocellule HT-PEMFC et certaines de leurs dépendances à l'environnement avec mise en valeur des phénomènes prépondérants lors de l'utilisation de PBI PPA (noté APP) comme électrolyte (cadre rouge). Tableau issu de [Rig20a], adapté de [Sch09].

4.2 Risques potentiels lors de l'utilisation d'une HT-PEMFC

4.2.1 Rodage

Un des effets particuliers du rodage en HT-PEMFC sur l'AME est la redistribution de l' H_3PO_4 . Dans l'article de Kannan et al. [Kan18], lors du contact de l' H_3PO_4 avec la couche catalytique de l'électrode, la redistribution s'opère par capillarité (suivant la structure microporeuse du carbone), par hydrophobicité et par tension de surface de l' H_3PO_4 .

Cette redistribution est souvent appelée processus d'activation au démarrage de la HT-PEMFC (lorsque les performances augmentent pour atteindre un régime permanent). Ce processus peut être à l'origine de perte d' H_3PO_4 dans la microstructure de la couche poreuse et dans la couche catalytique (par le remplissage des pores de la CD).

4.2.2 Arrêt et démarrage

De nombreux paramètres influencent les dégradations lors des cycles marche/arrêt. Tout d'abord, la migration de l' H_3PO_4 peut se produire à cause de la condensation de l'eau. Des

problèmes de diffusion des gaz à cause de la corrosion du carbone à la cathode et des dégradations ou dissolution du catalyseur peuvent survenir. L'impact de la dégradation des plaques bipolaires (flexion, fracture) et des joints (détérioration du contact) est non négligeable lors de ces phases.

Büsselmann et al. [Büs19] ont étudié plusieurs AME fabriqués par Fumatech en réalisant des cycles de démarrage/arrêt et de charge et ils ont découvert des différences significatives entre eux en termes de performance et de durabilité et également entre des AME de différents lots, ce qui montre qu'une production plus uniforme des AME serait nécessaire.

Pour plus d'informations, nous invitons le lecteur à consulter la thèse de M.Durand [Dur22] qui traite de ce sujet dans le cadre du projet PIPAA.

4.2.3 Conditions opératoires

La température dans l'AME n'est pas forcément homogène mais il est difficile d'effectuer des mesures locales pour s'en assurer. De plus, suivant la sollicitation de la PàC, des gradients de température peuvent apparaître (particulièrement dans les phases transitoires vers les forts courants car les pertes thermiques seront plus importantes). On trouve dans la littérature des modélisations qui permettent d'avoir quelques pistes sur l'impact thermique au sein d'un AME. Nous proposons d'analyser plus particulièrement quelques études sur ce sujet en annexe 1.

En HT-PEMFC, il est recommandé d'éviter de fonctionner à la TàV. Notons qu'avec la technologie PAFC, il est même recommandé d'éviter d'aller à des tensions supérieures à 0,8 V sur la plage de température de fonctionnement (entre 120 et 180 °C) car la corrosion du carbone devient importante et donne lieu à une dégradation irréversible de la cathode. La cathode perd alors de son hydrophobicité, elle absorbe donc d'avantage d' H_3PO_4 , ce qui augmente les pertes par diffusion des gaz.

De plus, la pénurie d'air ou de combustible induit des dégradations irréversibles à cause des potentiels locaux qui apparaissent (sachant qu'un potentiel de cellule négatif est possible), la corrosion du carbone va alors augmenter à l'anode et à la cathode. Notons qu'une stœchiométrie faible à l'anode (inférieure à 1,1) entraîne souvent une pénurie locale de gaz car la distribution n'est jamais parfaitement homogène. Les fuites dues aux joints peuvent également entraîner des différences de concentration de gaz en configuration anode bouchée (dead-end).

4.2.4 Adsorption des anions dérivés de PO_4

A 160 °C, sur la gamme de fonctionnement en tension de la HT-PEMFC, Kaserer et al. [Kas13a ; Kas13b] ont mis en évidence en utilisant la technique de la spectroscopie d'absorption à rayon X in operando (incorporant une technique $\Delta\mu$ ⁷), qu'une partie importante du catalyseur pouvait être couverte de dérivés anioniques d' H_3PO_4 , en particulier à la cathode. Pour l'étude [Kas13a], ils ont mis en œuvre une électrode de référence⁸. Ils observent que l' H_3PO_4 et ses dérivés peuvent s'adsorber sur le Pt dès 0,1 V.

Trois régions de potentiel électrique sont identifiées avec des espèces distinctes couvrant la surface du catalyseur. Aux potentiels de cellule inférieurs à 300 mV, l'hydrogène est adsorbé. Dans la plage comprise entre 300 et 400 mV, les espèces d'acide phosphorique commencent à déplacer l'hydrogène et à s'adsorber sur le Pt. Entre 400 et 700 mV, seule une faible couverture d'acide phosphorique est mesurée. Kaserer et al. pensent que la surface du Pt est encore entièrement recouverte d'acide phosphorique dans cette gamme de potentiel et ils font l'hypothèse que les molécules d'acide phosphorique ou les anions sont très mobiles sur la surface et invisibles à la technique $\Delta\mu$. Ce n'est qu'en présence d'autres adsorbats (hydrogène et oxygène) que l'acide

7. La technique $\Delta\mu$ permet d'isoler les changements dans la structure de l'absorption des rayons X dus aux adsorbats sur une surface métallique. Cette technique permet de déterminer l'adsorbat, les sites d'adsorption spécifiques et la couverture de l'adsorbat sur un catalyseur métallique.

8. Une étude bibliographique spécifique sur l'électrode de référence se trouve en annexe 2.

phosphorique s'adsorbe de manière ordonnée et devient détectable. De 700 à 800 mV, la co-adsorption de l'oxygène et des espèces dérivées d'acide phosphorique est observée. Au-dessus de 900 mV, seul l'oxygène est présent sur la surface du Pt.

L'augmentation de la température de fonctionnement permettrait de limiter la gamme de tension sur laquelle ce phénomène se produit en nettoyant la cathode de ces anions. Par contre, le gain en performance ne semble pas intéressant au regard des dégradations qui surviennent à plus fortes températures. De plus, en humidifiant l'anode, ils observent que la décomposition de l'eau sur le Pt pour former l'espèce OH débiterait à partir de 0,6 V. Dans ces conditions, si de l'eau est produite suffisamment à la cathode, il ne devrait pas y avoir de diffusion de l'eau à travers la membrane. Ainsi, en admettant que l'anode n'excède pas 0,1 V, cela n'aurait donc pas d'impact à l'anode mais cela permettrait tout de même à d'autres espèces dérivées d' H_3PO_4 de réagir. Finalement, ils proposent comme potentielle solution d'étudier de nouveaux électrolytes ou de rendre la surface du catalyseur moins attractive à l'adsorption d'anions d' H_3PO_4 . Notons que cette étude a été conduite sur des AME commerciales (Advent et Fumatech).

En 2016, Prokop et al. [Pro16] effectuent une étude hors PàC à faible température (70 °C) pour analyser l'oxydation par les impuretés dérivées d' H_3PO_4 . L'adsorption d' H_3PO_3 sur le Pt augmente avec la température puis avec le potentiel et dépend de la nature du dérivé anionique. Ils observent que la désorption de H_2PO_4^- sur une surface en Pt est un processus lent qui entraîne une accumulation sur le Pt qui a pour effet de réduire l'oxydation de l' H_2 . Une autre étude du même groupe de recherche datant de 2020 [Pro20a] confirme que l'adsorption d'espèce réduite d' H_3PO_4 qui vient empoisonner le catalyseur en Pt se déroule en dessous de 0,43 V (à forte densité de courant).

4.3 Les études de durabilité/vieillessement

Une synthèse déjà très complète a été réalisée dans la thèse de S.Rigal. Nous nous sommes basés sur cet état de l'art pour d'identifier les publications plus récentes et originales afin d'apporter des précisions complémentaires sur le vieillissement des HT-PEMFC. A l'image des travaux qui s'intéressent spécifiquement aux dégradations, nous avons répertorié des résultats d'études de vieillissement qui sont dépendants de la technologie employée (qui sera donc précisé). Les études présentées ici ne sont pas exclusivement réalisées sur des AME fabriqués avec le même procédé que pour la Celtec®-P. Nous rappelons que des études bibliographiques spécifiques sont réalisées au début de chaque chapitre du manuscrit avec des précisions orientées sur l'état de l'art du sujet abordé.

Commençons tout d'abord par l'étude de Yu et al. [Yu08] qui propose une analyse d'essais de vieillissement sur des AME de SEA de 45,15 cm² fabriqués avec le procédé PPA (similaire aux Celtec®-P). Ils ont réalisé des essais à courant constant (0,2 A.cm⁻²) et plusieurs essais dynamiques. L' H_3PO_4 perdu par l'AME est récupéré dans de l'eau et analysé par chromatographie. Les essais de sollicitation dynamique (thermique, arrêt/démarrage et alternant différents courants) ont montré que la combinaison d'une haute température et d'un fort courant (conduisant à une génération importante d'eau à la cathode) entraînent la perte d' H_3PO_4 de la membrane. L'essai en régime permanent a permis de montrer que la perte d' H_3PO_4 était plus élevée aux hautes températures (180 °C et 190 °C).

De plus, Maier et al. [Mai10], Hartnig et al. [Har11] et Eberhardt et al. [Ebe15] ont étudié la perte d' H_3PO_4 de la membrane et son accumulation dans les plaques bipolaires et dans les canaux d'écoulement pendant le fonctionnement de la PàC. Ils ont conclu que ces facteurs contribuent de manière significative à la baisse des performances.

Lee et al. [Lee16; Lee22] ont fabriqué un capteur pour mesurer localement la température, le débit d'air, la pression, la tension et le courant dans un stack de 10 cellules utilisant des AME Advent^{PBI} de SEA égale à 31,4 cm² fabriqués par Advent. En réalisant des essais de vieillissement à différents courants constants successifs, ils ont mesuré les inhomogénéités de température et de débit d'air et ils ont conclu que celles-ci pouvaient être responsables des inhomogénéités de

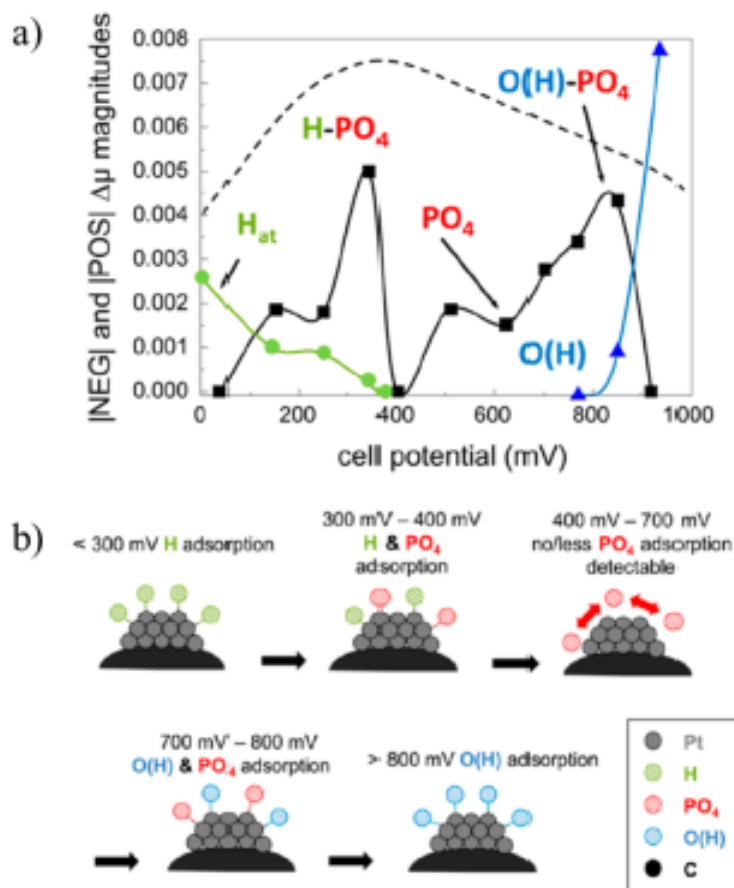


FIGURE 1.10 – (a) Couverture de différents adsorbats sur le Pt issue d'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X in operando, à différents potentiels de cellule. La ligne pointillée indique la couverture attendue de PO_4^{3-} selon He et al [He13]. (b) Illustration des adsorbats sur le Pt à différents potentiels de cellule. Figure issue de [Zei15] adapté de [Kas13a]

tension et de courant.

De même, Yezerska et al. [Yez19] ont étudié des AME Advent^{PBI} lors de 14 cycles consécutifs d'inactivation/régénération de l'anode. Ils ont observé une forte baisse de la tension de la PàC et d'importantes différences de densité de courant entre l'entrée et la sortie du gaz pendant les étapes d'inactivation.

Ces inhomogénéités peuvent être dépendantes de la conception des canaux dans les plaques d'écoulement des gaz. Bandlamundi et al. [Ban18] a réalisé des essais de vieillissement accéléré afin de comparer différentes formes de canaux d'écoulement des gaz à la cathode avec des AME BASF Celtec[®]-P2100 de 100 cm^2 . Un cyclage dynamique en courant est réalisé toutes les trois minutes entre 0,5 et 0,9 V. A 0,5 V, ils analysent que de l'eau est produite et que de l'oxyde de platine est réduit au niveau de l'électrode. A 0,9 V, un courant de double couche apparaît et le Pt s'oxyde. A chaque cycle, la SEA est réduite. Finalement, c'est la conception avec des serpentins multiples qui est la plus robuste.

Enfin, nous finirons cette étude bibliographique par la présentation d'une campagne expérimentale réalisée par Liu et al. [Liu19] dans laquelle est réalisée une comparaison du vieillissement à différentes conditions opératoires. La fabrication des AME est effectuée par le laboratoire par dopage à partir de membranes Fumatech AM-55. Six essais de vieillissement accélérés d'une durée de 100 h sont réalisés dans les conditions suivantes :

- haute température ($180\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$);

- cyclage thermique, qui est à l'origine du plus haut taux de fuite d'acide ;
- cyclage à bas potentiel (0,2 à 0,6 A.cm⁻²) ;
- TàV, qui est la seule condition où la corrosion à l'anode du Pt est observée ;
- cyclage à haut potentiel (TàV à 0,2 A.cm⁻²), qui cause le plus de dégradation sur les performances avec l'essai à la TàV.

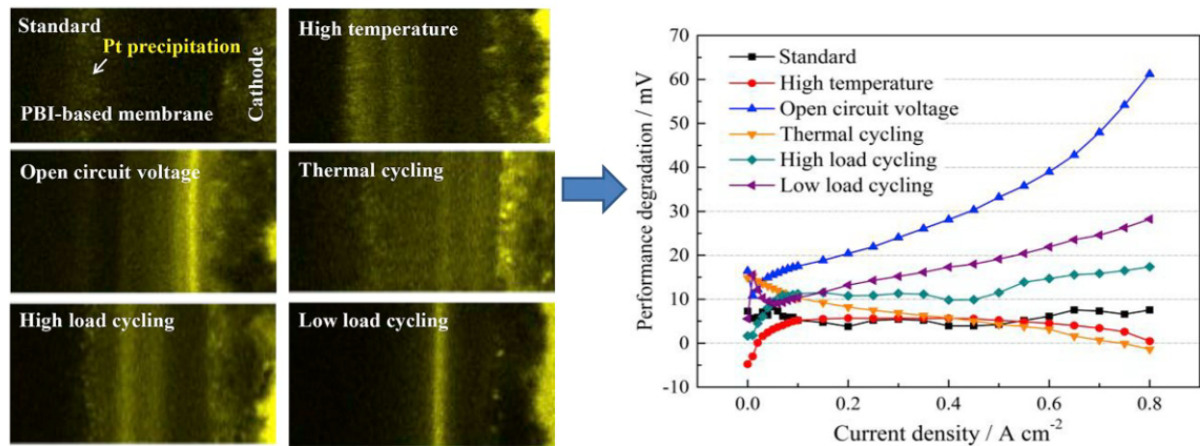


FIGURE 1.11 – Résultat vieillissement de l'essai de vieillissement de Liu et al. [Liu19].

Différentes caractérisations sont réalisées pour comparer les différents AME.

- microscopie électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé (analyse et quantifie la précipitation du Pt) ;
- spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif ;
- cartographie par rayons X à dispersion d'énergie/analyse par balayage linéaire ;
- courbes de polarisation ;
- SIE ;
- voltammétrie.

Ces essais ont permis d'observer pour chaque test une agglomération du Pt à la CA, avec un maximum pour le test à la TàV et celui avec le cyclage à haut potentiel.

4.4 Projets européens sur la HT-PEMFC

Dans le tableau 1.1, nous proposons de lister les différents projets financé par l'Union Européenne et portant sur la HT-PEMFC qui ont été répertoriés au cours de cette thèse.

5 Historique et moyens d'essais

5.1 Historique de la HT-PEMFC au LAPLACE, de FUSHYA à PIPAA

Le travail sur la technologie HT-PEMFC a débuté au laboratoire LAPLACE par les travaux du projet de recherche FUCHYA piloté par l'IRT St Exupéry et avec les entreprises Zodiac (acheté par Safran en 2017), Safran et Airbus. Une thèse consacrée à la HT-PEMFC, menée par Sylvain Rigal [Rig20b], a permis de dresser un état de l'art en français très complet sur cette technologie. Les dernières références proposées datent de 2017. Cette étude bibliographique de S. Rigal sert de référence tout au long de ce manuscrit. Par exemple, elle sera citée pour proposer au lecteur de découvrir un sujet qui n'aura pas été abordé ou afin d'en approfondir un autre. Ainsi, dans ce

TABLEAU 1.1 – Projets avec financement européen du Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU) sur la HT-PEMFC

Nom du projet	Année	Descriptif
CISTEM	2012	Construction of Improved HT-PEM MEAs and Stacks for Long Term Stable Modular CHP Units
DEMMEA	2008	Understanding the Degradation Mechanisms of Membrane-Electrode-Assembly for High Temperature PEMFCs and Optimization of the Individual Components.
DEMSTACK	2012	Understanding the degradation mechanisms of a High Temperature PEMFCs Stack and optimization of the individual components
BeingEnergy	2011	Integrated low temperature methanol steam reforming and high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell
IRAFC	2008	Development of an Internal Reforming Alcohol High Temperature PEM Fuel Cell Stack
ARTEMIS	2011	Automotive PEMFC Range extender with high TEMperature Improved meas and Stacks

manuscrit, des actualisations et des compléments à ce travail seront développés avec les dernières données disponibles sur la HT-PEMFC.

En plus de l'état de l'art, des expérimentations ont été réalisées sur la HT-PEMFC. Au laboratoire, les essais se sont déroulés sur des piles à combustible allant de la mono-cellule jusqu'à des systèmes complets de 1 à 15 kW. Nous nous intéresserons particulièrement au cours du présent manuscrit aux essais réalisés avec des mono-cellules. Ces expérimentations ont été réalisées grâce à du matériel fourni par Safran Power Units (particulièrement les boîtiers de tests et les AME) et des bancs d'essai du laboratoire LAPLACE, convertis pour un usage en HT-PEMFC. Au cours du projet PIPAA, les bancs d'essai ont été modifiés et du nouveau matériel a été commandé. La première campagne expérimentale a consisté à réaliser un plan d'expériences sur la température et la stœchiométrie. Trois technologies d'AME HT-PEMFC sont comparées au regard de leurs performances. Ces essais ont donc constitué les premiers tests en mono-cellule HT-PEMFC au laboratoire. Ils ont permis de valider l'identification du modèle semi-empirique déjà utilisé sur la LT-PEMFC et de proposer des améliorations spécifiques à la HT-PEMFC.

Le retour d'expérience des autres essais réalisés sur mono-cellules et stacks au laboratoire a montré que des fuites d'électrolyte (contenant de l' H_3PO_4) pouvaient se produire au cours des essais⁹. Des mesures de sécurité particulières ont été mises en place pour la HT-PEMFC. Une des principales mesures a été de ne pas installer de régulation de pression en sortie des gaz de la pile afin d'éviter toute obstruction en cas de fuite. En effet, les orifices de ces régulateurs étant très faibles comparés aux canalisations sur lesquelles ils sont installés, un risque d'obstruction peut exister particulièrement côté hydrogène si on considère les débits utilisés en mono-cellules (cf. annexe B.1). Il est intéressant de noter que les fabricants proposent d'ailleurs d'utiliser leur AME à pression ambiante. Ainsi pour les essais mono-cellules, un système de nettoyage des gaz par bullage dans un volume d'eau a été mis en place afin de récupérer le potentiel H_3PO_4 qui aurait fui.

Au cours de la thèse de S. Rigal, une campagne d'essai de vieillissement est réalisée sur des AME Advent^{PBI}. Six AME sont testés pendant 500 h en vieillissement à courant constant allant de la $T_{\text{àV}}$ à 1 A.cm^{-2} . Ces essais ont permis de quantifier des taux de vieillissement aux différents courants constants dans un objectif d'appliquer à terme une méthodologie de pronostic du vieillissement basée sur un théorème de superposition [Zha17; Pes20]. De plus, ces essais

9. Des photos montrant une fuite d'électrolyte suite à deux essais sur mono-cellules sont présentées en annexe B.1.

ont permis de vérifier si l'expérience acquise au laboratoire sur la LT-PEMFC était directement transposable sur la HT-PEMFC. Les taux de dégradations calculés suite à ces essais ont montré des différences suivant la méthode de calcul : à partir des tensions des périodes d'endurance ou à partir des courbes de polarisation. Ces taux sont particulièrement importants comparés à ceux trouvés dans la littérature. Les différentes observations réalisées ont alors soulevé plusieurs interrogations à propos des caractérisations et de leur potentiel caractère dégradant et également sur l'impact de la pression atmosphérique dans ces essais où la pression aux sorties des gaz n'est pas régulée et laissée à la variation de la pression atmosphérique. Dans l'ensemble des travaux de la thèse de S. Rigal, une problématique forte s'est installée concernant l'interprétation des SIE qui nécessite d'effectuer des travaux approfondis sur le sujet. Notons également qu'un essai avec stack 5 cellules a été réalisé.

Au début du projet PIPAA, une nouvelle campagne d'essai dimensionnée par Safran Power Units et réalisée par Mélanie Grignon (ingénieure d'essais sur le projet PIPAA et actuellement en préparation de doctorat) a consisté à la réalisation d'un plan d'expériences en température et en pression sur le banc H3. L'objectif était de quantifier la sensibilité à la pression d'un AME Advent^{PBI}. Les travaux d'Olivier Rondeau (ingénieur d'essais à Safran Power Units) ont permis d'identifier un modèle semi-empirique sur ces données d'essais. Ce modèle semi-empirique a été utilisé ensuite pour proposer des coefficients de recalage de la tension aux conditions opératoires. C'est une méthode inspirée de l'expérience acquise dans le secteur de la turbine à gaz. La méthode sera discutée car plusieurs résultats sont interprétés suite à son application dans le cadre de cette thèse. Notons que cette méthodologie a fait l'objet d'un article de revue.

En parallèle sur un deuxième banc d'essai, un test de vieillissement dimensionné par Safran Power Units et réalisé par Antoine Escande (ingénieur d'essais sur le projet PIPAA et actuellement co-fondateur de la start-up Ilya) pendant 2400 h sur le banc H2 a permis de retrouver des taux de vieillissement plus proches de ceux proposés dans la littérature que lors des essais de S. Rigal. La particularité de cet essai est qu'il n'effectuait pas de caractérisation de suivi.

5.2 Assemblage Membrane-Electrodes

Au cours de ce manuscrit, différents moyens d'essais de la Plateforme Hydrogène du laboratoire LAPLACE ont été utilisés. Ces moyens d'essais ont évolué dans le cadre de ce projet de thèse. Dans cette section est proposée une présentation des bancs d'essai, des boîtiers de tests mono-cellules, des AME ainsi que des moyens de caractérisation employés tout au long du manuscrit. Les modifications qui ont été réalisées au cours de la thèse sont aussi détaillées.

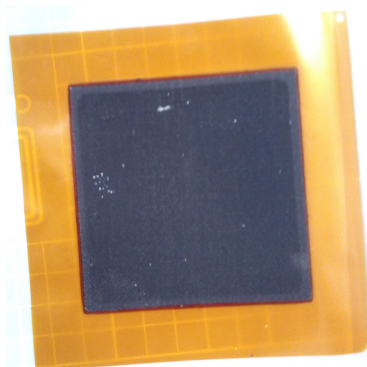


FIGURE 1.12 – Photo d'un AME Advent^{PBI} sorti de son emballage sous vide avant un montage.

Les expérimentations décrites au cours de ce manuscrit ont été réalisées intégralement sur des piles à combustible de technologie HT-PEMFC. Ces piles à combustible sont exclusivement des mono-cellules, c'est-à-dire des AME assemblés dans un boîtier de test. Ces AME sont des AME Advent^{PBI} (anciennement BASF Celtec[®]-P1100W) fabriqués par la société Advent. Les

caractéristiques des AME utilisés sont présentées dans le tableau B.2 et sur la figure B.2 en annexe.

Ces AME sont conditionnés sous vide après fabrication. Au cours du manuscrit, différents lots de fabrication de ces AME ont été utilisés. Les informations concernant les AME utilisés sont précisées dans le tableau 1.2. La société Advent a confirmé qu'il n'y a pas eu de changement de procédé de fabrication.

TABLEAU 1.2 – Références des AME utilisés, lots de fabrication, campagnes, bancs et opérateurs d'essai.

Référence	Lot	Banc d'essai	Campagne	Opérateurs
AHM0517	Lot A	H2	Recalage	M. Grignon
AHM6772	Lot B	H2	Recalage	A. Escande
AHM6766	Lot B	H3	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6767	Lot B	H3	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6768	Lot B	H2	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6769	Lot B	H3	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6770	Lot B	H2	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6773	Lot B	H3	Calendaire	M. Baudy
AHM6774	Lot B	H2	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6775	Lot B	H3	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6776	Lot B	H3	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM6803	Lot C	H3	Cyclage et Calendaire	M. Baudy
AHM6804	Lot C	H3	Calendaire	A. Escande, M. Baudy
AHM8224	Lot D	H2	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM8225	Lot D	H3	Cyclage	S. Rigal, M. Baudy
AHM8226	Lot D	H3	Cyclage	M. Baudy
AHM13430	Lot E	H3	Calendaire	S. Rigal, M. Baudy
AHM13431	Lot E	H2	Calendaire	S. Rigal, M. Baudy
AHM13432	Lot E	H3	Cyclage	M. Baudy
AHM13433	Lot E	H2	Cyclage	M. Baudy

5.3 Boîtiers de test mono-cellule

Les AME sont montés dans un boîtier de test pour mono-cellule qui est composé de :

- plaques de serrage (aussi appelées plaques terminales) sur lesquelles se trouvent :
 - les entrées et les sorties des gaz avec des raccords 1/4" DB¹⁰,
 - les résistance de chauffe (2x80 ohms en série, 160 W),
 - la mise à la terre (via le banc d'essai),
- plaques collectrices de courant en cuivre où se connectent les raccords électriques vissés ;
- plaques d'écoulement de gaz où se trouvent :
 - des serpentins "en U" constitués d'un canal de 1 mm à l'anode et de trois canaux de 1 mm à la cathode,
 - un emplacement pour insérer un thermocouple.

Les boîtiers utilisés au début du projet ont été mis à disposition par Safran Power Units. Ce sont des boîtiers qui ont été fabriqués par BASF. Au cours du projet, dix nouveaux boîtiers ont été commandés auprès d'Advent. Plusieurs mises au point ont dû être réalisées afin de faire correspondre le plus possible ces nouveaux boîtiers avec les anciens. Les boîtiers Advent disposent,

10. Double Bagues.

en plus, des feuillets graphites à placer entre la plaque collectrice et la plaque d'écoulement (cf. figure ??¹¹). Ces feuillets permettent d'améliorer la conduction thermique et électrique entre les deux éléments¹². Notons de plus que les boîtiers Advent disposent de résistances de chauffe plus importante. L'étanchéité du boîtier est assurée par la compression (lors du serrage) des joints toriques placés dans des gorges au niveau des perçages pour les entrées et sorties de gaz des plaques terminales. Le serrage des plaques terminales est réalisé à 3 N.m. C'est le serrage proposé par BASF pour les anciens boîtiers. Notons qu'Advent propose un serrage à 7 N.m.

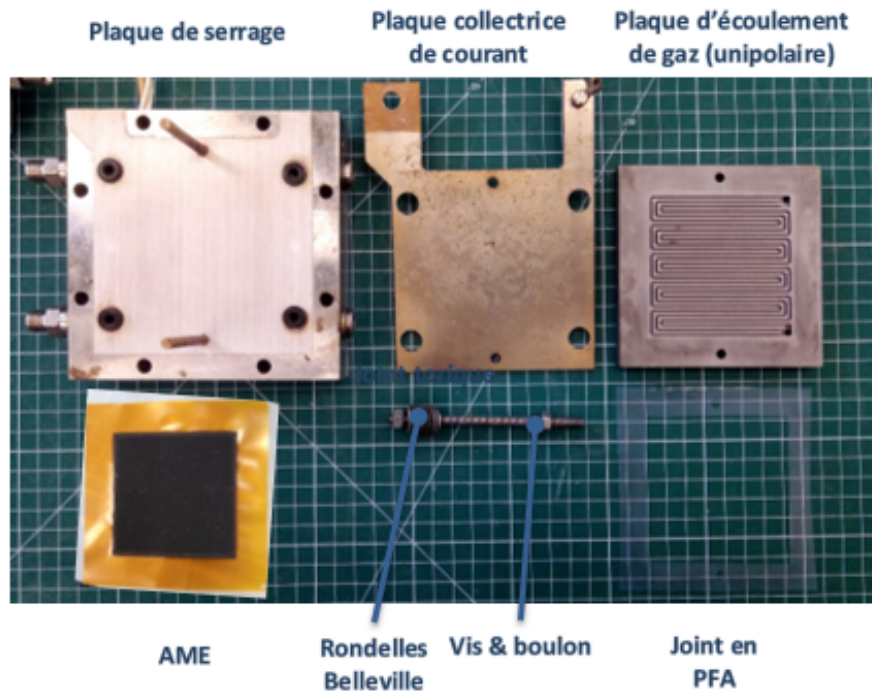


FIGURE 1.13 – Demi-boîtier mono-cellule utilisé avec ses différents composants.

5.4 Bancs d'essai et incertitudes de mesure

Une fois le montage de l'AME réalisé et le serrage effectué, le boîtier est installé dans un banc d'essai (phase d'opérationnalisation). Pour la réalisation des travaux présentés dans cette thèse, deux bancs d'essai sont utilisés. Ce sont les deux bancs déjà utilisés dans la thèse de S. Rigal respectivement nommés dans son manuscrit, banc MC (mono-cellule) et banc EMC (empilement monocellules). Dans le présent manuscrit, ces deux bancs ont été utilisé avec des mono-cellules. Les dénominations employées seront respectivement banc H3 et banc H2¹³.

Ces bancs ont été sujets à des modifications suite à différentes problématiques rencontrées au cours des campagnes d'essais et afin de fiabiliser le matériel et la qualité des mesures et des régulations. Pour la suite de cette thèse, nous distinguerons trois configurations.

La configuration 1 est la même que celle utilisée dans les travaux de S. Rigal si ce n'est qu'un système d'acquisition Sefram a été installé sur le banc H3 (déjà présent sur le banc H2). C'est la configuration utilisée dans les essais préliminaires réalisés au début de la thèse (qui ne seront pas forcément tous présentés dans ce manuscrit). Les schémas fluidique et électrique (du circuit de

11. Un schéma de montage du boîtier avec ses différents éléments se trouvent en annexe B.3.

12. Ces feuillets n'étaient pas présents sur les boîtiers fournis par Safran. Notons que dans le projet thèse de T. Jarry qui a également utilisé les nouveaux boîtiers, le choix a été réalisé de ne pas utiliser les feuillets graphites. Au chapitre 4 de la présente thèse, les feuillets graphites ont été installés dans le boîtier. Cela permettra a posteriori d'analyser l'impact sur les performances en début de vie.

13. Notons que ce sont les noms utilisés pour identifier officiellement ces bancs à la plateforme d'essai.

puissance) sont proposés en annexe B.4 et B.5. Les schémas électriques du coffret électrique ne sont pas présentés dans ce manuscrit. La configuration 2 est celle utilisée dans la première campagne expérimentale (cf. chapitre 3) présenté dans ce manuscrit. Les principales modifications sont :

- un capteur de CO_2 est installé en sortie cathodique du banc H2 après l'étage de condensation.

La configuration 3 est celle utilisée pour les derniers essais (dernier essai du chapitre 3 et campagne du chapitre 4) présentés dans ce manuscrit :

- le changement de la charge électronique et du circuit puissance (câbles faible inductance) ;
- le changement de la résistance de décharge et de son circuit de connexion ;
- les circuits de mesure particulièrement pour le courant de la PàC.



FIGURE 1.14 – Photos des deux bancs d'essai utilisés pour réaliser les travaux présentés dans ce manuscrit. A gauche, le banc H3 et à droite le banc H2.

La tableau 1.3 résume les incertitudes de mesures des différents équipements présents sur les bancs d'essai.

5.5 Moyens de caractérisation et outils associés

5.5.1 Séquenceur, courbe de polarisation, balayage et SIE avec le Diagnostack

Le Diagnostack est une interface homme-machine (IHM) réalisée avec le code propriétaire de National Instrument (NI), Labview, qui pilote une carte NI-DAQ dans un châssis de type PXI. La carte permet l'acquisition de deux voies, typiquement courant et tension. Elle permet le pilotage d'une troisième voie utilisée pour le contrôle en tension de la charge active. Il est possible d'ajouter une seconde carte dans le châssis PXI pour utiliser par exemple une électrode de référence ou faire des mesures multivoies dans le cadre d'essai sur une PàC multi-cellules

TABLEAU 1.3 – Incertitudes de mesure du matériel présent sur les bancs d'essai.

Grandeur	Instrument de mesure	Pleine Échelle (PE)	Incertitude considérée (u)
Débit côté anode	Régulateur de débit Bronkhorst F201CV	0,7 NL.min ⁻¹	$u = \pm 0,005 \times VL$ $\pm 0,001 \times PE$
Débit côté cathode	Régulateur de débit Brooks GF40 SA45 2-6L	2 NL.min ⁻¹	$\forall VL \in [0,02.PE, 0,35.PE]$ $u = \pm 0,0035 \times PE$ et $\forall VL \in]0,35.PE, PE]$ $u = \pm 0,01 \times VL$
Courant de cellule	Shunt 0,5 m Ω + Indicateur West 8010	50 A	$u = \pm 0,7 \times VL$ $\pm 0,1 A$
Tension de cellule	West 8010	2 V	$u = \pm 0,0005 \times PE$ $\pm 0,001 V$
Pression d'entrée côté anode	Capteur de pression Keller PR 21 SR	5 barg	$u = \pm 0,01 \times VL$
Pression d'entrée côté cathode	Capteur de pression Keller PR 21 SR	5 barg	$u = \pm 0,01 \times VL$
Mesure de température anodique	Thermocouple type T + Indicateur West 6100+	-128,8 °C 400 °C → PE = 428,8 °C	$u = \pm 1,8 °C$
Mesure de température cathodique	Thermocouple type T + Indicateur West 6100+	-128,8 °C 400 °C → PE = 428,8 °C	$u = \pm 1,8 °C$

(stack). Le Diagnostack a été développé par la société Hélium Hydrogen Power en collaboration avec le laboratoire LAPLACE. Le Diagnostack est utilisé pour piloter la charge active (qui régule le courant PàC) et permet de réaliser des séquences comportant différentes étapes comme une rampe, un échelon, une stabilisation, des SIE, des balayages. Pour réaliser une courbe de polarisation, une séquence est donc préparée permettant de choisir les différents courants et temps pour effectuer les rampes et les paliers de stabilisation. Des SIE peuvent alors être réalisées au cours de ces paliers de courants. Les résultats sont fournis dans des dossiers spécifiques pour chaque étape avec des fichiers de tableur de données. Au cours de cette thèse, l'extraction des données du Diagnostack a été réalisé grâce plusieurs outils :

- un script de commande windows "Reorganisation_ dossiers" de réorganisation des dossiers de résultats du Diagnostack développé par Jacques Benaïoun du Service Ingénierie Logicielle et Expérimentations Numériques du laboratoire. Ce script a été développé spécifiquement pour ce projet car plusieurs campagnes d'essais ont utilisé le séquenceur du Diagnostack afin de faire cycler des profils de courant identiques jusqu'à trente fois (pouvant ainsi générer par cycle jusqu'à 1320 dossiers) ;
- le code d'extraction des données Diagnostack vers des structures Matlab développé par le Dr. Jonathan Lesmayoux (version développée en 2015). Certaines modifications spécifiques pour ce projet de thèse ont été réalisées sur ce code pour l'adapter aux particularités rencontrées au cours du projet.

Notons que les résultats enregistrés par le Diagnostack ont été seulement valorisés au cours de cette thèse pour extraire les SIE et vérifier les extractions des données du Sefram (instrument de mesure qui est présenté par la suite).

5.5.2 Acquisition des données avec le Sefram

Historiquement supervisé par le logiciel Horus¹⁴, le banc d'essai H2 a été équipé d'un enregistreur Sefram pour effectuer les essais sur stacks lors de la thèse de S. Rigal. Cet enregistreur permet de faire l'acquisition d'un certain nombre de grandeurs analogiques simultanément. Il permet également d'effectuer des calculs sur les différentes voies mesurées et de gérer l'arrêt de sécurité du banc d'essai en commandant un relais en fonction de la valeur d'une ou de plusieurs grandeurs mesurées. Cet appareil possède une incertitude de mesure de $\pm 0,2$ %.

Afin d'harmoniser les deux bancs et de permettre pour l'acquisition des données, au début de la thèse, le banc H3 a été équipé avec un Sefram afin de remplacer Horus et de permettre d'effectuer des acquisitions synchronisées de l'ensemble des données électriques de la PàC et de ses conditions opératoires.

Après visualisation des résultats grâce au logiciel Sefram Viewer, différents programmes ont été développés au cours de cette thèse sur l'outil Matlab afin d'extraire les données sous forme de structure puis d'effectuer les différentes analyses, post-traitement et modélisations qui sont présentés dans l'ensemble de ce manuscrit. Notons que les acquisitions ont été réalisées à une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz sauf si une autre fréquence est précisée.

5.5.3 Voltammétrie cyclique avec l'Autolab et l'Origalys

Au cours de ces travaux, deux appareils ont été utilisés afin de réaliser des voltammétries cycliques. Ces appareils se présentent sur des chariots que l'on vient connecter à la PàC dans le banc d'essai au moment où on souhaite réaliser une voltammétrie. Historiquement dans les travaux de S. Rigal et al., c'est l'Autolab PGSTAT302N 2 A de chez Metrohm qui est utilisé. Il a également été employé au début des travaux de thèse, particulièrement pour les essais préliminaires qui ne sont pas tous présentés dans cette thèse. Pour les principaux essais de cette thèse, c'est un Origalys Origaflex OGF05A qui est utilisé. Notons que pour réaliser une voltammétrie cyclique, il faut effectuer un changement de gaz afin d'avoir un gaz inerte à la cathode (N_2), l'électrode de référence restant alimentée en H_2 . La vitesse de balayage en tension est généralement de l'ordre du $mV.s^{-1}$ à la centaine de $mV.s^{-1}$. L'exploitation des voltammogrammes obtenus permet d'estimer la SEA de la cathode ainsi que le courant de perméation d' H_2 .

Notons que suivant l'application qui est visée, il permet donc d'imposer à la fois la tension et le courant. Il pourrait donc aussi être utilisé pour réaliser des SIE et des voltammétries linéaires (rampe de tension).

5.5.4 Perspectives pour le matériel et les caractérisations

La modification du contrôle-commande des bancs d'essai H2 et H3 par l'utilisation de NI CompactRIO pourrait permettre d'améliorer la fiabilité du matériel. Ces contrôleurs ont été dimensionnés au cours du projet par l'ingénieur d'essais Loïc Tourdin. Cela pourra permettre de récupérer les Sefram pour d'autres utilisations.

Ces bancs étant très manuels, ils sont ainsi très pédagogiques. Nous conseillons fortement aux prochains utilisateurs d'avoir des modes opératoires très détaillés et de les suivre très scrupuleusement afin d'éviter de potentielles déconvenues. Un problème récurrent qui a été rencontré est lié à l'oubli de changement de mode de régulation des régulateurs de débit pour la réalisation des caractérisations.

De plus, nous pensons que l'opérationnalisation du boîtier dans le banc pourrait être améliorée par l'installation de bornes de type bus barre sur lesquels seraient déjà connectés les différentes

14. Le logiciel Horus permet l'enregistrement, sur le disque dur d'un ordinateur, des différentes grandeurs mesurées. Les mesures sont effectuées par des afficheurs WEST dont les incertitudes de mesure sont données dans le tableau 1.3. La communication entre le PC et les afficheurs WEST se fait à l'aide d'un multiplexeur et d'un port RS232. Horus a été développé par l'entreprise Serv'Instrument qui a fabriqué les bancs H2 et H3 pour la société Helion.

connectiques du banc

Nous pensons aussi que ces bancs seraient adaptés à la réalisation des premiers essais avec une électrode de référence (matériel déjà réceptionné).

Notons enfin que des réflexions concernant l'analyse post-mortem ont été débutées au cours du projet PIPAA. Les premières tentatives réalisées sur AME Advent^{PBI} se trouvent en B.7. Même si des premiers résultats ont pu être analysés, la problématique de la réalisation d'échantillons en HT-PEMFC doit être étudié.

5.6 A propos des modes opératoires

Les modes opératoires ont initialement été mis en place dans le cadre de la thèse de S. Rigal afin d'utiliser le matériel avec la technologie HT-PEMFC. Les observations réalisées au cours des expérimentations ont permis d'améliorer ces modes opératoires dès le début des présents travaux, particulièrement grâce au riche apport de l'expérience de S. Rigal (ingénieur sur le projet PIPAA, après avoir rédigé son manuscrit de thèse) et aussi suite aux modifications apportées sur les bancs. Les améliorations ont consisté principalement à essayer de limiter les potentielles dégradations, à améliorer la fiabilité et la précision du matériel utilisé. Une attention particulière a été portée sur la répétabilité des caractérisations et sur la reproductibilité entre les essais.

6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'établir le contexte de la thèse, dans la continuité des travaux du laboratoire LAPLACE sur la PàC et particulièrement sur la HT-PEMFC. La définition de l'objet d'étude dans le cadre de l'étude bibliographique a permis de résumer l'état de l'art sur cette technologie et d'établir une meilleure compréhension de l'avancement des résultats. La description des moyens d'essais et des améliorations réalisées au cours de la thèse permettront au lecteur d'analyser les travaux présentés dans la suite de cette thèse au regard des résultats et des nouvelles problématiques qui ont été rencontrées. La démarche d'amélioration de la qualité des moyens d'essais qui a continué tout au long de la thèse a permis d'atteindre une précision d'acquisition nécessaire à la modélisation des données. L'amélioration continue des modes opératoires conjointement à l'achat de nouveaux spécimens d'essai a permis de vérifier une excellente reproductibilité de la phase initiale de test. Ces modes opératoires sont actuellement le fruit de l'ensemble de l'expérience cumulée en HT-PEMFC. Leur évolution sera détaillée aussi au cours des chapitres.

Maintenant que le lecteur a pu apprécier le contexte du projet de thèse, nous proposons deux lectures de ce manuscrit. La première lecture invite à lire les chapitres un à un tels qu'ils ont été organisés. Chaque chapitre est rédigé de façon à pouvoir être lu de façon indépendante des autres. Notons que la méthode de recalage de la tension aux conditions opératoires développée au chapitre 2 est appliquée dans les chapitres 3 et 4.

La seconde lecture proposée permettra au lecteur d'apprécier les travaux réalisés chronologiquement dans le projet de thèse. Elle amènera le lecteur à comprendre l'évolution des problématiques dans l'ordre dans lesquels elles ont été rencontrées. Nous invitons le lecteur à commencer par la partie préliminaire des essais de vieillissement calendaire (chapitre 4 jusqu'à la section 3) puis de lire le chapitre 3. La méthode de recalage aux conditions opératoires utilisée dans ce chapitre a été étudiée après avoir réalisé la campagne expérimentale exposée aussi dans ce chapitre. Nous conseillons donc au lecteur de se reporter à la lecture du chapitre 2 au moment où la méthode est appliquée. Ce chapitre pourra être lu jusqu'à la section 4 avant de reprendre le chapitre 3. Enfin, le lecteur pourra reprendre la fin du chapitre 2. Ce chapitre expose les derniers résultats qui permettent de comprendre les nouveaux modes opératoires employés pour la fin de la thèse et exposés dans la suite du chapitre 4. Finalement, il restera au lecteur le chapitre 5 qui modélise une partie des données générées dans les différents chapitres de la thèse.

Chapitre 2

Méthodologie de recalage de la tension aux conditions opératoires

Sommaire du chapitre

1	Introduction du chapitre	47
2	De l'origine à l'intérêt de développer une méthode de recalage	47
2.1	Historique	47
2.2	Étude bibliographique spécifique	48
2.2.1	Fuites d'acide	48
2.2.2	Impact de la pression sur la tension	49
2.2.3	Impact de la température sur la tension	49
2.3	Exemples	49
2.3.1	Régulation de pression	49
2.3.2	Régulation de courant et de température	51
2.4	Intérêt de développer une méthodologie de recalage de la tension	52
3	Développement de la méthode	53
3.1	Expérimentation	53
3.1.1	Matériel	53
3.1.2	Début de vie et rodage	53
3.1.3	Courbes de polarisation initiale et finale	54
3.1.4	Plan d'expériences en pression et en température	55
3.2	Résultats	56
3.2.1	Points de performance	56
3.2.2	Observation de la sensibilité de la tension aux conditions opératoires	56
3.3	Identification d'un modèle empirique	57
3.3.1	Définition des variables du modèle	57
3.3.2	Application aux données et précision des modèles	58
3.3.3	Génération des coefficients de recalage	59
3.4	Applications	59
3.4.1	Utilisation du coefficient de recalage en pression	59
3.4.2	Utilisation du coefficient de recalage en température	60
3.5	Discussions et limites	60
4	Méthode alternative pour la correction en pression	62
4.1	Origine de la méthode	62
4.2	Expérimentation	63
4.2.1	Matériel	63
4.2.2	Début de vie et caractérisation initiale	63
4.2.3	Essai de vieillissement	64

4.2.4	Arrêts du banc d'essai	65
4.3	Résultats	65
4.4	Modélisation et application	67
4.4.1	Impact de la pression atmosphérique	67
4.4.2	Détermination des plans de régression	68
4.4.3	Génération des facteurs correctifs	69
4.5	Discussions et limites	71
5	Comparaison des deux méthodologies de recalage de la tension par rapport à la pression	72
5.1	Mise en équation en fonction de la densité de courant	72
5.2	Ajustement des équations	73
5.3	Comparaison par application sur l'essai de vieillissement	75
5.4	Perspectives d'utilisation	75
5.4.1	Réalisation d'un plan d'expériences réduit en début et en fin d'essai	75
5.4.2	Lien potentiel avec la méthode des plans de régression	78
5.4.3	Méthode de recalage ou régulation de pression?	79
6	Conclusion du chapitre	79

Figures

2.1	Évolution temporelle de la tension (U_{exp1}), des pressions absolues d'entrée d' H_2 et d'air ($P_{inA,anode1}$ et $P_{inA,cathode1}$) et de la pression atmosphérique (P_{atm1}) pendant un test d'endurance de 600 h avec un AME Advent ^{PBI} fonctionnant à 160 deg, 0,2 A.cm ⁻² , sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2 /air.	50
2.2	(a) Évolution temporelle de la tension (U_{exp2}) et du courant (I_{exp2}) pendant une courbe de polarisation d'un AME Advent ^{PBI} réalisée entre 0 (TàV) et 1 A.cm ⁻² à 160 deg, sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2 /air ; (b) Évolution des pressions d'entrée d' H_2 ($P_{inA,anode2}$) et d'air ($P_{inA,cathode2}$) ainsi que de la pression atmosphérique (P_{atm2}) correspondantes.	51
2.3	(a) Évolution temporelle des tensions (U_{exp3} , U_{exp4}) à 0,2 A.cm ⁻² après deux rampes différentes (en bleu, rampe de 1 A.cm ⁻² jusqu'à 0,2 A.cm ⁻² à 0,15 A.s ⁻¹ et en noir, rampe de 0 jusqu'à 0,2 A.cm ⁻² à 0,1 A.s ⁻¹) en utilisant un AME Advent ^{PBI} , sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2 /air ; (b) Température de la cathode correspondante.	52
2.4	Courbes de polarisation tronquées avant (initiale) et après (finale) le plan d'expériences en pression et température entre 0,2 et 1 A.cm ⁻² à 160 deg, à une pression ambiante de 1,004 (initiale) et 1,001 bara (finale) et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2 /air.	54
2.5	Valeurs des résistances haute fréquence R_{HF} mesurées par SIE sur les courbes de polarisation avant (initiale) et après (finale) le plan d'expériences en pression et température représentées par des histogrammes en fonction de la densité de courant.	55
2.6	Représentation de toutes les tensions mesurées au cours du plan d'expériences en pression et en température en fonction de la densité de courant. Toutes les séries de données en pression et en température ne sont pas représentées pour alléger le graphique. Les courbes de polarisation de référence de BASF ainsi que celles initiale et finale de l'essai de la figure 2.4 sont aussi représentées.	56
2.7	(a) Tensions en fonction du courant à 1,1 bara et pour différentes températures ; (b) Tensions en fonction du courant à 160 deg et pour différentes pressions. (R) est annoté pour indiquer le retour à l'état de fonctionnement initial. Les pointillés sont ajoutés pour améliorer la lisibilité.	57
2.8	Coefficients de réajustement en température (en rouge, selon l'équation 2.3) et en pression (en bleu, selon l'équation 2.2) en fonction de la densité de courant.	60

2.9	Coefficient de réajustement du vieillissement en fonction de la densité de courant.	60
2.10	Application de la méthode de recalage de la tension par rapport aux pressions d'entrée anodique et cathodique présentées en figure 2.1. La tension corrigée U_{cor1} est donc la tension de la PàC réajustée à une pression standard de 1 bara.	61
2.11	Application de la méthode de recalage de la tension à la température sur l'essai présenté à la figure 2.3. Les tensions corrigées sont réajustées à une température standard de 160 deg. Le bruit de mesure visible sur les tensions corrigées provient de la mesure de température anodique. Il n'a pas été filtré en post-traitement car son origine n'a pas été confirmé.	61
2.12	Profil de densité de courant réalisé pour enregistrer la courbe de polarisation avec une SIE de 1 A crête-à-crête de 20 kHz à 1 Hz réalisée sur chaque palier de courant. Le temps de stabilisation de 15 min au début du graphique se déroule suite à une rampe de courant à partir de $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ au début et aussi à la fin de l'essai.	64
2.13	Profil de densité de courant prévu pour l'expérimentation avec les quatre périodes de 600 h de vieillissement à courant constant entre les deux courbes de polarisation $v(i)$	64
2.14	Courbes de polarisation initiale et finale comparées à la courbe de référence du fabricant de l'AME réalisées à 160 deg avec une pression atmosphérique de 1,011 (initiale) et 0,996 bara (finale) et des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air . La courbe de polarisation du fabricant est indiquée comme donnée à la pression atmosphérique, sans indication de celle-ci.	65
2.15	Évolution des résistances haute fréquence mesurées par SIE sur les différents paliers des courbes de polarisation initiale et finale.	67
2.16	Relevé de la tension au cours de la première endurance à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, pressions d'entrée des gaz et pression atmosphérique correspondante, 160 deg et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air	68
2.17	Observation des périodes temporelles où la tension varie linéairement dans le temps.	69
2.18	Relevés des tensions représentées en trois dimensions selon la pression et le temps avec les deux plans de régression identifiés sur la première endurance à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, 160 deg et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air	69
2.19	Observation par rotation des droites d'intersection pour les plans A et B.	70
2.20	Évolution des coefficients de sensibilité de la pression pendant l'essai.	73
2.21	Comparaison des coefficients de sensibilité à la pression générés par les deux méthodes sur leur domaine de définition en densité de courant.	74
2.22	Application des deux méthodes de recalage de la tension sur l'essai de vieillissement présenté dans la section 4.2.	77

Tableaux

2.1	Différentes conditions opératoires explorées pendant le plan d'expériences.	56
2.2	Valeurs des différents coefficients pour chacun des modèles suite à l'identification.	59
2.3	Relevés des tensions à $0,2$ et 1 A.cm^{-2} issues des courbes de polarisation initiale et finale avec les pressions atmosphériques correspondantes et les taux de vieillissement μ correspondants.	66
2.4	Domaines temporels où est défini chaque plan de régression et les densités de courant de la période de vieillissement correspondantes.	70
2.5	Découpage des périodes de vieillissement en plusieurs domaines temporels de vieillissement où sont identifiés les plans de régression. L'écart de pression atmosphérique maximal est indiqué ainsi que les coefficients de sensibilité de la pression et les taux de vieillissement calculés avant et après correction. Les taux de vieillissement globaux sur chaque période de vieillissement sont aussi calculés après correction.	71

2.6	Comparaison des coefficients $Coef_P$ (en $mV.mbar^{-1}$) calculés à la densité de courant J correspondante à la période de vieillissement et déterminés suivant la variable P ou P_{atm} par la méthode des plans de régression sur l'essai de vieillissement.	74
2.7	Comparaison des facteurs correctifs de la tension issus des deux méthodes pour les densités de courant 0,2 et 1 $A.cm^{-2}$ et calculés pour une différence de 40 mbar. Les valeurs sont arrondies au dixième de mV.	75
2.8	Comparaison des tensions corrigées issues des deux méthodes pour les densités de courant 0,2 et 1 $A.cm^{-2}$ des courbes de polarisation et calcul des taux de vieillissement corrigés.	75
2.9	Les différentes conditions opératoires à explorer pendant le plan d'expériences réduit.	78

1 Introduction du chapitre

Ce chapitre propose le développement d'une méthodologie de recalage de la tension d'une HT-PEMFC par rapport à ses conditions opératoires. Une première méthode se base sur la réalisation d'un plan d'expériences où les paramètres sont la pression, la température et la densité de courant de la PàC. Une comparaison est effectuée dans le cadre du recalage en pression avec une seconde méthode basée sur le post-traitement des données. Cette deuxième méthode se base sur l'identification de plans de régression sur les données expérimentales d'un essai de vieillissement à courant constant. Enfin, des perspectives sont proposées afin d'utiliser ces méthodes lors de futurs essais.

2 De l'origine à l'intérêt de développer une méthode de recalage

2.1 Historique

Les premiers essais sur la HT-PEMFC au laboratoire LAPLACE ont été réalisés dans le cadre du projet FUCHYA dans lequel des AME Advent^{PBI} (anciennement BASF Celtec[®]-P 1100W) ont été testés. Le fabricant de ces AME, la société grecque ADVENT, conseille une utilisation de leur produit à pression ambiante. De plus, considérant le risque potentiel de fuite d'électrolyte, les essais depuis FUCHYA sont réalisés sans régulation de la pression aux sorties de gaz de la PàC. En effet, les régulateurs de pression présentent des orifices très faibles comparés aux dimensions des canalisations où circulent les gaz hors de la PàC. Le risque d'obstruction de ces orifices par de l'électrolyte qui se condenserait doit donc être considéré car les températures des gaz diminuent rapidement dans les canalisations aux sorties de la PàC. Cette considération s'est étendue pour les essais du projet PIPAA, particulièrement pour les essais avec des stacks de forte puissance. Lors de leurs utilisations, des étages de refroidissement par échangeurs à plaques sont installés aux sorties de gaz afin de condenser l'eau produite par la PàC et de la récupérer ainsi que l'acide phosphorique (H_3PO_4) susceptible d'être présent en cas de fuite. Ces essais ayant conduit à la récupération d'eau fortement acide, de couleur verdâtre, le risque de fuite d'électrolyte a donc été confirmé.

De plus, le constituant principal des canalisations et des équipements de l'ensemble des bancs de test utilisés, l'inox 316L, n'est pas conseillé pour être utilisé avec de l' H_3PO_4 qui est catégorisé en classe C (c'est-à-dire présentant une compatibilité limitée à 40%, en considérant un écoulement d' H_3PO_4 pur). Des matériaux polymères sont dans ce cas plus adaptés. Par conséquent, si des fuites ne sont pas totalement drainées en dehors des canalisations, la condensation de l' H_3PO_4 à température ambiante peut constituer un risque de dégradation pour les équipements.

Dans le cadre des essais en mono-cellules HT-PEMFC, les canalisations des sorties de gaz sont réalisées par des flexibles en PTFE adaptées à la température. Jusqu'à l'expérimentation qui va être présentée dans cette section, la pression aux sorties des gaz des HT-PEMFC était laissée à la

pression atmosphérique. Les dispositifs de régulation de pression utilisés habituellement pour étudier les technologies de LT-PEMFC ne sont donc pas installés. Comme la pression atmosphérique est variable selon la météorologie, son évolution peut se constater au cours d'une même journée. Avant de considérer son potentiel impact sur la tension d'une PàC, dans un premier temps, il est intéressant d'observer son évolution dans la ville de Toulouse qui se situe à 113 m d'altitude et où se trouve la plateforme d'essais du laboratoire LAPLACE. En effet, les pressions calculées par les prévisions des modèles météorologiques sont données à l'altitude 0 m, c'est-à-dire considérées au niveau de la mer. Il est alors possible de les ajuster afin de déterminer la pression à laquelle se trouve un banc d'essai lors d'une expérimentation. Nous observons alors des écarts qui peuvent atteindre 50 mbar sur un même mois. Cette méthode peut permettre de venir vérifier les écarts de pression atmosphérique en cas d'expérimentation passée où celle-ci n'aurait pas été directement mesurée. N'étant pas aussi fiable qu'une mesure directe dans une station météorologique, il peut donc être intéressant de vérifier s'il en existe une auprès de la plateforme d'essais et de chercher à récupérer ses données... Toutes ces idées ont été abandonnées vu leur complexité de mise en place et l'incertitude des résultats. Aussi, un capteur de pression atmosphérique est maintenant installé systématiquement dans les bancs d'essai afin de disposer directement de cette donnée.

Ainsi, lors des essais réalisés dans ces conditions, il a été observé que la variation de la pression atmosphérique avait un impact sur les pressions dans les compartiments de gaz des différentes PàC testées. De plus, cette légère variation semblait aussi avoir un impact non négligeable sur la tension de la PàC.

2.2 Étude bibliographique spécifique

L'étude bibliographique réalisée dans le cadre de la thèse de Rigal et al. [Rig20a] a permis de constater que les AME Advent^{PBI} s'utilisaient généralement sans régulation de pression aux sorties des gaz. Cela a par ailleurs conduit à l'identification de modèle semi-empirique basée sur la variation des stœchiométries de réaction, maintenues constantes par la régulation des débits des gaz en amont de la PàC. L'augmentation de la stœchiométrie entraîne alors celle des pressions dans les compartiments de la pile à combustible en fonction des pertes de charge du boîtier et des lignes fluidiques. L'étude bibliographique spécifique de ce chapitre porte donc tout d'abord sur l'impact de la pression sur la tension d'une HT-PEMFC puis elle est ensuite étendue à l'impact de la température. En effet, la méthode de recalage qui a été développée peut aussi être appliquée à cette autre condition opératoire. Des exemples d'application sont développés après l'étude bibliographique.

2.2.1 Fuites d'acide

Plusieurs cas de fuite d' H_3PO_4 de HT-PEMFC ont été recensés dans la littérature. Des études ont permis de mettre en évidence les mécanismes de migration de l'électrolyte jusqu'aux couches de diffusion (CD). Ces observations ont été réalisées sur des AME fabriqués en laboratoire comme sur des AME commerciales. Le risque de perte d'électrolyte se produit principalement lors des passages à forts courants [Ebe16] et lors de cyclages dynamiques en courant [Ebe15]. Par exemple, dans l'étude de Eberhardt et al., la réalisation d'un profil de courant alternant entre 0,2 et 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ permet d'observer que :

- lors de l'augmentation du courant à 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, un flux d'acide est immédiatement constaté à l'anode ;
- la CD est saturée au bout de 3 h à 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$;
- les canaux sont saturés après 4 h ;
- après un retour à 0,2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la CD et les canaux se vident mais des gouttes d'acide restent dans les canaux.

Comme elles sont déconnectées de l'électrolyte, ces gouttes ne pourront pas rétro-diffuser dans la CD. Cela peut alors augmenter la résistance de contact¹ à l'interface entre la CA et la CD de la PàC et entraîner des dégradations à long terme.

2.2.2 Impact de la pression sur la tension

Les conditions de fonctionnement d'une HT-PEMFC ont un impact significatif sur sa tension. D'une part, Rahim et al. ont étudié l'effet des conditions opératoires sur les performances en utilisant la méthodologie des plans d'expériences [Rah17]. Tout comme Rigal et al. [Rig19], ils s'intéressent particulièrement à l'impact de la température et de la stœchiométrie des gaz. Comme dans d'autres travaux, leurs résultats sont établis à pression ambiante [Tin09; Ras16; Liu19; Yez20; Rig20a]. Notons que cette pression n'est d'ailleurs pas forcément indiquée.

Selon Waller et al., la pression a un impact significatif sur les performances [Wal16]. Les valeurs de pression étudiées dans ces travaux sont relativement importantes afin d'entraîner des impacts non négligeables sur la tension. Ainsi, si la variation de la pression atmosphérique a un impact significatif sur les pressions de la PàC suivant le point de fonctionnement, cela pourrait donc affecter l'analyse des résultats particulièrement si nous nous intéressons à la qualification des performances dans le cadre d'une étude de vieillissement.

2.2.3 Impact de la température sur la tension

La combinaison des effets liés à plusieurs conditions opératoires lors d'une phase transitoire peut également avoir un impact non maîtrisé sur la tension de la PàC. L'interprétation des résultats peut alors être influencée. L'étude de ces phases transitoires est très peu courante dans la littérature HT-PEMFC. Tout de même, Zhang et al. ont mis en évidence ces dynamiques lors de la réalisation des différentes étapes d'une courbe de polarisation [Zha15]. Ils les expliquent par une combinaison d'effets liés à la capacité double couche, à la variation de la température, à la concentration des réactifs et à la conductivité de la membrane. Ces effets sont alors simulés dans les modèles dynamiques qui sont réalisés pour identifier les données expérimentales [Abd17]. De plus, d'autres effets liés, par exemple à l'oxydation du platine, peuvent également avoir un impact non négligeable [Pro20a; Kre19].

Ainsi, la connaissance des différentes constantes de temps, des sensibilités et des mécanismes liés à ces phénomènes peut permettre de les dissocier.

2.3 Exemples

2.3.1 Régulation de pression

Pour se convaincre de l'impact des conditions opératoires sur la tension, l'observation temporelle de leurs évolutions peut en premier lieu donner une indication sur le degré d'influence d'une condition opératoire par rapport à une autre. En premier lieu, notons que la stabilité de la pression va dépendre de plusieurs paramètres dont les principaux sont :

- les débits de gaz ;
- la pression atmosphérique ;
- la consommation des gaz par la réaction d'oxydoréduction du couple H_2/O_2 ;
- les fuites externes et internes de la PàC.

Dans des conditions expérimentales de laboratoire, la maîtrise de la pression pour l'étude des PàC est un paramètre important. En mono-cellule, les débits de gaz peuvent atteindre des valeurs très faibles (cf. tableau B.1) et les orifices des régulateurs de pression sont donc très petits, particulièrement pour la sortie anodique. Une perte d'électrolyte qui se condenserait pourrait

1. La résistance de contact fait référence à la contribution à la résistance totale d'un circuit électrique qui peut être attribuée aux interfaces de contact des conducteurs et connexions électriques.

donc obstruer l'équipement et empêcher la réalisation d'un essai. L'installation d'un système de condensation (échangeur à plaques par exemple) couplé à un séparateur de phase (purgeur) placés aux sorties de gaz peuvent alors permettre de limiter ce risque, en canalisant dans l'eau produite l'acide qui pourrait fuir de la membrane de la PàC. Une autre possibilité consiste en la mise en place d'une redondance de la sortie des gaz avec une ouverture en cas de détection de montée de pression (qui serait l'effet d'une obstruction due à l'acide).

Dans le cadre des premiers essais de mono-cellule HT-PEMFC au laboratoire LAPLACE, les flexibles de sorties des gaz sont plongés dans un volume d'eau afin de récupérer et diluer l'électrolyte en cas de fuite. L'intérêt est de pouvoir vérifier si un risque est manifeste pour les équipements en analysant la présence d' H_3PO_4 dans l'eau. Différentes données d'essais ont donc été générées avec ce système où les deux sorties de gaz étaient laissées à la pression atmosphérique (seules les extrémités des tubes étaient plongées dans l'eau, ce qui ne générerait pas particulièrement de pertes de charge avec les débits utilisés ; les tubes n'étaient pas plongés suffisamment dans l'eau pour ne pas impacter la pression). La variation de la pression atmosphérique au cours du temps peut alors affecter les pressions partielles des gaz autour des électrodes et donc la tension de la PàC. Sur la figure 2.1, nous pouvons suivre l'évolution de la pression atmosphérique (courbe rouge) qui entraîne celles aux entrées des gaz. La chute de tension visible autour de 300 h est alors immédiatement identifiable à la dépression de la pression atmosphérique.

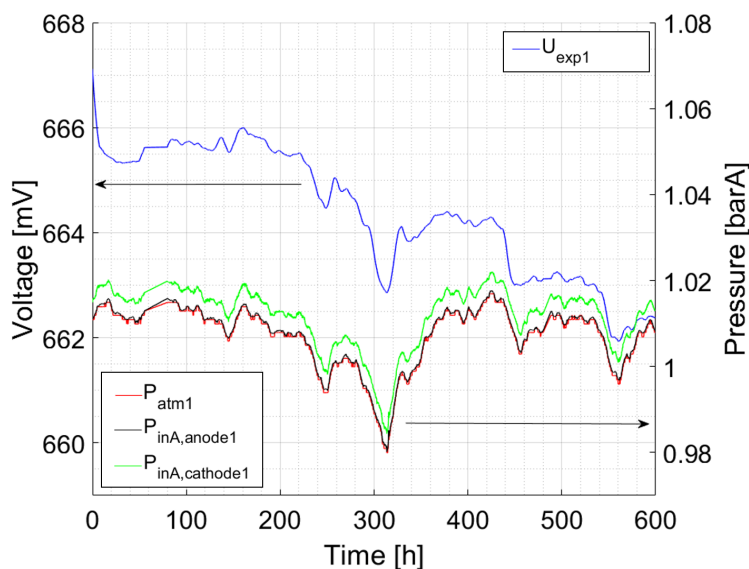


FIGURE 2.1 – Évolution temporelle de la tension (U_{exp1}), des pressions absolues d'entrée d' H_2 et d'air ($P_{inA,anode1}$ et $P_{inA,cathode1}$) et de la pression atmosphérique (P_{atm1}) pendant un test d'endurance de 600 h avec un AME Advent^{PBI} fonctionnant à 160°C , $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air .

De plus, les différences de débits appliqués à l'anode et à la cathode afin de maintenir des stœchiométries constantes et recommandées par le fabricant d'AME pour un même courant (1,2 pour l'hydrogène à l'anode et 2 pour l'air à la cathode) creusent les écarts de pression entre les deux côtés de l'AME sachant que celle-ci est résistante mécaniquement car elle peut tolérer jusqu'à 0,5 bara de différence de pression [Hen10]. Avec les stœchiométries spécifiées, à une densité de courant maximale de $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et en considérant les pertes de charge dans les compartiments de la PàC, il n'y pas de risque d'atteindre cet écart en fonctionnement nominal. Néanmoins, cette différence peut influencer la pression partielle des gaz de part et d'autre de l'AME. Ainsi, particulièrement quand le courant croît, il y aura une différence qui augmentera en faveur de la pression à la cathode. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 2.2, cet effet est visible par exemple lors de la réalisation d'une courbe de polarisation.

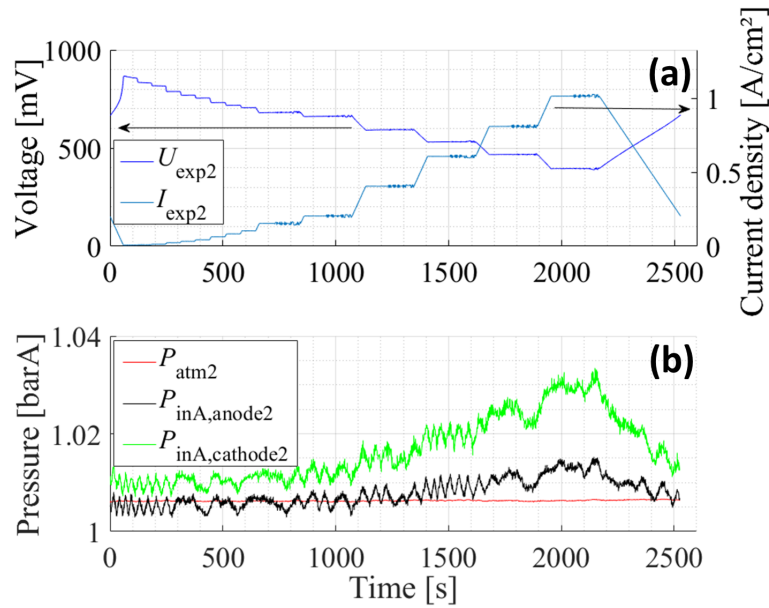


FIGURE 2.2 – (a) Évolution temporelle de la tension (U_{exp2}) et du courant (I_{exp2}) pendant une courbe de polarisation d'un AME Advent^{PBI} réalisée entre 0 (TàV) et 1 A.cm⁻² à 160 °C, sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H₂/air ; (b) Évolution des pressions d'entrée d'H₂ ($P_{inA,anode2}$) et d'air ($P_{inA,cathode2}$) ainsi que de la pression atmosphérique (P_{atm2}) correspondantes.

2.3.2 Régulation de courant et de température

Prenons maintenant l'exemple de la température. La stabilité de celle-ci va dépendre de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- l'inertie thermique de la PàC ;
- les caractéristiques de la régulation thermique du banc d'essai ;
- la convection forcée dans les canaux de la PàC ;
- le point de fonctionnement de la PàC (exothermie plus ou moins importante) ;
- la température extérieure et le potentiel calorifuge de la PàC.

Par conséquent, si nous effectuons une rampe de courant relativement rapide pour un spécimen d'essai spécifique, la tension va évoluer jusqu'à la stabilisation du courant. Ensuite, les différents phénomènes listés ci-dessus vont impacter la température de la PàC qui va à son tour entraîner une variation de la tension avant de retrouver son point de stabilisation. Les deux effets sont donc couplés au cours de la rampe de courant puis dissociés suite à la stabilisation du courant.

Il semble donc important de s'intéresser aux temps de réaction des différentes conditions opératoires et à ceux des régulations du banc d'essai. Par exemple, si nous considérons une régulation de débit s'effectuant en quelques dixièmes de secondes, sa variation entraînera une dynamique similaire sur la tension de par ses effets sur la pression partielle du gaz actif concerné. Pourtant, si la variation du débit est suffisamment importante, son effet sur la température (par convection forcée dans les canaux) pourra être relativement plus long avant d'atteindre un régime stationnaire. Cet effet sur la température pourra alors durer relativement plus de temps que le simple impact de la régulation de débit. Ainsi, la tension sera donc impactée jusqu'à la stabilisation de la température.

Prenons l'exemple d'un cas concret rencontré en mono-cellule HT-PEMFC étudié au laboratoire LAPLACE. Nous observons sur la figure 2.3 deux évolutions temporelles de la tension et de la température suite à une rampe de courant d'une vitesse et d'un sens différents (en bleu, rampe de 1 A.cm⁻² jusqu'à 0,2 A.cm⁻² à 0,15 A.s⁻¹ et en noir, rampe de 0 jusqu'à 0,2 A.cm⁻² à 0,1 A.s⁻¹). Seule la température à la cathode est présentée, celle à l'anode (à partir de laquelle

la régulation thermique est effectuée) évolue de manière similaire jusqu'à ce qu'elle se stabilise à 160 °C. Le graphique commence après la rampe, à l'instant où la densité de courant atteint $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ ($t=0 \text{ s}$) dans les deux cas. Les deux acquisitions ne s'arrêtent pas au même instant car elles sont issues de deux essais différents avec deux temps de stabilisation non identiques. Nous observons sur la courbe en bleu $T_{cathode3}$ que la rampe de courant entraîne par la suite un transitoire sur la température. Avant de se stabiliser sur sa nouvelle valeur d'équilibre, la température atteint un maximum (vers $t=1000 \text{ s}$). Cette évolution de la température peut être identifiée comme étant similaire à celle visible sur la tension U_{exp3} .

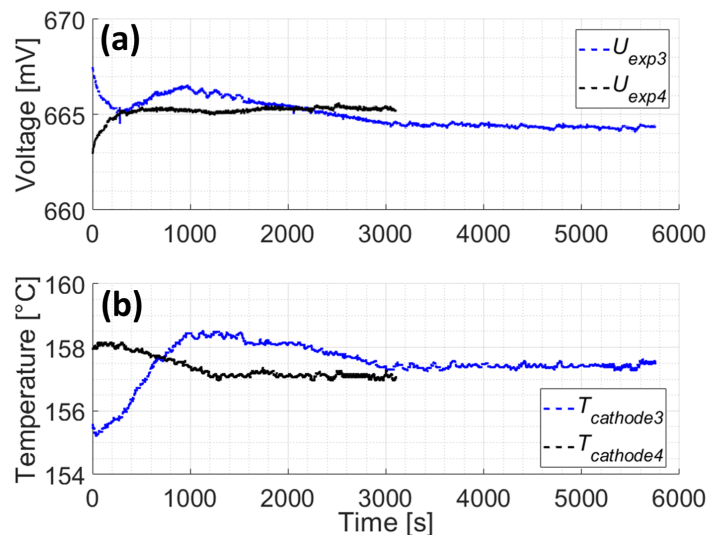


FIGURE 2.3 – (a) Évolution temporelle des tensions (U_{exp3} , U_{exp4}) à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ après deux rampes différentes (en bleu, rampe de 1 A.cm^{-2} jusqu'à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,15 \text{ A.s}^{-1}$ et en noir, rampe de 0 jusqu'à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,1 \text{ A.s}^{-1}$) en utilisant un AME Advent^{PBI}, sans régulation de la pression aux sorties de gaz et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air ; (b) Température de la cathode correspondante.

2.4 Intérêt de développer une méthodologie de recalage de la tension

Toutes ces considérations montrent que malgré la rigueur que peut apporter un expérimentateur à ses essais, les différentes dynamiques liées au couplage des phénomènes multi-physiques et des régulations d'un système de PàC peuvent générer des variations non souhaitées pouvant impacter l'analyse des données d'un essai à l'autre.

L'intérêt de connaître la sensibilité aux conditions opératoires du spécimen d'essai étudié est donc un pré-requis pour s'assurer de la bonne interprétation des résultats d'un essai. Dans des cas où une comparaison de données est nécessaire, il faut alors pouvoir prendre en compte l'impact de cette sensibilité afin de bien interpréter les résultats. Par exemple, deux tensions relevées sur une courbe de polarisation réalisée au début et à la fin d'un essai et qui n'auraient pas été à la même pression atmosphérique (sans régulation des pressions) peuvent ne pas être directement comparables. Afin de permettre de réaliser ces comparaisons et dans le but de pouvoir recalibrer les données temporelles à des fins de modélisation (ou simplement de meilleure visualisation des dynamiques), une réflexion a été menée pour établir une méthodologie de recalage de la tension. L'objectif de cette méthode est de permettre de réajuster les tensions à un même point de performance choisi comme étant un point de référence standard pour la HT-PEMFC (par exemple à 160 °C et 1 bara).

Toutes ces considérations prennent par ailleurs d'autant plus de sens en dehors de l'environnement de laboratoire où les systèmes n'auront pas nécessairement la même précision dans leurs régulations. L'extraction de données de ces systèmes pourra donc aussi nécessiter l'application d'une telle méthodologie afin de pouvoir comparer des données aux mêmes conditions définies

comme standards et par exemple d'interpréter une défaillance de ce même système. Cette réflexion peut être étendue pour des cas de systèmes embarqués où les pressions seraient variables suivant l'altitude et cela malgré une régulation de pression efficace. En effet, les très larges plages de pression au cours d'un vol d'avion rendent la régulation de pression très difficile sans complexifier énormément le système. Ainsi, il faut donc faire un compromis sur la précision de régulation comme dans l'idée d'un régulateur de pression discret qui a été développée dans le brevet SAFRAN Power Units EP3718162A1.

3 Développement de la méthode

3.1 Expérimentation

3.1.1 Matériel

Dans le cadre du projet PIPAA, un plan d'expériences² a été réalisé afin de caractériser l'impact de la pression et de la température sur les performances d'un AME Advent^{PBI} avec une SEA de 45 cm² installé dans un boîtier mono-cellule avec des plaques d'écoulement en graphite. C'est le banc H3 du laboratoire LAPLACE qui a été utilisé (en configuration 1, cf. chapitre 1, section 5). La particularité de ce banc est que les canalisations aux sorties des gaz de la PàC sont plongées dans un volume d'eau pour permettre la dilution et la récupération d'électrolyte en cas de fuite ou d'évaporation. Notons également qu'il n'y a pas de capteurs aux sorties des gaz. Les stœchiométries $\lambda_{H_2}/\lambda_{air}$ sont maintenues constantes par les régulateurs de débit à 1,2/2 pour H₂/air (avec un seuil minimal à 0,0076/0,0303 NL.min⁻¹ qui correspond à une densité de courant de 0,05 A.cm⁻²)³.

Pour cet essai particulier, des vannes micrométriques sont installées aux deux sorties de gaz afin de réguler la pression dans les compartiments du boîtier. Une action spécifique entraînant la mise en sécurité du banc d'essai en cas de détection d'une pression relativement importante a été configurée (par exemple, en cas d'obstruction totale d'une canalisation par de l'électrolyte). Les plages de variations des différentes conditions opératoires ont été choisies pour correspondre au domaine de fonctionnement de l'AME. Seule une restriction sur la plage de courant a été réalisée. En effet, les faibles densités de courants (<0,2 A.cm⁻²) ne sont pas explorées car :

- elles peuvent dégrader l'AME à cause de la corrosion du carbone qui s'opère significativement à tension élevée (>0,8 V) [Men08 ; Qi06] ;
- les variations de la tension dues aux conditions opératoires aux faibles densités de courants sont relativement plus faibles et donc négligeables ;
- le positionnement uniquement sur la plage linéaire de la tension peut permettre de faciliter les identifications d'un modèle linéaire.

3.1.2 Début de vie et rodage

Une attention particulière a été accordée au développement des modes opératoires pour la phase initiale de l'essai. L'objectif était de limiter la dégradation au cours de cette étape.

Suite au montage de l'AME dans le boîtier, celui-ci est ensuite installé sur le banc d'essai. De l'azote est mis en circulation dans ses deux compartiments à un débit constant de 0,2 NL.min⁻¹ tout en augmentant la température du boîtier jusqu'à 160 °C. Seule la température anodique est régulée via un thermocouple placé dans la plaque graphite anodique du boîtier. Il subsiste

2. Un plan d'expériences est une suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, chacun permettant d'acquérir de nouvelles connaissances en maîtrisant un ou plusieurs paramètres d'entrée pour obtenir des résultats validant un modèle avec une bonne économie de moyens (nombre d'essais le plus faible possible, par exemple). Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles, nous invitons le lecteur à consulter [Lab16] pour plus d'informations.

3. Les débits sont maintenus constants en dessous de 0,05 A.cm⁻², ce qui implique que la surstœchiométrie augmente lorsque la densité de courant est en dessous de 0,05 A.cm⁻².

sur certains points de fonctionnement une différence de température entre l'anode et la cathode que nous expliquons principalement par les débits différents qui circulent dans les deux plaques d'écoulement et qui viennent refroidir par convection forcée de façon plus importante la plaque graphite cathodique. Après une vérification de l'étanchéité externe du boîtier et de l'étanchéité interne de l'AME (entre les deux compartiments), la mise en gaz actif est réalisée puis la densité de courant est augmentée à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ à une vitesse de $0,1 \text{ A.s}^{-1}$.

Ensuite, cette densité de courant est maintenue pendant 72 h pour effectuer le rodage de l'AME. La tension est suivie après la rampe de courant du démarrage qui est réalisée suite à la mise en gaz actif (qui conduit par ailleurs à un passage à la TàV). Nous notons une augmentation de la tension au cours du rodage de 670 mV à 695 mV. Cette augmentation de la tension est généralement attribuée à une redistribution de l'acide dans la membrane [Sch09; Kan18].

3.1.3 Courbes de polarisation initiale et finale

La courbe de polarisation, réalisée après le plan d'expériences en pression et température, met en évidence une chute de tension par rapport à celle effectuée initialement (cf. figure 2.4). La tension a diminué de 1,6% à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et de 6,7% à 1 A.cm^{-2} . Les essais semblent donc avoir été dégradants pour la PàC. L'essai a duré 18 jours (soit 384 h) entre la réalisation des courbes de polarisation initiale et finale. Nous pouvons donc calculer des taux de vieillissement : $-28 \mu\text{V.h}^{-1}$ à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et $-75 \mu\text{V.h}^{-1}$ à 1 A.cm^{-2} . Ces taux de vieillissement sont plus importants que ceux établis dans la littérature pour les mêmes conditions de vieillissement [Sch08; Mod09; Oon09; Gal13; Li16; Søn18; Büs20] mais sont similaires à ceux des essais de vieillissement réalisés lors de la thèse de S. Rigal [Rig20a].

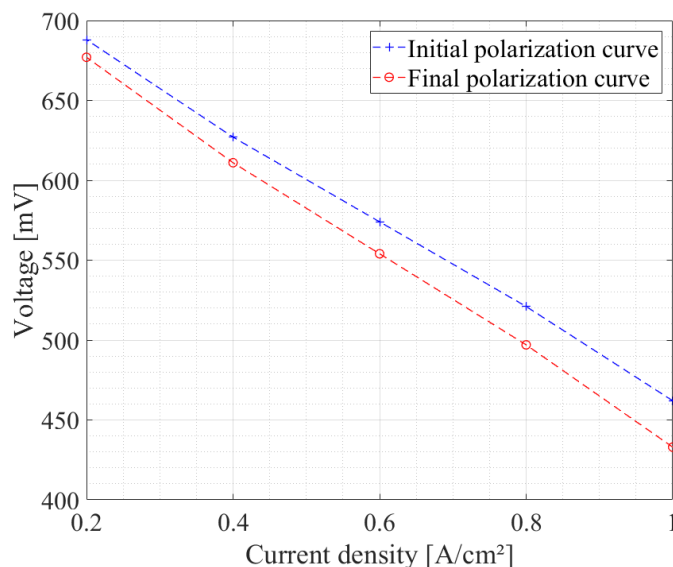


FIGURE 2.4 – Courbes de polarisation tronquées avant (initiale) et après (finale) le plan d'expériences en pression et température entre $0,2$ et 1 A.cm^{-2} à 160°C , à une pression ambiante de $1,004$ (initiale) et $1,001$ bara (finale) et avec des stœchiométries de $1,2/2$ pour H_2/air .

La dégradation observée en comparant les deux courbes de polarisation semble donc être provoquée par les différentes étapes de l'essai. Les changements de température, de pression et de courant ont pu entraîner des phénomènes dégradants au sein de la membrane⁴.

L'évolution de la résistance haute fréquence, relevée sur les différents paliers de courant des courbes de polarisation tronquées de début et de fin d'essais, est très faible comme l'illustre la figure 2.5. Cette résistance a été mesurée par la réalisation de SIE sur les paliers de courant des

4. Une accumulation de pertes réversibles peut aussi expliquer la différence de tension observée.

courbes de polarisation. Ces SIE sont effectuées de 1 Hz à 20 kHz⁵ avec une amplitude crête-à-crête de 1 A. La résistance haute fréquence correspond à la valeur à laquelle la partie imaginaire s'annule aux hautes fréquences, après transformation dans le domaine fréquentiel et visualisation dans le plan complexe de la réponse en tension par rapport à la sollicitation sinusoïdale effectuée en courant. Ainsi, les informations issues des caractérisations réalisées ne permettent pas de faire l'hypothèse d'une dégradation particulière à privilégier. La dégradation de la tension au cours du temps devra donc être prise en compte dans les modélisations.

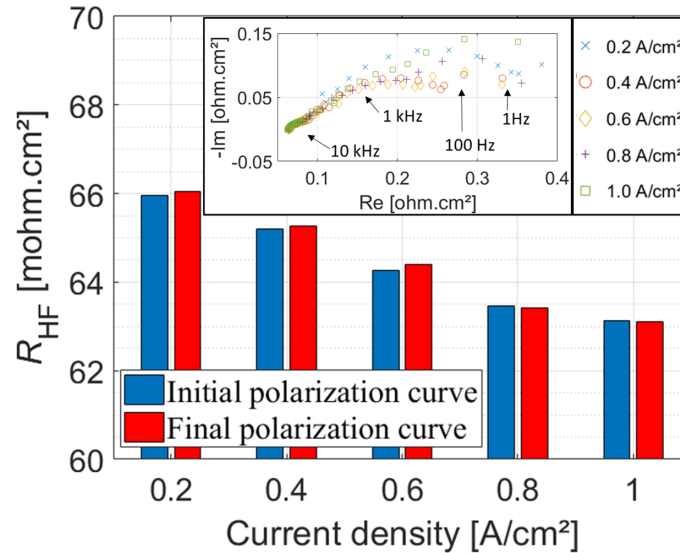


FIGURE 2.5 – Valeurs des résistances haute fréquence R_{HF} mesurées par SIE sur les courbes de polarisation avant (initiale) et après (finale) le plan d'expériences en pression et température représentées par des histogrammes en fonction de la densité de courant.

3.1.4 Plan d'expériences en pression et en température

L'acquisition des différentes tensions est effectuée dans le même ordre pour chaque condition opératoire. Tout d'abord, la température est réglée à la valeur souhaitée, la pression est stabilisée pour être homogène dans les deux compartiments et les différents points de courants sont testés. Des ajustements avec les deux vannes micrométriques doivent être réalisés pour chaque point de courant afin de maintenir la pression à la valeur souhaitée. A chaque changement de conditions opératoires, leur stabilisation est vérifiée avant d'effectuer les relevés. Pour chaque température et chaque pression, la plage de courant est entièrement explorée. Ensuite, la pression est modifiée pour atteindre la valeur du point de fonctionnement suivant et la plage de courant est à nouveau explorée. Une fois que toute la plage de pression a été explorée, le retour est effectué à la première pression (c'est-à-dire à 1 bara et la valeur de tension est relevée avant d'effectuer le changement de température. Le tableau 2.1 présente les différentes conditions opératoires explorées. L'ensemble de ces conditions définit le domaine fonctionnel restreint en courant de cet AME.

En pratique, les essais pour une même température sont réalisés sur une même journée. Lors de cette journée, pour chaque pression différente, le courant est modifié afin d'effectuer les différentes mesures de tension correspondantes. Entre deux journées d'essais et les jours de weekend, la PàC fonctionne à 0,2 A.cm⁻², 160 °C et à pression ambiante (les vannes micrométriques sont complètement ouvertes) avec des stœchiométries de 1,2/2 (H₂/air).

5. Les SIE sont effectuées à partir des hautes fréquences vers les basses fréquences.

TABLEAU 2.1 – Différentes conditions opératoires explorées pendant le plan d'expériences.

Température [°C]	[120; 160; 180; 140; 150; 155; 165; 170; 160]
Pression [bara]	[1; 1,1; 1,3; 1,5; 1]
Densité de courant [$A \cdot cm^{-2}$]	[0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1]

3.2 Résultats

3.2.1 Points de performance

La figure 2.6 présente les différentes tensions mesurées lors du plan d'expériences. Nous observons des écarts plus importants à forts courants lors des changements de température et de pression. Nous pouvons aussi noter le début d'une décroissance logarithmique de la tension (formation d'un coude) à forts courants pour les conditions opératoires les plus basses en température et en pression (non visible sur la figure 2.6 car cela aurait nécessité de distinguer toutes les séries de données en pression et en température, ce qui aurait fait perdre la figure en lisibilité). Les deux courbes de polarisation initiale et finale précédemment présentées sur la figure 2.4 sont représentées ainsi que la courbe de référence proposée pour un AME du type BASF Celtec®-P 1100 afin de valider leur inclusion dans le domaine fonctionnel.

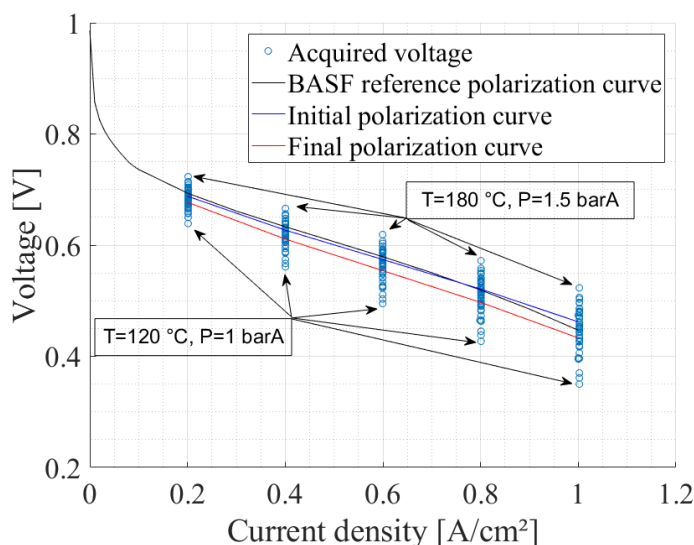


FIGURE 2.6 – Représentation de toutes les tensions mesurées au cours du plan d'expériences en pression et en température en fonction de la densité de courant. Toutes les séries de données en pression et en température ne sont pas représentées pour alléger le graphique. Les courbes de polarisation de référence de BASF ainsi que celles initiale et finale de l'essai de la figure 2.4 sont aussi représentées.

3.2.2 Observation de la sensibilité de la tension aux conditions opératoires

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 2.7, les variations de la tension par rapport au courant à pression et température données sont linéaires. Plusieurs autres observations ont été réalisées sur le jeu de données. Pour un point de fonctionnement donné, nous relevons :

- une augmentation de la pression entraîne une augmentation de la tension. Cette augmentation de la tension évolue de manière linéaire avec l'augmentation de la température et se comporte plutôt de manière exponentielle avec l'augmentation de courant. Ceci implique que plus le courant est élevé et plus une variation de la pression aura un impact sur la tension ;

- une augmentation de la température entraîne une augmentation de la tension. Cette augmentation de la tension évolue de manière linéaire avec l'augmentation de la pression et se comporte plutôt de manière exponentielle avec l'augmentation de courant ;
- une augmentation du courant entraîne une diminution de la tension. Cette diminution de la tension évolue de manière linéaire avec la diminution de la température et avec la diminution de la pression.

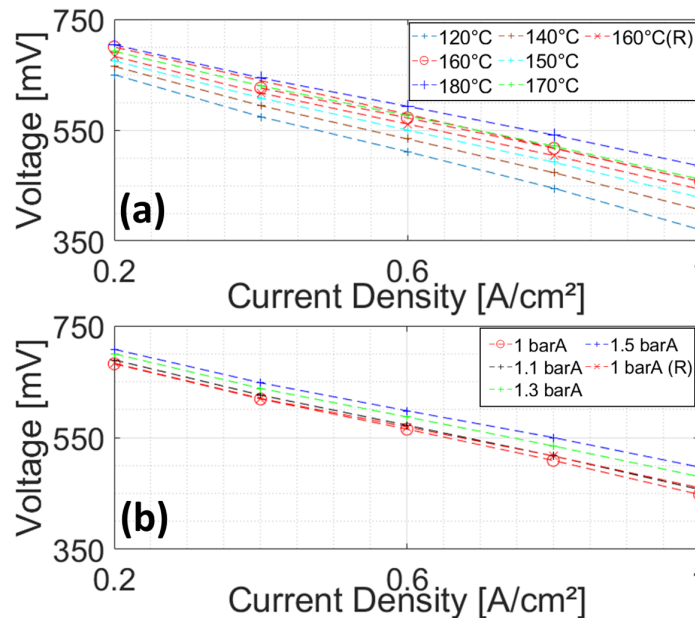


FIGURE 2.7 – (a) Tensions en fonction du courant à 1,1 bara et pour différentes températures ; (b) Tensions en fonction du courant à 160 °C et pour différentes pressions. (R) est annoté pour indiquer le retour à l'état de fonctionnement initial. Les pointillés sont ajoutés pour améliorer la lisibilité.

3.3 Identification d'un modèle empirique

3.3.1 Définition des variables du modèle

Plusieurs modèles empiriques sont proposés afin d'étudier leurs précisions de prédiction dans le domaine fonctionnel (restreint en courant) de l'AME étudié lors de l'expérimentation. L'objectif de ces modélisations est de pouvoir distinguer les contributions à la tension respectivement liées à la pression et à la température. Les différents modèles peuvent être déclinés à partir des équations 2.1, 2.2, 2.3 et 2.4. Certains coefficients sont alors retirés (égaux à zéro dans le tableau 2.2) afin de ne pas prendre en compte certaines contributions. Le premier modèle proposé (U_{Mod1}) prend en compte les premières observations des linéarités réalisées dans la section 3.2. Les paramètres de pression P , de température T et de vieillissement h (paramètre utilisé pour prendre en compte la dégradation de la tension au cours du temps qui n'est pas liée aux autres paramètres⁶) sont déclinés par des contributions affines en fonction de la densité de courant J . Ce modèle semble être, à première vue, le plus complet par sa prise en compte croisée des différents paramètres et du courant. Une simplification de ce modèle est proposée par le deuxième modèle (U_{Mod2}) afin d'enlever des contraintes liées aux croisements des paramètres avec la densité de courant. Ce deuxième modèle permettra une comparaison facilitée avec les deux derniers modèles U_{Mod3} et U_{Mod4} en se basant sur les mêmes coefficients. En effet, pour vérifier si d'autres contributions non linéaires par rapport au courant peuvent avoir une influence, tous les coefficients liés au

6. Le paramètre h a été choisi pour éviter toute confusion avec le temps t , mais il doit être compris comme un paramètre temporel.

courant sont rassemblés dans une contribution logarithmique d'une part (U_{Mod3}) et exponentielle d'autre part (U_{Mod4}). La contribution logarithmique peut par exemple permettre de modéliser le début de la décroissance de tension à fort courant qui s'observe aux basses températures et aux basses pressions. La contribution exponentielle peut, quant à elle, permettre une modélisation de l'observation réalisée précédemment à propos du comportement de la tension avec le courant en cas d'augmentation de la température.

$$U_{Mod}(J, P, T, h) = Coef_P(J) \times P + Coef_T(J) \times T + Coef_h(J) \times h + c_J \times J + c_{exp} \times exp(J) + c_{ln} \times ln(J) + c \quad (2.1)$$

$$Coef_P(J) = c_{P,J} \times J + c_P \quad (2.2)$$

$$Coef_T(J) = c_{T,J} \times J + c_T \quad (2.3)$$

$$Coef_h(J) = c_{h,J} \times J + c_h \quad (2.4)$$

Dans ces modèles, la pression P est définie comme étant la pression moyenne du boîtier, calculée à partir des pressions absolues d'entrée des deux compartiments de gaz ($P_{inA,anode}$ et $P_{inA,cathode}$) selon l'équation 2.5. Comme la pression est mesurée par les capteurs de façon relative par rapport à la pression atmosphérique, nous pouvons introduire les pressions relatives anodique ($P_{inR,anode}$) et cathodique ($P_{inR,cathode}$) en faisant apparaître la pression atmosphérique (P_{atm}) selon l'équation 2.6.

$$P = \frac{P_{inA,anode} + P_{inA,cathode}}{2} \quad (2.5)$$

$$P = \frac{P_{inR,anode} + P_{inR,cathode}}{2} + P_{atm} \quad (2.6)$$

De façon similaire, la température est définie comme étant la température moyenne du boîtier, mesurée par les deux thermocouples insérés dans chacune des plaques graphite. Elle s'écrit suivant l'équation 2.7.

$$T = \frac{T_{anode} + T_{cathode}}{2} \quad (2.7)$$

3.3.2 Application aux données et précision des modèles

Les coefficients de chacun des modèles sont obtenus en réalisant des régressions linéaires. L'outil utilisé est la fonction "Reglin" proposée dans l'outil de tableur Excel de la suite MS Office 2016. Les différents coefficients identifiés pour les modèles se trouvent dans le tableau 2.2. Les valeurs des coefficients sont arrondis au dixième.

Les deux premiers modèles empiriques (U_{Mod1} et U_{Mod2}) ont des coefficients de régression r^2 similaires et plus importants que les deux autres modèles. Afin de développer un modèle de recalage en fonction de la température et de la pression, c'est le modèle U_{Mod1} qui sera retenu. En effet, bien que le modèle U_{Mod2} propose un écart type plus petit que le modèle U_{Mod1} , ce dernier permet de dissocier des contributions affines en fonction du courant, liées aux conditions opératoires souhaitées et indépendamment de celles liées au vieillissement. Il est donc plus adapté à l'élaboration des coefficients de recalage (cf. équations 2.2 et 2.3). C'est par ailleurs cet aspect plus contraint (car il y a plus de coefficients à identifier et donc moins de degrés de liberté) qui génère probablement un écart-type plus important.

De plus, une amélioration de ce modèle a été tentée en ajoutant un terme avec les variables T et P croisées. Le nouveau coefficient généré n'améliore que très peu la précision du modèle tout en ne modifiant que très légèrement les autres coefficients. Il n'est par conséquent pas présenté ici. En supprimant les différents coefficients non utilisés du modèle général présenté par l'équation 2.1, nous obtenons l'expression du modèle U_{Mod1} (cf. équation 2.8).

$$U_{Mod1}(J, P, T, h) = Coef_P(J) \times P + Coef_T(J) \times T + Coef_h(J) \times h + c_J \times J + c \quad (2.8)$$

TABLEAU 2.2 – Valeurs des différents coefficients pour chacun des modèles suite à l'identification.

Paramètres (unité) \ Modèles	U_{Mod1}	U_{Mod2}	U_{Mod3}	U_{Mod4}
c_P (mV/mbar)	3.82e-02	8.39e-02	8.03e-02	8.03e-02
c_T (mV/°C)	7.14e-04	1.22e-03	1.48e-03	1.48e-03
c_h (mV/h)	-9.22e-06	-2.70e-05	-2.12e-05	-2.12e-05
c_J (mV/[A.cm ⁻²])	-5.67e-01	-3.02e+01	-3.24e-01	-2.66e-01
$c_{P,J}$ (mV/mbar/[A.cm ⁻²])	7.07e-02	0	0	0
$c_{T,J}$ (mV/°C/[A.cm ⁻²])	1.27	0	0	0
$c_{h,J}$ (mV/h/[A.cm ⁻²])	-1.95e-02	0	0	0
c_{ln} (mV)	0	0	0	-1.28e-02
c_{exp} (mV)	0	0	1.73e-02	0
c (mV)	5.87e02	4.65e-01	4.08e-01	3.99e-01
Coefficient de corrélation r^2	9.97e-03	9.97e-03	9.92e-03	9.92e-03
Ecart-type σ	4.05e-03	2.76e-03	7.80e-03	7.75e-03

3.3.3 Génération des coefficients de recalage

Nous pouvons donc tracer les deux équations affines correspondantes à l'évolution des coefficients de la pression et de la température en fonction de la densité du courant (cf. figure 2.8) selon les équations 2.2 et 2.3. Notons que l'évolution du coefficient relatif au vieillissement $Coeff_h$ est présenté en figure 2.9. Ainsi, pour recalculer la tension à des conditions standards (par exemple de 160 °C et 1 bara), il faut appliquer deux facteurs correctifs à la valeur de la tension expérimentale, relevée à des conditions opératoires différentes. La tension U_{exp} de la PàC (en mV), corrigée en pression P (en bara) et en température T (en °C) (ramenée aux conditions standards de P_{std} et T_{std}) est donc notée U_{Cor} (en mV) et exprimée par les équations 2.9, 2.10 et 2.11. Comme la contribution liée au vieillissement de la tension est intégrée dans $Coeff_h$, l'estimation de la tension corrigée à une même densité de courant est réalisée comme si la sensibilité de la tension à la température et à la pression ne varie pas durant l'essai sur lequel il est appliqué.

$$U_{Cor} = U_{exp} + U_{Cor_T} + U_{Cor_P} \quad (2.9)$$

$$U_{Cor_T} = Coef_T \times (T_{std} - T) \quad (2.10)$$

$$U_{Cor_P} = Coef_P \times (P_{std} - P) \times 10^3 \quad (2.11)$$

3.4 Applications

3.4.1 Utilisation du coefficient de recalage en pression

Tout d'abord, la méthodologie de recalage est appliquée sur la tension PàC de l'essai présenté précédemment à la figure 2.1. Cet essai a été réalisé avec un boîtier de test semblable et sur un banc d'essai similaire à ceux présentés dans la partie 3.1. L'objectif de cette application est de réajuster la tension à la condition standard de $P_{std} = 1$ bara car cet essai a été réalisé à la pression atmosphérique. Le calcul de la pression moyenne P du boîtier d'essai est d'abord effectué à chaque instant sur l'ensemble de la durée de l'essai, selon l'équation 2.6. Ensuite, le coefficient de réajustement de la pression donné par 2.2 est utilisé pour calculer le facteur correcteur U_{Cor_P} de l'équation 2.11. Ce terme est ensuite ajouté à la tension à chaque instant t en utilisant l'équation 2.9. Le résultat du recalage de la tension est présenté à la figure 2.10.

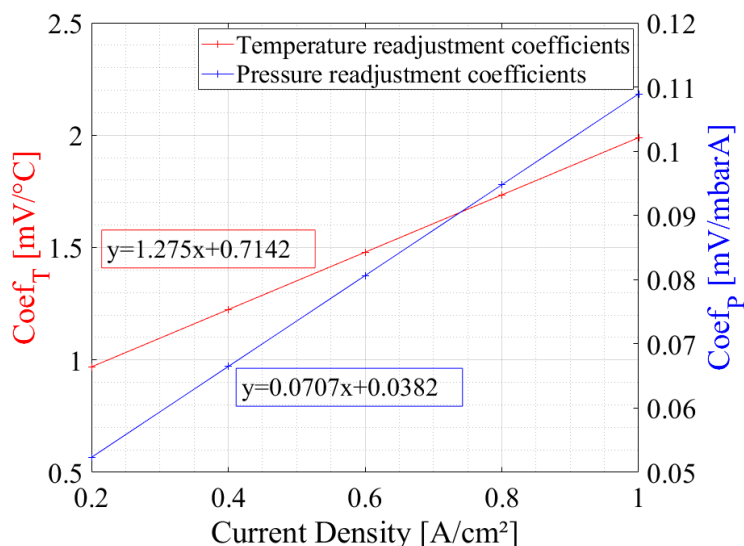


FIGURE 2.8 – Coefficients de réajustement en température (en rouge, selon l'équation 2.3) et en pression (en bleu, selon l'équation 2.2) en fonction de la densité de courant.

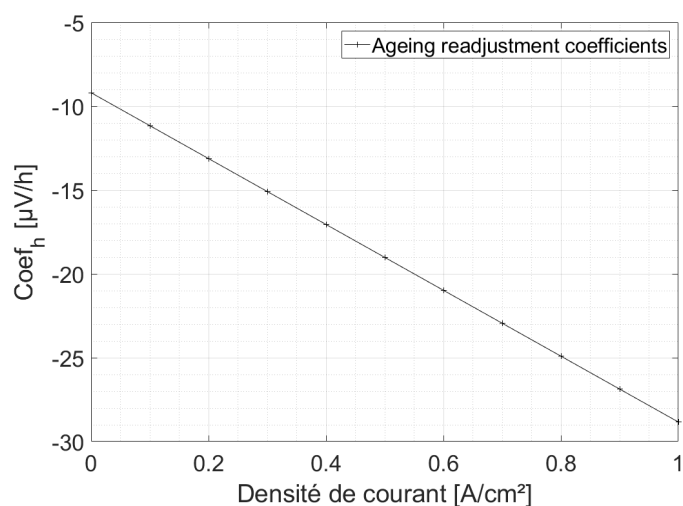


FIGURE 2.9 – Coefficient de réajustement du vieillissement en fonction de la densité de courant.

3.4.2 Utilisation du coefficient de recalage en température

La méthode de recalage de la tension à la température est, quant à elle, appliquée sur l'exemple présenté à la figure 2.3. Cet essai a été réalisé avec un boîtier de test semblable et sur le même banc d'essai que ceux présentés dans la partie 3.1. L'application du coefficient de réajustement en température permet principalement de lisser la courbe en bleu (pour laquelle la variation de température est plus importante) et lui redonne une dynamique similaire (par symétrie) à celle de la courbe noire. Ainsi, l'application de la méthode de recalage semble permettre de décorrélérer les effets de la dynamique de la température sur la tension des autres phénomènes physiques. Le résultat du recalage de la tension est présenté à la figure 2.11.

3.5 Discussions et limites

Malgré la courte durée du plan d'expériences en pression et en température qui a été effectué (comparé à des essais de vieillissement généralement de l'ordre de quelques centaines d'heures minimum) et malgré les précautions prises, une dégradation est visible sur la tension entre le

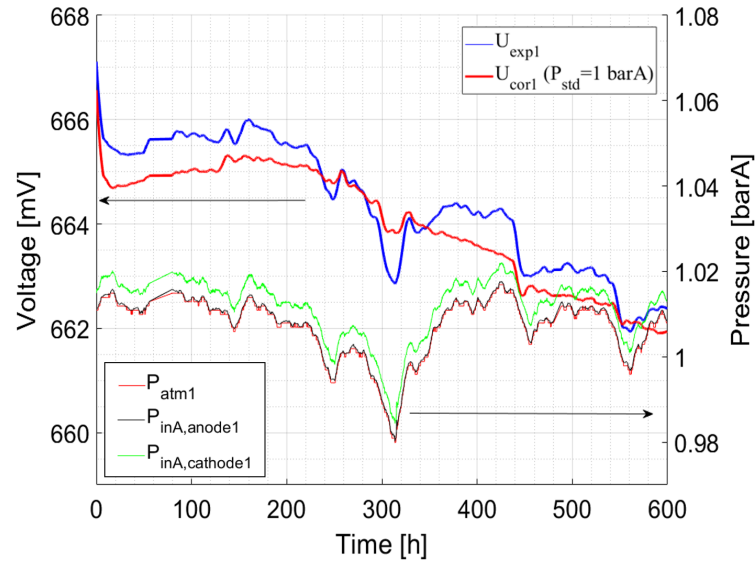


FIGURE 2.10 – Application de la méthode de recalage de la tension par rapport aux pressions d'entrée anodique et cathodique présentées en figure 2.1. La tension corrigée U_{cor1} est donc la tension de la PàC réajustée à une pression standard de 1 barA.

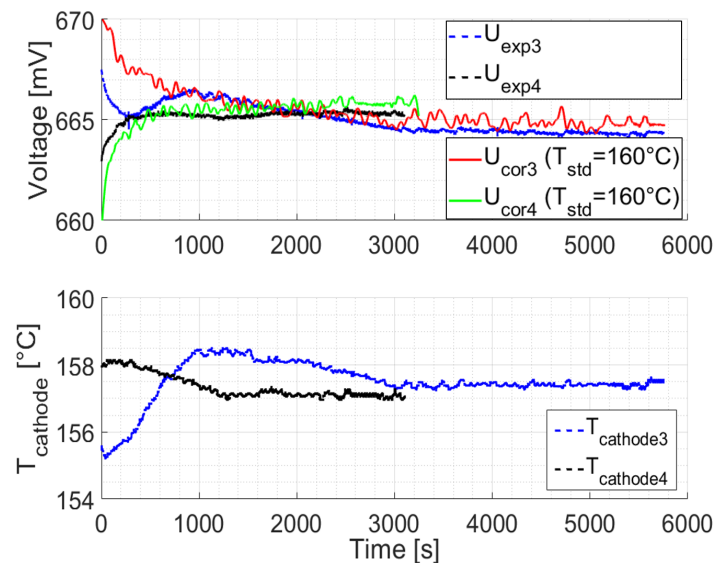


FIGURE 2.11 – Application de la méthode de recalage de la tension à la température sur l'essai présenté à la figure 2.3. Les tensions corrigées sont réajustées à une température standard de 160°C. Le bruit de mesure visible sur les tensions corrigées provient de la mesure de température anodique. Il n'a pas été filtré en post-traitement car son origine n'a pas été confirmé.

début du plan d'expériences et sa fin. Comme cette dégradation ne semble pas explicable par une augmentation de la résistance haute fréquence (cf. partie 3.2), d'autres phénomènes sont en jeu. La limitation du domaine fonctionnel en courant semble aussi permettre de ne pas prendre en compte l'hypothèse de la corrosion du carbone. Qu'elles soient irréversibles ou réversibles, les pertes observées sur la tension semblent donc fortement liées à la façon dont l'essai a été réalisé. Le modèle empirique a été réalisé en prenant en compte le vieillissement spécifique de cet essai en forçant les coefficients de correction en pression et en température à ne pas évoluer temporellement. Pourtant, il ne peut pas être exclu que la sensibilité de la tension aux conditions opératoires puisse évoluer temporellement voire même être différente suivant les dégradations

subies par la PàC.

De plus, le banc d'essai utilisé peut être source de limitation pour l'application des coefficients de réajustement sur des données expérimentales issues d'autres bancs d'essai. En effet, les canalisations de gaz peuvent par exemple être de dimensions différentes et plusieurs équipements fluidiques peuvent aussi se trouver sur celles-ci, particulièrement aux sorties des gaz de la PàC. Cela générerait des pertes de charge différentes suivant les bancs d'essai, ce qui aurait alors un impact sur le gradient de pression dans la PàC. Comme les pressions ont seulement été mesurées aux entrées des piles à combustible et non aux sorties, il n'est pas possible à partir des données récoltées d'extrapoler un modèle pour une pression moyenne de boîtier (qui serait donc applicable pour le boîtier quel que soit le banc d'essai). Pour rappel, l'utilisation de vannes micrométriques ajoutent des pertes de charges entre la sortie de gaz de la pile et la pression atmosphérique. Par ailleurs, au démontage de ces vannes et des canalisations aux sorties des gaz après l'essai, il n'a pas été retrouvé d'acide phosphorique condensé. Il ne semble donc pas que l'essai ait entraîné particulièrement de fuites d'acide. Il n'y aurait ainsi pas de contre-indication à l'usage de capteurs de pression en sortie de PàC pour ce type d'essai.

D'autre part, ce même constat peut s'élargir sur l'utilisation d'un autre boîtier qui aurait des pertes de charges différentes. Par contre, l'utilisation d'AME commerciales (issus d'un même lot de fabrication) semble permettre d'apporter une reproductibilité suffisante à l'essai et donc de permettre l'application de cette méthode au moins sur le même lot de fabrication et au mieux sur l'ensemble des AME Advent^{PBI}. Cependant, l'extrapolation des coefficients de réajustement à l'utilisation de stacks (utilisant les mêmes AME) ne semble pas directement réalisable et nécessiterait des travaux complémentaires. Néanmoins, dans le cas de stacks, la méthode semble d'autant plus intéressante à appliquer du fait de la plus grande sensibilité de la tension aux conditions opératoires [Ngu16].

Enfin, une hypothèse importante a été réalisée lors de l'application de la méthode de recalage en pression dans la section 3.4. En effet, les pressions d'entrée dans chaque compartiment lors des courbes de polarisation à stoechiométries constantes sont différentes (cf. figure 2.2). Afin d'utiliser les équations développées dans le modèle de la section 3.3, une moyenne des pressions d'entrée des compartiments est réalisée (cf. équation 2.5). Si nous faisons l'hypothèse que les écarts de pression entre les entrées anodique et cathodique restent identiques au cours de l'essai (quelle que soit la pression atmosphérique), le recalage réalisé semble rester valable qualitativement. Afin d'établir un recalage plus précis quantitativement, il faudrait réaliser un plan d'expériences sur les pressions d'entrées qui prendrait en compte des écarts entre anode et cathode (du fait de cette pression non homogène dans le boîtier) et proposer ainsi une modélisation en fonction de la pression anodique et cathodique indépendamment. Notons que cet essai pourrait alors inclure des capteurs de pression en sortie afin d'utiliser dans le modèle une pression moyenne de boîtier plutôt que celle des pressions d'entrées et ainsi développer un modèle applicable pour un même boîtier et quel que soit le banc d'essai, comme expliqué précédemment.

4 Méthode alternative pour la correction en pression

4.1 Origine de la méthode

Lors de la campagne de vieillissement des travaux de thèse de S. Rigal [Rig20a], l'objectif principal était d'étudier les dégradations de la HT-PEMFC en endurance à différents courants constants [0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 1] A.cm⁻² et à pression atmosphérique. Un nouvel AME a été utilisé pour chaque courant testé sachant que chaque essai durait 600 h. Des phases de caractérisation (comprenant des courbes de polarisation, des SIE, des balayages de courant à haute fréquence et des voltammétries cycliques [Rig20a]) étaient réalisées toutes les 100 h pour suivre l'état de santé de la PàC. Les résultats de cette campagne ont mis en évidence des taux de vieillissement plus importants que ceux référencés dans la littérature [Sch08 ; Mod09 ; Oon09 ; Gal13 ; Li16 ; Søn18 ; Büs20]. Privilégiant la piste d'une dégradation principale réalisée par la réaction de corrosion

du carbone, un essai complémentaire avec des caractérisations tronquées en courant (c'est-à-dire qu'elles n'exploreraient pas les bas courants pour éviter à la PàC d'atteindre les tensions supérieures à 0,8 V où la réaction de corrosion du carbone serait catalysée) a été réalisé afin d'effectuer une comparaison (seulement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$). Le calcul du taux de vieillissement (issu des tensions des courbes de polarisation) a permis de vérifier que la tension a été moins dégradée, particulièrement aux fortes densités de courant.

Dans le cadre du projet PIPAA, un nouvel essai de vieillissement à différents courants a été réalisé sur un même type d'AME HT-PEMFC commercial. L'objectif de cet essai était d'effectuer plusieurs périodes de vieillissement successives sur un même AME afin de calculer les taux de vieillissement correspondants. Ces périodes sont similaires à celles de la campagne de Rigal et al. (soit environ 600 h) et à trois différentes densités de courants ($0,2$, $0,4$ et $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$). De plus, un retour au courant de vieillissement de la première période ($0,2 \text{ A.cm}^{-2}$) est réalisé afin de comparer les taux de dégradation pour cette même densité de courant. Seule une caractérisation comprenant une courbe de polarisation tronquée en courant avec des SIE est réalisée au début et à la fin de l'essai. Aucune caractérisation de suivi au cours de l'essai n'est effectuée.

Au cours de l'essai, il a été constaté que la pression atmosphérique avait très largement variée, ce qui a alors entraîné une variation des pressions des gaz dans le boîtier ainsi qu'une variation de la tension de la PàC. C'est par ailleurs la première période à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ qui a été présentée précédemment en figure 2.1 afin d'appliquer la méthode de recalage en pression exposée dans la partie 3. Comme cet essai a permis d'explorer différents courants pendant des périodes temporelles importantes où la pression atmosphérique a pu varier, de nouvelles données concernant la sensibilité de la tension de la PàC à la pression étaient donc disponibles. Suite à l'analyse des données de cet essai, une seconde méthode de calcul de coefficients de recalage va donc être proposée. Afin de les comparer entre elles, les deux méthodes seront enfin appliquées sur les résultats de cet essai de vieillissement qui est présenté dans la section 4.2.

4.2 Expérimentation

4.2.1 Matériel

Un AME Advent^{PBI} avec une SEA de 45 cm^2 est utilisé pour effectuer cet essai de vieillissement. L'AME est monté dans un boîtier mono-cellule avec des plaques d'écoulement en graphite qui est installé dans le banc H2 (en configuration 1, cf. chapitre 1, section 5).

La particularité de ce banc d'essai, en comparaison à celui présenté dans la partie 3.1 est qu'il dispose d'équipements de condensation (échangeurs à plaques avec de l'eau circulant en circuit fermé et régulé à $5 \text{ }^\circ\text{C}$) et de purge pour récupérer l'eau produite aux sorties de la PàC. Les sorties de gaz sont laissées à la pression atmosphérique, aux pertes de charge près générées par les canalisations et les équipements (pas de régulation des pressions). Les stoechiométries $\lambda_{\text{H}_2}/\lambda_{\text{air}}$ sont maintenues constantes par les régulateurs de débit à $1,2/2$ pour H_2/air (avec un seuil minimal à $0,0076/0,0303 \text{ NL.min}^{-1}$ qui correspond à une densité de courant de $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$)⁷.

4.2.2 Début de vie et caractérisation initiale

Une attention particulière a été portée au développement de modes opératoires pour la phase initiale de l'essai. L'objectif était de limiter les potentielles dégradations au cours de cette étape.

Suite au montage de l'AME dans le boîtier, celui-ci est ensuite installé sur le banc d'essai. De l' N_2 est mis en circulation dans ses deux compartiments à un débit de $0,2 \text{ NL.min}^{-1}$ tout en augmentant la température du boîtier jusqu'à $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Seule la température anodique est régulée via un thermocouple placé dans la plaque graphite anodique du boîtier. Il subsiste sur certains points de fonctionnement une différence de température entre l'anode et la cathode que nous expliquons principalement par les débits différents qui circulent dans les deux plaques d'écoulement et qui

7. Les débits sont maintenus constants en dessous de $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$, ce qui implique que la surstoechiométrie augmente lorsque la densité de courant est en dessous de $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$.

viennent refroidir par convection forcée de façon plus importante la plaque graphite cathodique aux forts courants⁸. Après une vérification de l'étanchéité externe du boîtier et de l'étanchéité interne de l'AME (entre les deux compartiments), la mise en gaz actif est réalisée puis la densité de courant est augmentée à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$.

Ensuite, la période de rodage est réalisée à 160°C et $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 48 h. La tension est suivie après la rampe de courant du démarrage qui est réalisée suite à la mise en gaz actif (qui conduit par ailleurs à un passage à la TàV). La tension de la PàC a augmenté de 2 mV dans les premières heures avant de se stabiliser. Nous observons également que la pression atmosphérique augmente en même temps de 6 mbar tout au long du rodage. Cette augmentation de la tension est généralement attribuée à une redistribution de l'acide dans la membrane [Sch09; Kan18]. Suite au rodage, une courbe de polarisation a été réalisée. La méthodologie utilisée est présentée à la figure 2.12. Elle a aussi été réalisée à la fin de l'essai afin de comparer les performances.

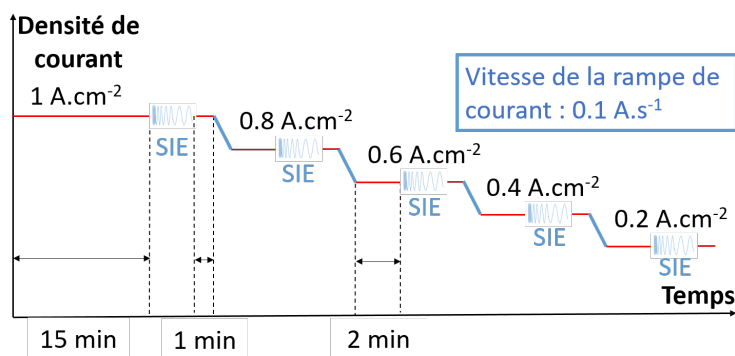


FIGURE 2.12 – Profil de densité de courant réalisé pour enregistrer la courbe de polarisation avec une SIE de 1 A crête-à-crête de 20 kHz à 1 Hz réalisée sur chaque palier de courant. Le temps de stabilisation de 15 min au début du graphique se déroule suite à une rampe de courant à partir de $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ au début et aussi à la fin de l'essai.

4.2.3 Essai de vieillissement

Après la première courbe de polarisation, le courant est laissé à 9 A (soit $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$) pendant 600 h. Une rampe de courant d'une vitesse de $0,1 \text{ A.s}^{-1}$ est effectuée pour atteindre $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$. Après 600 h, une rampe de courant (à même vitesse) est effectuée jusqu'à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ et une nouvelle fois après 600 h afin de revenir à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, comme présenté à la figure 2.13.

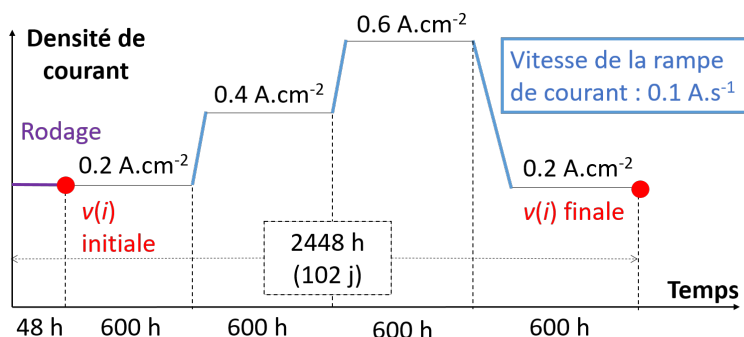


FIGURE 2.13 – Profil de densité de courant prévu pour l'expérimentation avec les quatre périodes de 600 h de vieillissement à courant constant entre les deux courbes de polarisation $v(i)$.

8. Les débits des réactifs sont présentés dans le tableau B.1 en annexe.

4.2.4 Arrêts du banc d'essai

Deux arrêts intempestifs du banc d'essai ont eu lieu au cours de l'expérimentation. Le premier arrêt est survenu lors de la réalisation de la courbe de polarisation initiale. Il a été provoqué par un appauvrissement en gaz occasionné car les débits de gaz n'avaient pas été préalablement asservis au courant. Lors de la détection d'une tension basse (un déclenchement de sécurité est réglé à 0,3 V), les gaz actifs sont coupés, de l' N_2 est mis en circulation pour inerte l'anode et la PàC est refroidie. Le banc d'essai a été redémarré directement après, la température a donc très peu varié. Le second arrêt est survenu lors de la dernière période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Après 114 h d'essai à ce courant, le banc d'essai s'est mis en sécurité. Malgré une investigation, la cause de cet arrêt n'a pas été identifiée. Celui-ci a donc entraîné l'arrêt des gaz actifs, le passage en N_2 à l'anode puis la diminution de la température jusqu'à 34 °C ⁹. La TàV a donc été atteinte. Nous pouvons observer qu'elle augmente au cours de cette période d'arrêt et malgré l'inertage. Ce passage à courant nul a duré au total 2 h sur l'ensemble de l'arrêt qui a duré environ 5 h.

Une dégradation liée aux fronts de gaz lors du redémarrage en gaz actif suite à ces deux arrêts a donc pu survenir. De plus, la TàV a augmenté, mais pendant un temps très limité au cours du premier arrêt contrairement au deuxième arrêt où elle a atteint des valeurs importantes pendant quelques heures.

4.3 Résultats

Entre les deux courbes de polarisation de référence de cet essai de vieillissement, nous observons une dégradation de la tension. Ces deux courbes ont été réalisées aux pressions atmosphériques respectives de 1,010 et de 0,995 bara (cf. figure 2.14). Cette différence de tension peut être expliquée en partie par l'arrêt de sécurité survenu lors de la dernière période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ qui pourrait avoir sollicité la réaction dégradante de corrosion du carbone selon l'équation 1.4. En effet, la tension atteinte lors d'un passage à vide sous gaz actifs à 160 °C catalyse la réaction de corrosion du carbone.

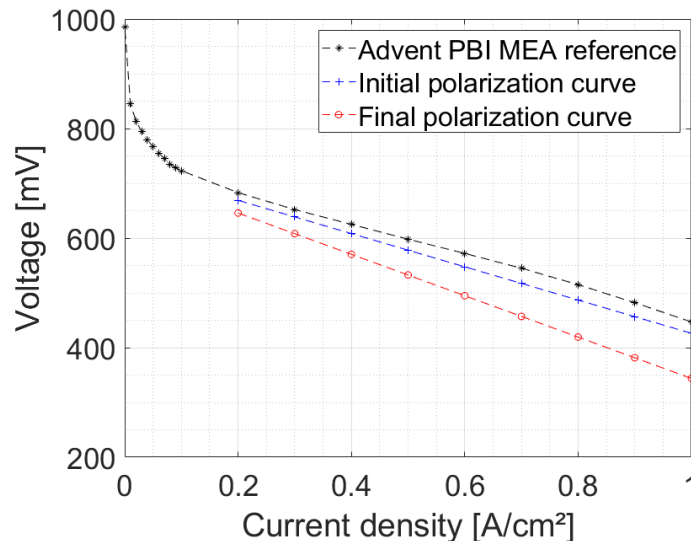


FIGURE 2.14 – Courbes de polarisation initiale et finale comparées à la courbe de référence du fabricant de l'AME réalisées à 160 °C avec une pression atmosphérique de 1,011 (initiale) et 0,996 bara (finale) et des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2 /air. La courbe de polarisation du fabricant est indiquée comme donnée à la pression atmosphérique, sans indication de celle-ci.

Sur le domaine fonctionnel défini par la densité de courant $J = [0,2; 1] \text{ A.cm}^{-2}$, nous pouvons établir les équations de la tension U (en mV) des courbes de polarisation. Nous observons que

9. Au moment du constat de l'arrêt par l'opérateur du banc.

la pente de l'équation 2.13 est 5,4% inférieure à celle de la courbe de polarisation de référence proposée par le fabricant de l'AME (cf. 2.12). Cette légère dégradation peut être un effet du premier arrêt de sécurité. La pente de l'équation 2.14 est quant à elle 31,2% inférieure à celle de la courbe de polarisation de référence.

$$U_{ref}(J) = -287,8 \times J + 741,5 \quad (2.12)$$

$$U_{init}(J) = -303,4 \times J + 729,6 \quad (2.13)$$

$$U_{final}(J) = -377,5 \times J + 721,3 \quad (2.14)$$

Les taux de vieillissement μ du tableau 2.3 sont calculés par rapport à la durée réelle de l'essai, entre les deux courbes de polarisation présentées en figure 2.14, soit $\Delta t=2753$ h. Ce temps d'essai inclut donc le temps d'arrêt survenu lors de la dernière période de vieillissement et le retour à une nouvelle phase d'endurance à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Le calcul du taux de vieillissement μ est réalisé en fonction des tensions issues des courbes de polarisation initiale U_{init} et finale U_{final} pour différentes densités de courant J selon l'équation 2.15.

$$\mu(J) = \frac{U_{final}(J) - U_{init}(J)}{\Delta t} \quad (2.15)$$

TABLEAU 2.3 – Relevés des tensions à $0,2$ et 1 A.cm^{-2} issues des courbes de polarisation initiale et finale avec les pressions atmosphériques correspondantes et les taux de vieillissement μ correspondants.

$J[\text{A.cm}^{-2}]$	0,2	1
$P_{atm,init}$ [barA]	1,011	1,011
$P_{in,anode,init}$ [barA]	1,015	1,015
$P_{in,cathode,init}$ [barA]	1,022	1,022
U_{init} [mV]	669	426
$P_{atm,final}$ [barA]	0,996	0,996
$P_{in,anode,final}$ [barA]	1,000	1,000
$P_{in,cathode,final}$ [barA]	1,007	1,007
U_{final} [mV]	645	344
μ [$\mu\text{V.h}^{-1}$]	-9	-30

L'évolution des résistances haute fréquence (cf. figure 2.15) mesurées par SIE lors de cet essai est de l'ordre de $0,01 \Omega.\text{cm}^2$, ce qui permet d'expliquer une diminution de la tension de la PàC de 2 mV à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et de 10 mV à 1 A.cm^{-2} si nous modélisons une perte ohmique η_{ohm} comme présentée à l'équation 2.16).

$$\eta_{ohm} = R_{HF} \times J \quad (2.16)$$

De plus, nous observons une différence de pression atmosphérique de 15 mbar entre les deux courbes de polarisation. L'écart de la pression atmosphérique avec les pressions d'entrée des gaz reste le même entre la courbe initiale et la courbe finale. Si nous nous intéressons à la sensibilité de la tension à la pression atmosphérique de ce type d'AME, les travaux présentés précédemment à la section 3.1 ont déjà permis de définir quelques ordres de grandeur. Un écart de 10 mbar à respectivement $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et à 1 A.cm^{-2} pourrait donc provoquer une différence de tension de l'ordre respectivement de 0,5 mV et de 2 mV. Au total, en retirant un effet lié à la pression et un effet lié à la résistance ohmique, l'écart de -24 mV et de -82 mV respectivement aux densité de courants $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et 1 A.cm^{-2} se limite alors respectivement à -21 mV et à -70 mV (soit une diminution de 12,5% et respectivement 14,5%). Le taux de dégradation serait alors de $-7,5 \mu\text{V.h}^{-1}$ et respectivement de $-25 \mu\text{V.h}^{-1}$. Ces nouveaux résultats se rapprochent donc bien de ceux de

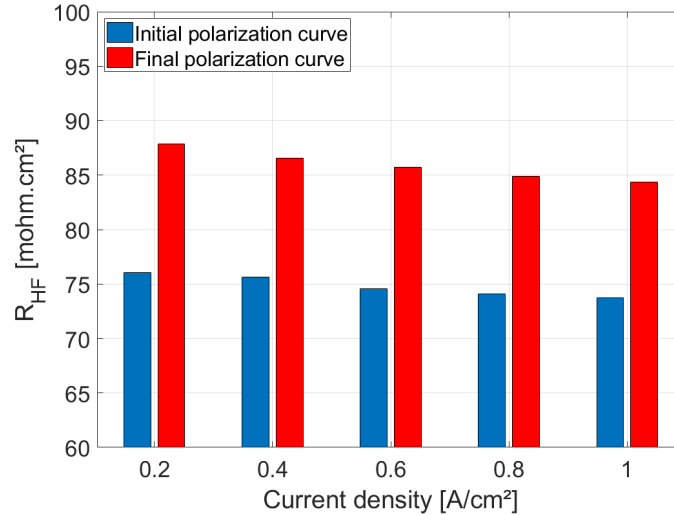


FIGURE 2.15 – Évolution des résistances haute fréquence mesurées par SIE sur les différents paliers des courbes de polarisation initiale et finale.

la littérature (il reste 7 mV de différence à 0,2 A.cm⁻² pour atteindre un taux de vieillissement de 5 μV.h⁻¹).

Si nous analysons maintenant spécifiquement chaque période de vieillissement à courant constant, nous pouvons observer plusieurs phases d'évolution de la tension, croissante et décroissante. Elles seront présentées par la suite. Ces différentes phases coïncident pour la plupart avec des variations de la pression atmosphérique. D'autres semblent aussi être des phases transitoires (suite aux rampes de courant). Dans la suite, l'impact de la pression atmosphérique sur la tension de la PàC va donc être analysé et une méthode de recalage de la tension va être développée.

4.4 Modélisation et application

4.4.1 Impact de la pression atmosphérique

Afin de déterminer préalablement un ordre de grandeur de la sensibilité de la tension à la pression atmosphérique au cours de cet essai, il est proposé d'analyser les variations observées sur une même période de vieillissement (c'est-à-dire pour un même courant). Le premier exemple sur lequel la méthode va être développée sera le même que celui utilisé dans la section 3 (cf. figure 2.16). Cet exemple correspond à la première partie de l'essai présenté dans la section 4.2 (les 600 premières heures à 0,2 A.cm⁻²).

Pour rappel, nous pouvons identifier dans cet exemple une dépression importante autour de 300 h d'essai. Cette dépression est d'environ 20 mbar comparée à une pression standard définie arbitrairement à 1 bara. Nous pouvons alors relever les tensions directement en amont (U_1) et aussi en aval (U_2) de cette dépression qui sont à une pression atmosphérique de 1 bara comme indiqué sur la figure 2.16. Si nous effectuons l'hypothèse que la diminution de la tension est linéaire entre ces deux points, toutes les autres conditions opératoires étant stabilisées, nous pouvons alors identifier que la dépression de 20 mbar entraîne une chute de tension comprise entre 1 et 2 mV.

Ainsi, par extension, nous pouvons penser que si ce type de dépression n'avait pas eu lieu (si les pressions aux sortie de gaz avaient été régulées), la tension aurait suivi une évolution linéaire et décroissante entre 200 et 600 h. Sur ce domaine temporel, nous pouvons donc définir un plan de régression de la tension dans les trois dimensions constituées par les paramètres tension, pression atmosphérique et temps.

Commençons par rappeler la définition d'un plan géométrique dans un cadre tridimensionnel euclidien. Considérons un point A et un vecteur \vec{n} non nul. Il existe un unique plan passant par A et orthogonal à \vec{n} . Ce vecteur est appelé le vecteur normal au plan. Comme le choix du domaine

temporel est effectué afin d'avoir une variation linéaire entre la tension et le temps, on peut donc définir un premier vecteur de variation temporelle de la tension. Chercher un plan de régression sur les trois dimensions considérées consiste alors à trouver un vecteur contenant les données de la variation de la tension par rapport à la pression. Ainsi les deux vecteurs constituent un plan. Comme lorsqu'une régression linéaire est réalisée, le plan défini est celui qui permet d'être le plus précis possible pour identifier l'ensemble des données expérimentales.

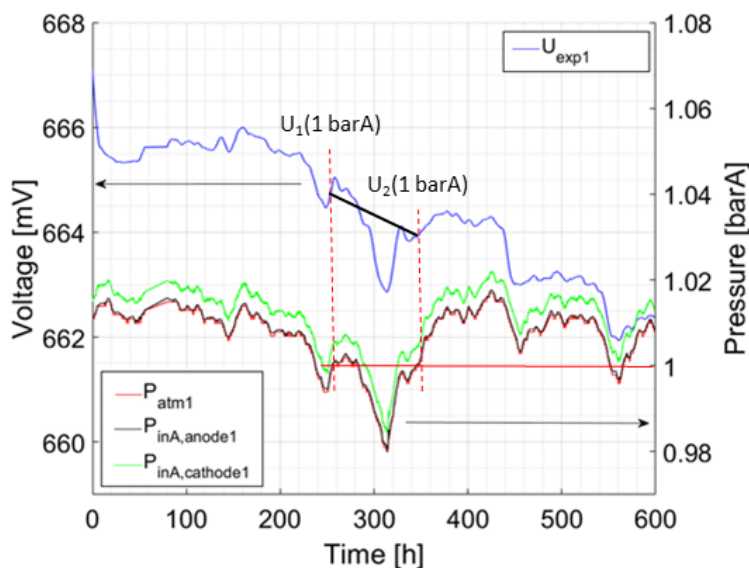


FIGURE 2.16 – Relevé de la tension au cours de la première endurance à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, pressions d'entrée des gaz et pression atmosphérique correspondante, 160°C et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air .

4.4.2 Détermination des plans de régression

Tout d'abord, pour déterminer les différents domaines temporels à considérer, il faut vérifier que la PàC est bien stabilisée en courant et aussi en température. L'évolution de la tension peut alors être observée dans un plan en trois dimensions présentant son évolution en fonction de celle de la pression atmosphérique et du temps. Cette présentation des résultats peut permettre de définir (ou de vérifier) le nombre de plans de régression différents qu'il faudrait calculer sur l'ensemble de la période de vieillissement. Pour y parvenir, l'observation des maximums et des minimums de la tension peut être un premier indicateur pour définir si plusieurs domaines temporels doivent être considérés. Ces différents domaines peuvent alors être observables en effectuant une rotation (dans cet espace en trois dimensions) afin de ne plus observer de variation de la tension avec la pression, c'est-à-dire en ramenant le plus de points de tension possible sur une seule et même droite (cf. figure 2.17). C'est alors le nombre de droites différentes qui est observé sous cet angle et qui peut permettre de vérifier le nombre de domaines temporels à définir.

Dans le cas de la figure 2.16, deux domaines peuvent donc être déterminés. En amont de ces deux domaines, dans les premières heures, nous pouvons aussi identifier une phase transitoire. N'étant pas stabilisée en température, elle ne sera pas analysée dans le cadre de cet exemple.

Plaçons-nous sur un des deux domaines temporels de cette période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. L'identification d'un plan de régression sur les données en tension, pression atmosphérique et temps permet alors de définir les coordonnées du vecteur normal à ce plan et de deux vecteurs orthonormés. Ces deux vecteurs sont donc définis dans le repère orthonormé principal et ils sont contenus dans le plan de régression. Avec le vecteur normal, ils constituent ainsi un repère orthonormé direct secondaire.

Cette même démarche pourra alors être réalisée sur le deuxième domaine temporel de cette période de vieillissement. Nous obtenons ainsi les deux plans de régression *A* et *B*, présentés en

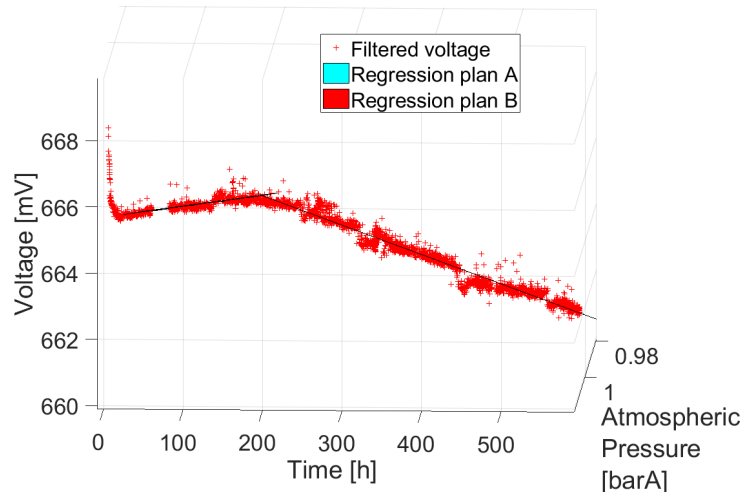


FIGURE 2.17 – Observation des périodes temporelles où la tension varie linéairement dans le temps.

figure 2.18. Nous réalisons ensuite la démarche sur les autres périodes de vieillissement de l'essai (cf. tableau 2.4).

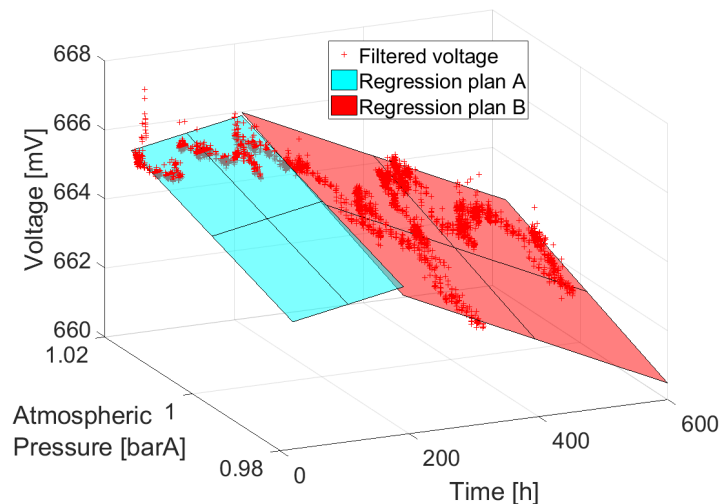


FIGURE 2.18 – Relevés des tensions représentées en trois dimensions selon la pression et le temps avec les deux plans de régression identifiés sur la première endurance à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, 160°C et avec des stœchiométries de 1,2/2 pour H_2/air .

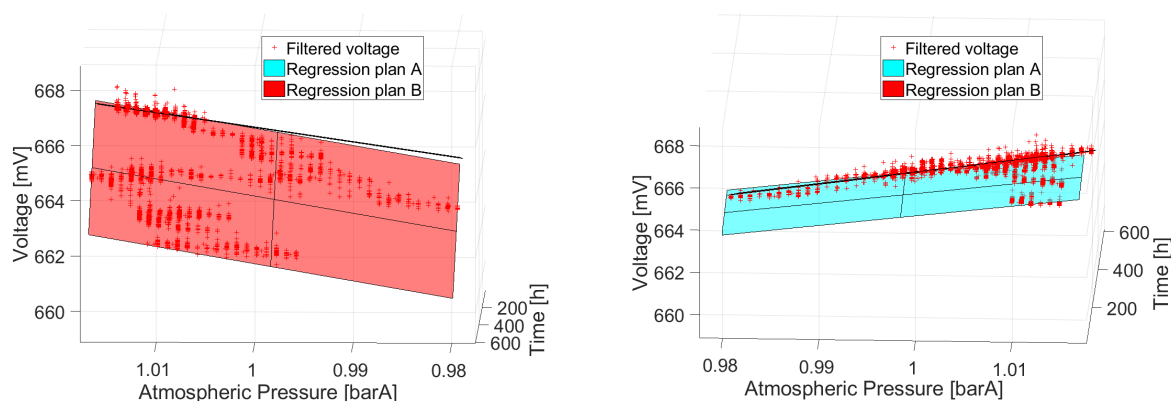
4.4.3 Génération des facteurs correctifs

Plaçons-nous maintenant sur un des plans de régression. L'intersection de ce plan de régression avec le plan tension, pression atmosphérique du repère orthonormé direct principal définit alors une droite vectorielle (dans le plan tension, pression atmosphérique). Les figures 2.19a et 2.19b permettent d'observer les deux droites d'intersection pour les plans A et B (ce sont les traits en noir qui correspondent à la projection du plan de régression, rendu visible grâce à une rotation effectuée dans l'espace en trois dimensions).

Nous pouvons alors déterminer les équations des droites qui constituent l'intersection de ces plans avec celui constitué par la tension et la pression atmosphérique. La pente de chacune de ces droites est ainsi le coefficient $Coef_P$ du domaine temporel où a été défini le plan de régression, à l'image du coefficient utilisé dans la méthode précédente (cf. partie 3.3) (en mV.mbara^{-1}).

TABLEAU 2.4 – Domaines temporels où est défini chaque plan de régression et les densités de courant de la période de vieillissement correspondantes.

Plan de régression	J [A.cm ⁻²]	Δt [h]
A	0,2	[37 ;190]
B	0,2	[190 ;600]
C	0,4	[17 ;200]
D	0,4	[200 ;600]
E	0,6	[33 ;600]
F	0,2	[0 ;134]
G	0,2	[37 ;401]
H	0,2	[401 ;858]



(a) Intersection du plan de régression A avec le plan tension, pression atmosphérique.

(b) Intersection du plan de régression B avec le plan tension, pression atmosphérique.

FIGURE 2.19 – Observation par rotation des droites d'intersection pour les plans A et B.

Enfin, pour définir des facteurs correcteurs de la tension, nous appliquons les équations 2.17 et 2.18 pour corriger la tension expérimentale U_{exp} en fonction de P_{atm} . Cela permet alors d'obtenir une tension corrigée U_{Cor} à une pression standard P_{std} (égale à 1 bara par exemple).

$$U_{Cor} = U_{exp} + U_{Cor_P} \quad (2.17)$$

$$U_{Cor_P} = Coef_P \times (P_{std} - P_{atm}) \times 10^3 \quad (2.18)$$

Ainsi, si nous relevons les tensions au début et à la fin de chaque domaine temporel, nous pouvons les recalcr à une pression 1 bara et selon l'équation 2.19, définir des taux de vieillissement corrigés μ_{Cor} que nous comparons aux taux de vieillissement μ (définis selon 2.15) dans le tableau 2.5. Par ailleurs, la différence de pression atmosphérique maximale relevée sur le domaine temporel est donné à titre indicatif. Notons que pour améliorer la précision, en pratique, une régression linéaire est réalisée pour modéliser la tension sur chaque domaine temporel plutôt que d'utiliser un relevé de tension au début et à la fin. En effet, malgré la correction, de petites variations subsistent sur la tension qui peuvent remettre en question le choix des points de tension initial et final pour effectuer ces calculs.

$$\mu_{Cor}(J) = \frac{U_{Cor,final}(J) - U_{Cor,init}(J)}{\Delta t} \quad (2.19)$$

Pour chaque période de vieillissement, nous pouvons alors calculer des taux de vieillissement globaux à partir des taux de vieillissement de chaque domaine temporel i selon l'équation 2.20 (cf. tableau 2.5).

$$\mu_{Cor}(J) = \frac{\sum_i (\mu_i(J) \times \Delta t_i)}{\sum_i \Delta t_i} \quad (2.20)$$

TABLEAU 2.5 – Découpage des périodes de vieillissement en plusieurs domaines temporels de vieillissement où sont identifiés les plans de régression. L'écart de pression atmosphérique maximal est indiqué ainsi que les coefficients de sensibilité de la pression et les taux de vieillissement calculés avant et après correction. Les taux de vieillissement globaux sur chaque période de vieillissement sont aussi calculés après correction.

$J[\text{A.cm}^{-2}]$	0.2		0.4		0.6	0.2		0.2	
Plan de régression	A	B	C	D	E	F	G	H	
$\Delta P_{atm,max}$ [mbarA]	9	37	9	34	33	25	26	24	
$Coeff_P$ [mV/mbar]	0.052	0.061	0.072	0.084	0.110	0.137	0.080	0.073	
μ [$\mu\text{V.h}^{-1}$]	2.9	-7.3	-19.0	-8.6	-2.6	12.6	9.1	-6.8	
μ_{Cor} [$\mu\text{V.h}^{-1}$]	3.4	-8.7	-16.9	-5.3	-3.3	12.8	5.9	-6.3	
$\mu_{Cor}(J)$ [$\mu\text{V.h}^{-1}$]	-5.4		-8.9		-3.3	-12.8		-0.9	

Lors du retour à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et avant l'arrêt de sécurité, nous observons un taux de dégradation plus important que ceux déterminés dans la première période de vieillissement de l'essai qui se déroulait au même courant. Il est intéressant de noter qu'il est calculé sur un temps plus court que les autres (134 h). Il est difficilement comparable avec les autres taux vieillissement car un écart de 1 mV (ordre de grandeur d'une incertitude de lecture de la tension par exemple) sur 134 h entraîne une différence sur le calcul du taux de vieillissement de $7 \mu\text{V.h}^{-1}$. L'arrêt semble tout de même avoir été dégradant pour la tension qui a perdu une dizaine de millivolts suite au redémarrage. Malgré l'augmentation de la tension qui suit (sur le domaine temporel du plan de régression G), la variation globale de la tension est négative.

Notons également un point intéressant concernant les taux de vieillissement : il semble qu'à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$, la tension se dégrade le moins avec $-3,3 \mu\text{V.h}^{-1}$ (sans considérer la dernière période de vieillissement, après l'arrêt de sécurité). En effet, une différence de $1,9 \mu\text{V.h}^{-1}$ est observée par rapport au taux de vieillissement de la première période à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ ($-5,4 \mu\text{V.h}^{-1}$) (densité de courant usuellement utilisée dans les essais de vieillissement afin de réaliser des records de durabilité). Cependant, sur une période de 600 h, un écart de $1,9 \mu\text{V.h}^{-1}$ correspond à un écart d'environ 1 mV. Cet écart est donc de l'ordre de grandeur d'une incertitude de lecture de la tension.

4.5 Discussions et limites

La sensibilité de la tension à la pression atmosphérique est bien vérifiée et quantifiée lorsque les pressions de sortie des gaz de la PàC ne sont pas régulées. Son impact sur l'analyse des données est une nouvelle fois démontré, ce qui renforce l'intérêt de disposer d'outil pour décorréler l'effet des conditions opératoires d'autres effets qui seront alors plus précisément modélisables. Cette dernière méthode de recalage peut être facilement mise en place pour analyser un essai en post-traitement.

Cette seconde méthode semble plus adaptée au réajustement spécifique de la tension que la première méthode développée à partir du plan d'expériences car les coefficients sont déterminés directement en fonction de la variation de celle-ci. Cela permet de prendre en compte qu'une potentielle dégradation puisse impacter la sensibilité de la tension de la PàC à la pression. C'est ce que nous pouvons observer suite à l'arrêt de sécurité où la PàC a perdu 10 mV car les coefficients de recalage ont largement augmenté. Ce coefficient pourrait constituer un indicateur de la santé de la PàC, ce qui permettrait alors d'ajouter un nouvel outil d'analyse pour les essais de vieillissement. L'augmentation de ce coefficient de réajustement au cours du temps pour un même courant peut être l'indicateur d'une dégradation qui s'aggrave. Des analyses post-mortem pourrait permettre

de vérifier cela plus précisément en localisant les dégradations. Il faudrait alors faire des essais intentionnellement dégradants afin d'effectuer un suivi par le calcul du coefficient de sensibilité.

La problématique principale de cette méthode est par contre liée à la détermination des différents domaines temporels sur lesquels les plans de régression sont identifiés. En effet, l'hypothèse de linéarité du vieillissement de la tension peut être appliquée sur des domaines temporels où les variations de la pression ne seront pas suffisamment importantes pour définir un coefficient précis. Notons donc qu'elle peut être améliorée particulièrement dans l'élaboration des critères de choix des périodes temporelles de vieillissement où sont identifiés les plans de régression et également dans la détermination d'un critère de précision basée sur la variation de la pression sur un domaine temporel.

5 Comparaison des deux méthodologies de recalage de la tension par rapport à la pression

5.1 Mise en équation en fonction de la densité de courant

Commençons tout d'abord par effectuer une réflexion sur la détermination des coefficients de réajustement. Tout d'abord, le temps du domaine temporel considéré semble être une piste à privilégier. Plus une période est longue, plus il est probable que la pression ait varié. En outre, quel que soit le temps, nous pouvons observer la variation de la pression atmosphérique. Plus l'écart est important en pression, plus la modélisation pourrait être précise. Enfin, la variabilité de la pression au cours du temps, et particulièrement le fait qu'elle passe plusieurs fois aux mêmes valeurs sur une large plage, semble aussi avoir un impact. En effet, le meilleur cas qui peut permettre de déterminer un coefficient semble être celui où la pression effectue une variation importante dans un sens puis dans un autre à l'image de la dépression qui a été analysée à la figure 2.16. En effet, dans un cas où la pression aurait une évolution temporelle linéaire, il serait plus difficile de décorréler la part du vieillissement de la part de la pression.

De plus, l'évolution du coefficient de réajustement peut être l'indicateur de l'évolution d'une dégradation. En effet, pour l'essai de vieillissement présenté à la figure 2.13, la sensibilité semble augmenter avec le temps et donc avec le courant de l'essai jusqu'à la période de vieillissement à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$. Ensuite, avant l'arrêt de sécurité, le coefficient atteint son niveau le plus élevé alors que le courant est de retour à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Nous pouvons donc nous demander si une cause particulière aurait pu amener à une quelconque dégradation lors du passage de $0,6$ à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, sachant tout de même que le coefficient est déterminé sur une période courte où la pression atmosphérique n'a pas beaucoup varié dans les deux sens).

Afin d'effectuer une comparaison de ces coefficients avec ceux déterminés dans la méthode développée à la section 3, il est nécessaire d'effectuer un choix de coefficients pour représenter la sensibilité de la PàC à la pression en fonction de la densité de courant J et indépendamment du temps. Pour faire un choix de coefficients similaire avec la première méthode basée sur le plan d'expériences, nous pouvons rechercher les coefficients pour lesquels la PàC ne s'est pas dégradée particulièrement. Nous pouvons alors retenir ceux déterminés avant l'arrêt de sécurité. Comme plusieurs coefficients ont été déterminés pour un même courant, nous pouvons retenir seulement ceux où la variation de la pression est la plus importante dans les deux sens (cf. tableau 2.5. Ainsi, il est proposé de retenir les coefficients issus des plans B, D et E (cf. figure 2.20).

A partir des coefficients sélectionnés pour chaque courant, nous pouvons alors identifier un modèle pour $Coef_P$ en fonction de la densité de courant J comme proposé par les équations 2.21 et 2.22. Le facteur correctif U_{Cor_P} pourra alors être utilisé pour réajuster la tension grâce à l'équation 2.9.

$$U_{Cor_P} = Coef_P \times (P_{std} - P_{atm}) \times 10^3 \quad (2.21)$$

$$Coef_P = 1.23e - 01 \times J + 3.59e - 02 \text{ avec } J \in [0, 2; 0, 6] \text{ A.cm}^{-2} \quad (2.22)$$

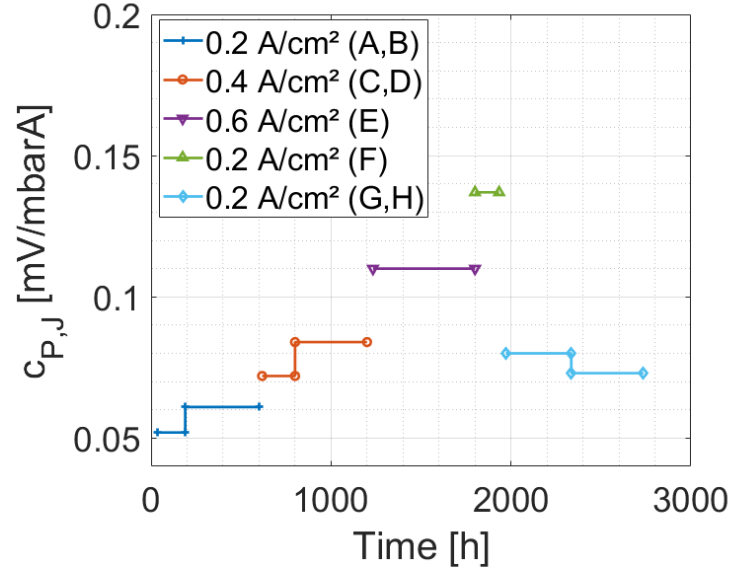


FIGURE 2.20 – Évolution des coefficients de sensibilité de la pression pendant l'essai.

5.2 Ajustement des équations

Afin de comparer les deux méthodologies développées dans ce chapitre, l'indice i du facteur correcteur $U_{Cor_{P,i}}$ (et par extension du coefficient $Coef_{P,i}$) permettra de distinguer les différents modèles proposés (cf. 2.23).

$$U_{Cor_i} = U_{exp} + U_{Cor_{P,i}} \quad (2.23)$$

La première méthode, développée dans la section 3 à partir du plan d'expériences en pression et en température sera notée avec l'indice $i=1$ (cf. équations 2.24, 2.25 et 2.26).

$$U_{Cor_{P,1}} = Coef_{P,1} \times (P_{std} - P) \times 10^3 \quad (2.24)$$

$$Coef_{P,1} = 7.07e - 02 \times J + 3.82e - 02 \text{ avec } J \in [0, 2; 1] \text{ A.cm}^{-2} \quad (2.25)$$

$$P = \frac{(P_{inR,anode} + P_{inR,cathode})}{2} + P_{atm} \quad (2.26)$$

La seconde méthode développée dans la section 4 à partir des plans de régression sur l'essai de vieillissement sera notée avec l'indice $i=2$ (cf. équations 2.27 et 2.28).

$$U_{Cor_{P,2}} = Coef_{P,2} \times (P_{std} - P_{atm}) \times 10^3 \quad (2.27)$$

$$Coef_{P,2} = (1.23E - 01 \times J + 3.59E - 02) \text{ avec } J \in [0, 2; 0, 6] \text{ A.cm}^{-2} \quad (2.28)$$

Tout d'abord, il est intéressant de noter que les deux méthodes n'ont pas été développées à partir du même paramètre de pression. La méthode 1 se base sur P (cf. équation 2.26) alors que la méthode 2 se base sur P_{atm} . Reprenons la méthode 2 en déterminant cette fois-ci les coefficients à partir de plans de régression identifiés sur les trois dimensions suivantes : la tension, la pression (telle que définie par (2.26)) et le temps. Les nouveaux coefficients sont très proches de ceux déterminés dans la section 4, comme nous pouvons le constater dans le tableau 2.6.

Pour établir une équation en fonction de la densité de courant J , les coefficients sont sélectionnés avec les mêmes critères que précédemment (seulement ceux générés à partir des plans

TABLEAU 2.6 – Comparaison des coefficients $Coef_P$ (en mV.mbara⁻¹) calculés à la densité de courant J correspondante à la période de vieillissement et déterminés suivant la variable P ou P_{atm} par la méthode des plans de régression sur l'essai de vieillissement.

Plan de régression	Densité de courant J [A.cm ⁻²]	$Coef_P(P_{atm})$ [mV.mbara ⁻¹]	$Coef_P(P)$ [mV.mbara ⁻¹]
A	0,2	0,052	0,054
B	0,2	0,061	0,062
C	0,4	0,072	0,079
D	0,4	0,084	0,084
E	0,6	0,110	0,110
F	0,2	0,137	0,138
G	0,2	0,080	0,074
H	0,2	0,073	0,079

B, D et E). Afin de distinguer ce nouveau modèle, nous utiliserons l'indice $i=2^*$. En effectuant une régression linéaire sur ces coefficients en fonction de la densité de courant, nous obtenons l'équation 2.29 utilisable dans 2.30.

$$Coef_{P,2^*} = 1.23E - 01 \times J + 3.59E - 02 \text{ avec } J \in [0, 2; 0, 6] \text{ A.cm}^{-2} \quad (2.29)$$

$$U_{Cor_{P,2^*}} = Coef_{P,2^*} \times (P_{std} - P) \times 10^3 \quad (2.30)$$

La comparaison graphique des coefficients $Coef_{P,1}$ avec $Coef_{P,2^*}$ en fonction de la densité de courant J est proposée sur la figure 2.21. Nous observons une similitude de l'ordonnée à l'origine alors que la comparaison des pentes montre une différence plus importante.

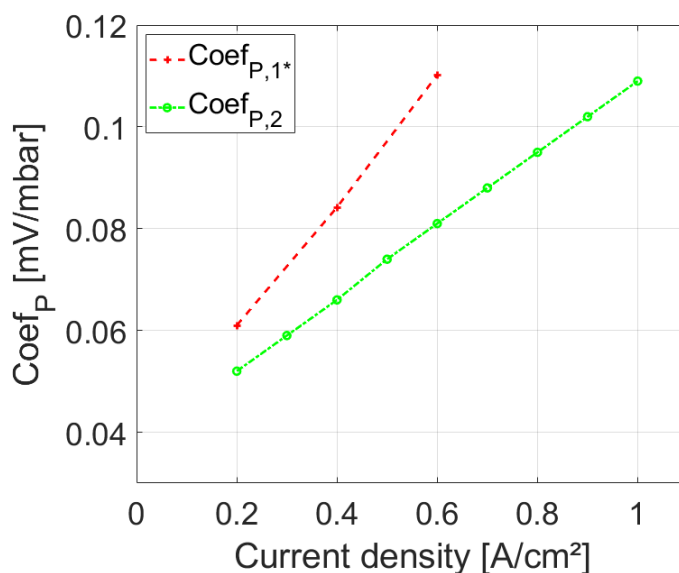


FIGURE 2.21 – Comparaison des coefficients de sensibilité à la pression générés par les deux méthodes sur leur domaine de définition en densité de courant.

Afin de retenir un ordre de grandeur, on peut effectuer une extrapolation des coefficients sur le domaine de densité de courant. Les valeurs seront donc maximales pour une densité de courant $J=1 \text{ A.cm}^{-2}$. Nous effectuons aussi la comparaison à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Prenons un écart de 40 mbar par exemple, nous aurions alors une différence d'environ 2 mV entre les deux méthodes (cf. tableau 2.7). L'impact de cet écart est calculé car il est représentatif du maximum de variation qui a été

observé à la plateforme hydrogène où se trouve les bancs d'essai (pour rappel, dans la ville de Toulouse, France qui est située à 113m au-dessus du niveau de la mer). Une différence pouvant aller jusqu'à 6,5 mV est donc envisageable. Ainsi, dans le cas d'une analyse d'un essai où des conditions similaires peuvent être atteintes, il faudra retenir qu'un écart de 6,5 mV peut être dû à la variation de la pression atmosphérique.

TABLEAU 2.7 – Comparaison des facteurs correctifs de la tension issus des deux méthodes pour les densités de courant 0,2 et 1 A.cm⁻² et calculés pour une différence de 40 mbar. Les valeurs sont arrondies au dixième de mV.

$J[\text{A.cm}^{-2}]$	0.2	1.0
$(P_{std} - P)$ [mbara]	40	
$U_{Cor_{P,1}}$ [mV]	2.0	4.5
$U_{Cor_{P,2*}}$ [mV]	2.5	6.5
Ecart [mV]	0.5	2.0

5.3 Comparaison par application sur l'essai de vieillissement

Nous pouvons donc appliquer les deux équations de réajustement afin de comparer graphiquement leurs effets sur les différentes périodes de l'essai de vieillissement (cf. figure 2.22). Pour cette comparaison, il est choisi d'utiliser les équations 2.24 et 2.25 pour définir $U_{Cor_{P,1}}$ à partir de P et les équations 2.27 et 2.28 pour définir $U_{Cor_{P,2}}$ à partir de P_{atm} . L'écart est particulièrement notable sur la période de vieillissement à 0,2 A.cm⁻², avant l'arrêt de sécurité (cf. figure 2.22g). L'application du facteur correctif $U_{Cor_{P,1}}$ entraîne alors le calcul d'un taux de vieillissement positif alors que l'application de $U_{Cor_{P,2}}$ entraîne le calcul d'un taux de vieillissement négatif sur la période de vieillissement.

Nous pouvons également comparer les effets des facteurs correctifs sur les courbes de polarisation. L'extrapolation du domaine de validité de l'équation 2.28 jusqu'à $J=1$ A.cm⁻² permet l'application du recalage sur les tensions relevées par les courbes de polarisation. Quelle que soit la méthode appliquée, les tensions varient de quelques millivolts (l'écart en pression n'est que de 15 mbar entre les deux courbes), comme nous pouvons le constater avec le tableau 2.8 (par rapport aux tensions du tableau 2.3). Finalement, nous trouvons aussi que l'écart est très faible en calculant à nouveau les taux de vieillissement (ce qui est principalement dû à la durée importante de l'essai de 2753 h sur laquelle sont calculés les taux).

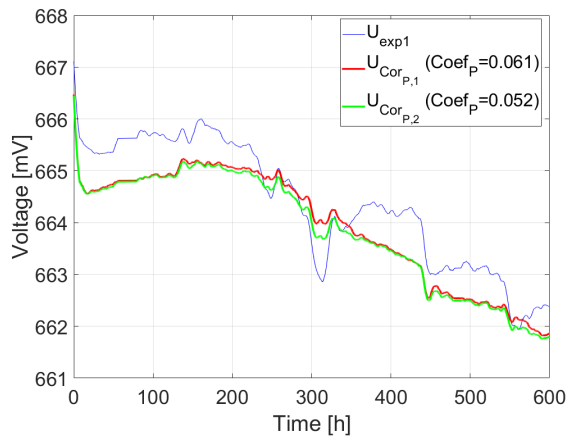
TABLEAU 2.8 – Comparaison des tensions corrigées issues des deux méthodes pour les densités de courant 0,2 et 1 A.cm⁻² des courbes de polarisation et calcul des taux de vieillissement corrigés.

$J [\text{A.cm}^{-2}]$	0.2	1
$U_{Cor,1,init} (P_{std}=1 \text{ barA})$ [mV]	668	424
$U_{Cor,2,init} (P_{std}=1 \text{ barA})$ [mV]	668	424
$U_{Cor,1,final} (P_{std}=1 \text{ barA})$ [mV]	645	345
$U_{Cor,2,final} (P_{std}=1 \text{ barA})$ [mV]	645	344
$\mu_{Cor,1}$ [$\mu\text{V.h}^{-1}$]	-8	-30
$\mu_{Cor,2}$ [$\mu\text{V.h}^{-1}$]	-8	-29

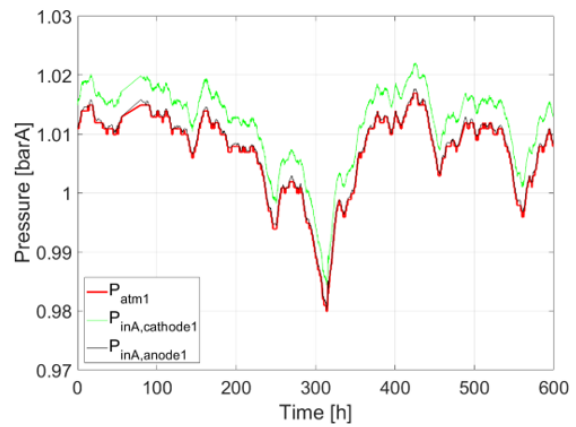
5.4 Perspectives d'utilisation

5.4.1 Réalisation d'un plan d'expériences réduit en début et en fin d'essai

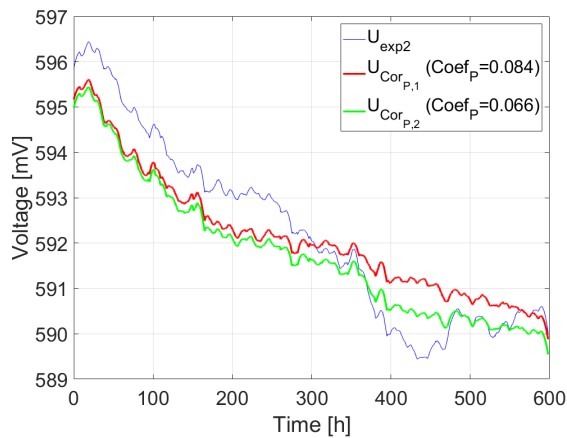
Lors de chaque essai consistant à faire vieillir un AME, une phase initiale et finale de caractérisation est couramment réalisée. Elle peut comporter, par exemple, une courbe de polarisation, des



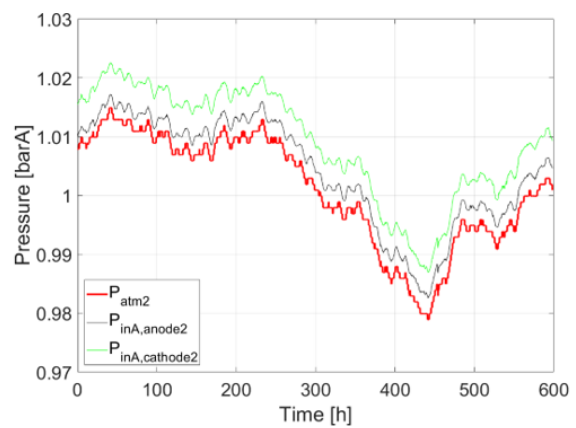
(a) Tensions expérimentale et corrigées lors de la première période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h



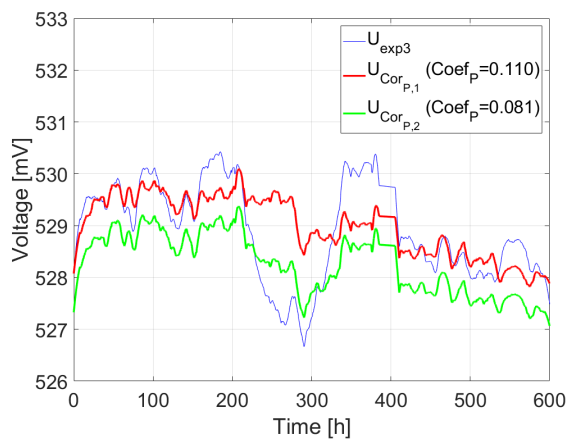
(b) Pressions lors de la première période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h.



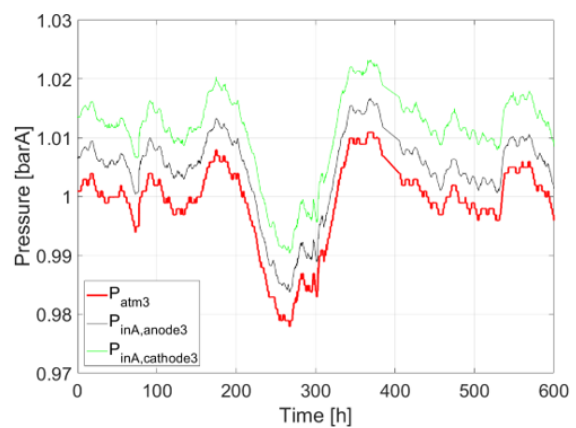
(c) Tensions expérimentale et corrigées lors de la deuxième période de vieillissement à $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h.



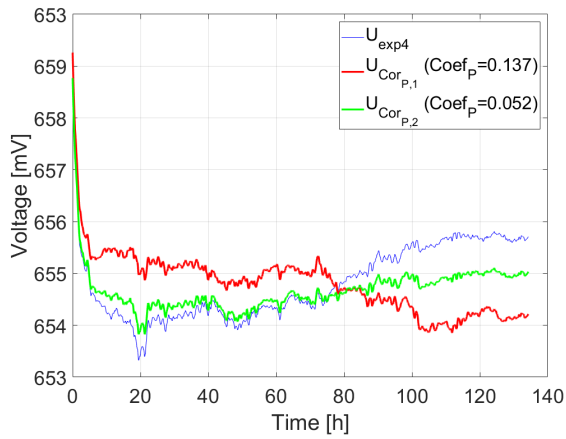
(d) Pressions lors de la deuxième période de vieillissement à $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h.



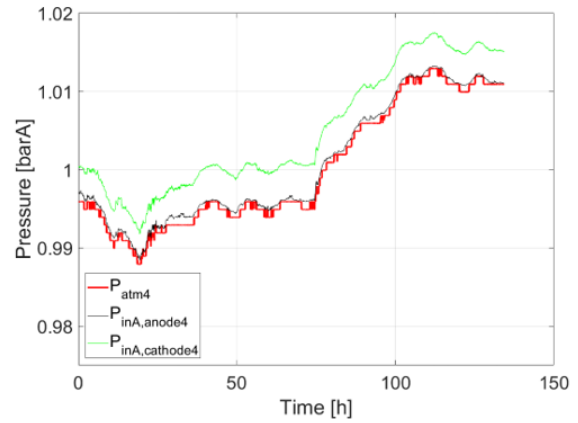
(e) Tensions expérimentale et corrigées lors de la troisième période de vieillissement à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h.



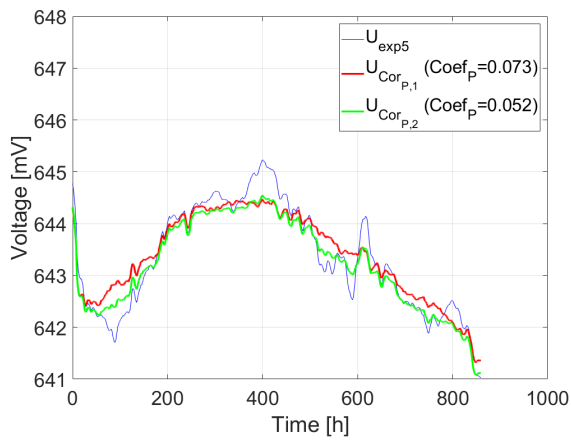
(f) Pressions lors de la troisième période de vieillissement à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h.



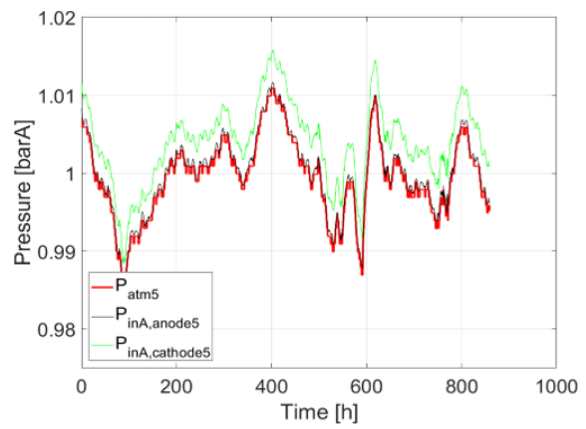
(g) Tensions expérimentale et corrigées lors de la quatrième période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 140 h avant l'arrêt de sécurité.



(h) Pressions lors de la quatrième période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h avant l'arrêt de sécurité.



(i) Tensions expérimentale et corrigées lors de la dernière période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 850 h après l'arrêt de sécurité.



(j) Pressions lors de la dernière période de vieillissement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 600 h après l'arrêt de sécurité.

FIGURE 2.22 – Application des deux méthodes de recalage de la tension sur l'essai de vieillissement présenté dans la section 4.2.

spectroscopies d'impédance électrochimique voire même une voltammétrie cyclique. Dans les cas où il semble nécessaire de devoir définir des coefficients de recalage, la réalisation d'un plan d'expériences ciblé semble pertinente. Celui-ci prendrait comme hypothèse la linéarité des réponses en tension, en fonction de la pression et de la température, sur la plage de courant où la tension varie de façon linéaire (au milieu de la courbe de polarisation). Ces hypothèses, qui nécessitent d'être vérifiées en amont sur le spécimen d'essai, permettent de limiter le nombre de points de performance à réaliser afin de calculer des coefficients de recalage utilisables. Connaissant aussi les dynamiques de stabilisation des différentes régulations de la PàC, des temps de stabilisation adéquats peuvent être définis entre chaque point de performance.

Donc, en considérant l'hypothèse de linéarité, deux points de pression et de température peuvent être choisis autour des conditions standards pour lesquelles le recalage est souhaité. Ces points de performance devront être cohérents avec le domaine fonctionnel dans lequel la PàC va évoluer au cours de l'essai. Par exemple, dans le cadre d'un essai de vieillissement laissé à la pression atmosphérique, il semble opportun d'utiliser deux points de pression comme par exemple 1,05 et 1,10. En effet, sans installation de pompage à vide aux sorties des gaz, il ne sera pas possible d'atteindre des pressions plus basses que la pression atmosphérique au moment de l'essai. Une hypothèse de linéarité sur le domaine fonctionnel en pression est donc nécessaire comme précédemment. Ainsi, nous pouvons par exemple réaliser 8 points de performance, avec les conditions opératoires présentées dans le tableau 2.9.

TABLEAU 2.9 – Les différentes conditions opératoires à explorer pendant le plan d'expériences réduit.

Température [°C]	[160 ; 165]
Pression [bara]	[1,05 ; 1,10]
Densité de courant [$A.cm^{-2}$]	[0,2 ; 0,8]

Il est proposé de réitérer ce plan d'expériences avec les mêmes points, en fin d'essai, afin de quantifier l'impact du vieillissement sur la sensibilité de la tension aux conditions opératoires et ainsi de pouvoir tenir compte de sa variation au cours de l'essai. L'hypothèse qui est alors implicitement émise est que le vieillissement de ces sensibilités aux conditions opératoires s'effectue de manière linéaire.

Si l'objectif est de définir des coefficients utilisables pour un même spécimen d'essai, quels que soient les essais, les boîtiers ou les bancs utilisés, il semble opportun de comparer les différents coefficients générés entre les différents essais. Par ailleurs, cela pourra permettre de comparer l'impact des dégradations spécifiques occasionnées par l'essai sur la sensibilité de la tension aux conditions opératoires.

5.4.2 Lien potentiel avec la méthode des plans de régression

La perspective proposée par le plan d'expériences réduit pourrait probablement être améliorée pour la correction en pression. En effet, grâce à la méthode des plans de régression proposée à la section 4, il est possible d'établir des coefficients intermédiaires de réajustement au cours de l'essai. Ces coefficients pourraient alors être comparés à ceux déterminés au début et à la fin de l'essai avec le plan d'expériences réduit.

Par conséquent, il serait intéressant d'effectuer une calibration entre ces deux méthodes afin de les rendre compatibles. Dans un premier temps, il faudrait utiliser le même paramètre de pression. Et, afin que celui-ci soit utilisable d'un essai à l'autre, quels que soient le banc d'essai et le boîtier de test, il serait pertinent qu'il résulte du calcul d'une moyenne entre la pression d'entrée et celle de sortie de chaque compartiment (anode et cathode).

Une phase de stabilisation à deux courants constants (0,2 et 0,6 $A.cm^{-2}$, par exemple, suivant l'essai) sur laquelle on effectuerait une variation de la pression aux sorties des gaz pourrait être réalisée. Elle pourrait être mise en place juste après le plan d'expériences réduit initial et également avant celui réalisé à la fin de l'essai.

5.4.3 Méthode de recalage ou régulation de pression ?

Maintenant qu'une perspective a été construite à propos d'une méthode de correction de la tension aux conditions opératoires, une question plus pratique se pose : est-ce que les futurs essais ne devraient pas utiliser une régulation de la pression et ainsi éviter d'appliquer une méthode de recalage de la tension ?

Au cours des caractérisations, un opérateur se trouve devant le banc d'essai et peut intervenir en cas de problème d'obstruction (causé par une fuite d'électrolyte par exemple). Pendant l'essai, il suffirait donc de mettre en place une dérivation fluide des canalisations de sortie, en installant par exemple, des vannes manuelles et ainsi laisser à la pression atmosphérique les sorties des gaz.

Une étude plus approfondie sur les fuites d'électrolyte permettrait de définir les cas de risque de fuites. Actuellement, il ne semble pas y avoir de contre-indication pour l'utilisation en mono-cellule, à partir du moment où un étage de condensation est présent, en amont du régulateur de pression.

De plus, un plan d'expériences en pression et en température où les pressions étaient régulées grâce à une pompe à vide, pour atteindre des valeurs sub-atmosphériques, a été réalisé dans le cadre du projet PIPAA. Il a été effectué avec une mono-cellule du même type mais sur un banc d'essai différent, avec plus de fonctionnalités que ceux utilisés dans cette thèse. Les résultats de cet essai ne sont pas valorisés dans cette thèse et sont au moment de l'écriture de ce chapitre en cours d'analyse. Notons qu'il n'y a pas eu de fuites d'électrolyte. Il serait intéressant de calculer et d'analyser les coefficients de réajustement à la pression issus de cet essai et de les comparer à ceux développés dans ce chapitre.

Quoi qu'il en soit, si une régulation des pressions est mise en place pour les futurs essais, la méthodologie de réajustement de la tension sera toujours utile pour compenser des transitoires, comme dans le cas de la température ou pour comparer des résultats entre différents essais qui n'auraient pas été réalisés dans les mêmes conditions ou avec des écarts dans les régulations.

6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, deux méthodes sont proposées pour déterminer des coefficients de réajustement de la tension aux conditions opératoires. La première méthode, basée sur la réalisation d'un plan d'expériences, permet de définir des coefficients de recalage à la température et à la pression, sans prise en compte du vieillissement. En effet, il est possible que la dégradation des composants au cours du temps ait un impact non négligeable sur la sensibilité à ces deux conditions opératoires. Ainsi, les coefficients qui sont donnés ne sont valides que si la sensibilité n'a pas évolué. La deuxième méthode, basée sur un essai de vieillissement à différents courants constants, permet de réajuster la tension en fonction de l'évolution de la pression atmosphérique. Elle met en œuvre l'identification de plan de régression sur des périodes temporelles déterminées. Cette méthode montre que les sensibilités peuvent évoluer au cours d'un même essai et elle permet de les prendre en compte.

Ces deux méthodes sont cohérentes dans leur application car elles permettent de venir décorréler les effets des variations d'une condition opératoire non souhaitées. Leurs application permet alors d'éviter un potentiel biais lors de l'analyse. Comme nous le verrons dans d'autres applications dans les chapitres suivants de cette thèse (particulièrement dans le chapitre 3), il semble nécessaire d'effectuer et de donner une mesure des conditions opératoires non régulées. En effet, plusieurs résultats sont donnés dans la littérature à pression ambiante sans toutefois préciser une valeur. Cela empêche de venir comparer les résultats entre eux et surtout de venir effectuer de la reproductibilité. La difficulté principale pour permettre la comparaison de différents spécimens d'essais entre eux reste d'établir un indicateur qui ne serait pas dépendant des pertes de charges du banc et de la PàC. Finalement, une suite potentielle de ces travaux serait de faire une comparaison avec une étude de sensibilité sur un modèle analytique, comme celui proposé dans la thèse de S. Rigal.

Chapitre 3

Etude des potentielles dégradations lors des courbes de polarisation

Sommaire du chapitre

1	Introduction du chapitre	82
2	Problématique	82
2.1	Historique des travaux internes sur la HT-PEMFC	82
2.2	Premières pistes	82
2.3	Étude bibliographique spécifique	83
3	Expérimentation	83
3.1	Objectifs de la campagne d'essais et matériel	83
3.2	Phase initiale d'essai et caractérisations de référence	84
3.3	Essais de cyclage	84
3.4	A propos des essais réalisés en reproductibilité sur un banc d'essai similaire	86
4	Résultats	87
4.1	Reproductibilité du début d'essai et caractérisations de référence	87
4.2	Évolution des phases de stabilisation	88
4.3	Évolution des $v(i)$	89
5	Modélisation	90
5.1	Application de la méthode de recalage de tension à la pression	90
5.2	Évaluation du CO ₂ émis	91
5.3	Détermination de la tension d'émission du CO ₂ par la modélisation de la canalisation	92
6	Interprétation des résultats et discussion	95
6.1	Comparaison des cycles après le recalage	95
6.2	Proposition d'amélioration de la période de rodage	97
6.3	A propos du dégagement de CO ₂	98
7	Proposition d'une nouvelle courbe de polarisation	98
8	Conclusion du chapitre	101

Figures

3.1	Profil de densité de courant lors du cycle $v(i)_2$ et réponse en tension de la PàC.	85
3.2	Profils de courant utilisés pour les quatre cycles.	86
3.3	Histogrammes représentant le temps passé à différents courants (ou plage de courant) lors de la réalisation du profil de courant d'une seule $v(i)$ de chaque cycle avec sa phase de stabilisation incluse.	86

3.4	Tension de la PàC et pression atmosphérique pendant la période de rodage des quatre AME à 180 deg, à 9 A (soit $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$) et pendant 14 h. L'augmentation de la tension dans les premières heures puis la diminution de la tension dans les dernières heures sont dues à l'augmentation de la température après le démarrage puis au passage à 160 deg après le rodage.	87
3.5	Courbes de polarisation initiales et finales des 4 AME (profil de courant basé sur $v(i)_1$, à 160 deg, en H_2/air aux stœchiométries 1,2/2 et sans régulation de pression). Les pressions atmosphériques sont données dans le tableau 3.2 à titre indicatif.	88
3.6	Voltammétries réalisés avant et après l'essai de cyclage de $v(i)_2$. Les autres voltammétries des autres cycles sont similaires.	89
3.7	Évolution de la tension des phases de stabilisation des quatre cycles. Les $v(i)$ ont été supprimées pour améliorer la lisibilité.	89
3.8	Variation de la pression atmosphérique au cours des différents cycles. Nous observons une évolution similaire de la pression et de la tension, particulièrement visible pour le cycle $v(i)_2$	90
3.9	Les 30 courbes de polarisation réalisées pour chaque cycle (les courbes de polarisation de référence ne sont pas tracées).	90
3.10	Tensions relevées et pics de CO_2 correspondants pour la quinzième $v(i)$ de chaque cycle (issus de l'essai de reproductibilité). Cette $v(i)$ a été choisie car les quantités de CO_2 moyennes, avant et après chaque pics, sont relativement stables.	92
3.11	Algorithme présentant la méthode d'extraction des quantités de CO_2 issues des pics mesurés par le capteur en sortie cathodique de l'essai en reproductibilité.	93
3.12	Évolution des aires des pics de CO_2 pour chaque $v(i)$ de chaque cycle (issue de l'essai de reproductibilité). Les pointillés sont ajoutés pour plus de lisibilité. Le cycle $v(i)_4$ n'a pas généré de pic de CO_2	93
3.13	Masse estimée de carbone corrodé pendant chaque $v(i)$ des cycles $v(i)_1$, $v(i)_2$ et $v(i)_3$ (issue de l'essai en reproductibilité).	94
3.14	Modèle simplifié de la canalisation entre la PàC et le capteur de CO_2 pour la recherche de la tension PàC à partir de laquelle serait émis le CO_2	94
3.15	Algorithme utilisé pour définir les tensions d'émission du CO_2	96
3.16	Tensions d'émission estimée du CO_2 de la PàC.	97
3.17	Évolution temporelle de la R_{HF} lors du cycle $v(i)_1$	97
3.18	Profils de courant utilisés pour les cycles $v(i)_5$ et $v(i)_1$	99
3.19	Courbes de polarisation initiales et finales des AME 5 et 1 (profil de courant basé sur $v(i)_1$, à 160 deg, en H_2/air aux stœchiométries 1,2/2 et sans régulation de pression). Les $v(i)$ sont également proposées réajustées à 1,013 bara.	100
3.20	Les 30 courbes de polarisation réalisées pour le cycle $v(i)_5$ (les courbes de polarisations ne sont pas tracées. Les courbes ne sont pas réajustées par rapport à la pression atmosphérique. La pression atmosphérique varie globalement de manière croissante de 994 à 1002 mbar entre la première et la trentième $v(i)$	100

Tableaux

3.1	Définition des profils de courant et stabilisation réalisés pour les quatre cycles de l'essai.	85
3.2	Relevés des tensions à 1 A.cm^{-2} issues des courbes de polarisation initiale et finale effectuées pour chaque cycle, pressions atmosphériques correspondantes et calcul du taux de vieillissement.	88
3.3	Tensions à 1 A.cm^{-2} issues des courbes de polarisation initiale et finale effectuées pour chaque cycle, corrigées en fonction de la pression moyenne P à $P_{std}=1,013 \text{ bara}$ et comparaison des taux de vieillissement avant et après la correction.	91
3.4	Aire calculée des pics de CO_2 par cycle en additionnant la quantité de chaque pic présenté à la figure 3.12, moyenne et écart-type correspondants (issus du test de reproductibilité).	94

1 Introduction du chapitre

Ce chapitre propose une étude comparative de quatre méthodes de réalisation de courbes de polarisation. A travers une campagne expérimentale de cyclage de profils de courant, les différentes méthodes sont comparées au regard des dégradations potentielles qu'elles peuvent causer sur une mono-cellule HT-PEMFC. Une méthode de recalage de la tension par rapport à la pression est appliquée et les impacts sur les interprétations des résultats sont discutés. Une modélisation simplifiée de l'écoulement entre une PàC et un capteur de CO₂ est aussi proposée afin de déterminer la tension à partir de laquelle seraient émises les premières particules de CO₂. Enfin, des prérogatives pour réaliser une courbe de polarisation sont listées afin de permettre de construire une courbe de polarisation non dégradante.

2 Problématique

2.1 Historique des travaux internes sur la HT-PEMFC

Depuis 2015, plusieurs travaux au laboratoire LAPLACE portent sur l'étude et la modélisation de la HT-PEMFC. Particulièrement, les travaux réalisés dans la thèse de S. Rigal [Rig20b] ont permis de valider l'utilisation d'un modèle semi-empirique pour l'analyse des performances quasi-statiques, en fonction des conditions opératoires (température et stœchiométrie) [Rig19]. Le modèle a été développé à partir d'un plan d'expériences qui a permis de cartographier les domaines de fonctionnement de différentes technologies d'AME commerciaux de HT-PEMFC pour comparer leurs performances. De plus, des essais de vieillissement à différents courants constants d'une durée de 540 h environ ont été réalisés [Rig20a]. Afin d'effectuer le suivi de l'état de santé des AME, plusieurs caractérisations expérimentales ont été réalisées :

- des courbes de polarisation, nommées $v(i)$ (permettant de décrire l'état quasi-statique de la PàC pour lequel les conditions opératoires sont stabilisées et la tension est relevée en fonction de la densité du courant) ;
- des Spectroscopies d'Impédance Electrochimique, nommées SIE (permettant de décrire l'état dynamique résultant de la réponse de la PàC à une sollicitation sinusoïdale de faible amplitude en courant entre 20 kHz et 1 Hz autour d'un point de fonctionnement) ;
- des balayages sinusoïdaux en courant de forte amplitude à basse fréquence (permettant de décrire aussi un état dynamique de la PàC, utilisé principalement pour l'extraction de paramètres dynamiques, cf. thèse PIPAA de Thomas Jarry) ;
- des voltammétries cycliques (permettant de décrire aussi un état dynamique de la PàC en réalisant un balayage potentiostatique en H₂/N₂).

Les taux de vieillissement calculés à partir de la tension PàC sur la durée de l'essai pour les différents AME étaient jusqu'à cinq fois plus importants que ceux des meilleures performances réalisées dans la littérature avec les mêmes conditions (par exemple, 25 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ à 0,2 A.cm⁻² contre 5 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ [Sch08 ; Mod09 ; Oon09 ; Gal13 ; Li16 ; Søn18 ; Bös20]). De plus, des chutes de tension ont été observées suite aux phases de caractérisation, ce qui nous laisse penser que les caractérisations ont un potentiel impact sur l'état de santé de la PàC et donc sur sa dégradation.

2.2 Premières pistes

Dans les travaux de S. Rigal, une première piste de dégradation est proposée et concerne la corrosion du carbone. D'après l'étude bibliographique réalisée dans sa thèse, elle se produirait aux fortes tensions ($> 0,8$ V) en utilisation avec des gaz actifs à 160 °C [Eng16]. Ces fortes tensions sont explorées lors des différentes caractérisations et particulièrement lors de la mesure de la tension à vide (TàV). Un essai complémentaire de vieillissement de 540 h sur un nouvel AME avec des courbes de polarisation tronquées (n'explorant pas les fortes tensions en se limitant à

une densité de courant basse à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$) a alors été réalisé. L'effet observé est particulièrement important aux fortes densités de courant : 30% de dégradation sur la tension de moins, calculée à partir des données issues des courbes de polarisation à $1,1 \text{ A.cm}^{-2}$ (gain d'environ 23 mV).

En complément, un essai de vieillissement avec un nouvel AME dans les mêmes conditions (160°C , H_2/air aux stœchiométries de 1,2/2 et sans régulation de pression) a été réalisé¹. Cet essai a duré 2400 h avec 4 changements de courant (0,2, 0,4, 0,6 et retour à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ toutes les 600 A.cm^{-2}) et sans effectuer de caractérisations de suivi de l'état de santé de la PàC. Seules des caractérisations tronquées en courant à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ ont été réalisées au début et à la fin de l'essai. Des taux de vieillissement proches de ceux de la littérature ont été trouvés aux différents courants testés.

Ainsi, la piste principale envisagée est que les caractérisations ont pu être dégradantes. Dans un premier temps, il a été choisi de vérifier et de quantifier le potentiel caractère dégradant d'une des caractérisations, la courbe de polarisation.

2.3 Étude bibliographique spécifique

Plusieurs méthodes de réalisation d'une courbe de polarisation ont été rencontrées dans la littérature. Deux projets financés dans le cadre du Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU) (cf. chapitre 1, tableau 1.1) et nommés CISTEM² et DEMMEA³ se sont intéressés spécifiquement à la technologie HT-PEMFC et plus particulièrement à la mise en place de procédures de réalisation de caractérisation standardisées. La procédure concernant la courbe de polarisation est inspirée d'une ancienne version de la norme AFNOR 62282-7-1 tout en étant repensée pour la HT-PEMFC. Celle-ci a été reprise dans le chapitre concernant la caractérisation dans le livre de référence sur la HT-PEMFC (2016) de l'éditeur Springer [Li16].

Ces études proposent des méthodes à appliquer pour avoir une caractérisation quasi-statique standard. A l'instar des premières observations réalisées dans ce chapitre, différents phénomènes propres à la HT-PEMFC (voir spécifiques à la technologie d'AME) doivent aussi être pris en compte lors du choix d'une méthode de courbe de polarisation. Elle doit par exemple être le moins intrusive possible au regard de la stabilité de la PàC. Pour cela, elle doit donc être le moins dégradant possible pour la PàC. La connaissance des mécanismes de dégradations qu'elle pourrait solliciter peut alors permettre de valider un mode opératoire pour les minimiser. Notons par exemple qu'en technologie PAFC, la courbe de polarisation n'est pas effectuée sur toute la plage de courant pour ne pas solliciter la dégradation liée à la corrosion du carbone [Lim09; Eng16]. Dans ce cas-ci, le fait de tronquer la courbe de polarisation se justifie car il est difficile de définir une méthode rigoureuse afin de mesurer la TàV. En effet, cette tension n'est pas stable mais croissante [Qi06]. Au vu des expérimentations précédemment présentées, il semble que ces dernières remarques peuvent s'appliquer pour la HT-PEMFC. Cela constitue donc une véritable invitation à investiguer spécifiquement les courbes de polarisation dans le cadre de ce projet.

3 Expérimentation

3.1 Objectifs de la campagne d'essais et matériel

Afin d'étudier le potentiel caractère dégradant de la courbe de polarisation ($v(i)$), une campagne d'essais de cyclage de profils de courant⁴ est proposée. Les objectifs sont de définir un cadre pour s'assurer que la comparaison des différentes méthodologies soit le plus reproductible

1. L'essai de vieillissement de 0,2 h est présenté à la section 4 du chapitre 2

2. "Construction of Improved HT-PEM MEAs and Stacks for Long Term Stable Modular CHP Units" (01/06/2013 au 31/05/2016).

3. "Understanding the Degradation Mechanisms of Membrane-Electrode-Assembly for High Temperature PEMFCs and Optimization of the Individual Components" (01/01/2010 au 31/12/2012).

4. Un profil de courant est une évolution temporelle du courant ; dans le cas présent, cette évolution est construite pour réaliser une $v(i)$.

possible, de comparer différentes $v(i)$ et de dégager une méthode de réalisation d'une $v(i)$ non dégradante.

Des AME Advent^{PBI} (fabriqués par la société Advent sous licence BASF Celtec[®]-P 1100W) avec une SEA de 45,2 cm² sont utilisés pour réaliser ces essais. Ils sont installés dans un boîtier mono-cellule fabriqué par BASF. Ce boîtier comporte des plaques d'écoulement des gaz en graphite, des plaques collectrices de courant en cuivre et des plaques terminales de serrage comportant la distribution et l'extraction des gaz de la PàC. Le boîtier est installé dans le banc d'essai H3 (en configuration 2, cf. chapitre 1, section 5). La particularité de ce banc est que les canalisations aux sorties des gaz de la PàC sont plongées dans un volume d'eau pour permettre la dilution et la récupération d'électrolyte en cas de fuite ou d'évaporation. Les sorties des gaz sont donc à la pression atmosphérique (pas de régulation de pression). En effet, il y a peu de pertes de charge car le flexible est seulement légèrement plongé dans le volume d'eau.

De plus, les essais sont réalisés en parallèle sur un banc d'essai similaire (banc H2 en configuration 2, cf. chapitre 1, section 5) afin de vérifier la reproductibilité. L'ensemble des références des AME, des boîtiers et des banc d'essai utilisés se trouve au tableau 1.2 du chapitre 1. Sur l'ensemble des huit AME utilisés pour cette campagne, seules deux provenaient d'un lot de fabrication différent.

3.2 Phase initiale d'essai et caractérisations de référence

Pour cette campagne, un soin particulier a été apporté pour l'élaboration des modes opératoires relatifs à la phase initiale de l'essai. L'objectif est de limiter les dégradations que cette phase peut potentiellement occasionner sur la PàC. La phase initiale d'essai se décompose en différentes parties :

- le montage de l'AME dans le boîtier ;
- l'opérationnalisation du boîtier dans le banc ;
- la montée en température suivie du démarrage de la PàC (par la mise en gaz actifs et la régulation du courant) ;
- la période de rodage (fonctionnement spécifique en début de vie pour améliorer reproductibilité et performances) ;
- la phase de caractérisation initiale.

Les principales améliorations des modes opératoires par rapport à ceux utilisés dans la campagne de S. Rigal ont consisté à :

- limiter la génération de hauts potentiels locaux (à la cathode) et donc de haute tension PàC ($>0,8$ V) lors des changements de gaz (survenant par exemple lors des démarrages ou des voltammétries) en veillant à utiliser une résistance de décharge connectée aux deux électrodes lors des phases transitoires où la PàC n'est pas régulée en courant ;
- effectuer la mise en gaz actifs à 120 °C de façon à limiter les dégradations liées aux réactions secondaires, catalysées par une plus forte température ;
- utiliser le mode opératoire de rodage proposé spécifiquement par le fabricant de l'AME (14 h à 0,2 A.cm⁻² et 180 °C).

Suite au rodage de la PàC, l'air est coupé puis remplacé par de l' N_2 à la cathode afin de réaliser une voltammétrie cyclique (en H_2/N_2 au débit minimum de 0,0076/0,0303 NL.min⁻¹, de 30 mV à 800 mV et à une vitesse de 40 mV.s⁻¹). Elle est suivie d'une courbe de polarisation de référence initiale (identique pour chaque cycle). La phase de caractérisation comprenant la voltammétrie cyclique et la $v(i)$ est réitérée en fin d'essai afin d'effectuer des comparaisons.

3.3 Essais de cyclage

Quatre AME ont permis de tester chacun un profil de courant différent permettant de tracer une $v(i)$ en cyclage, c'est-à-dire répétée 30 fois de suite avec un certain temps de stabilisation à

courant constant entre chacune, pendant 70 h au total (cf tableau 3.1). Ce temps de stabilisation est différent pour chaque AME afin de maintenir l'essai sur cinq jours (soit environ 100 h) en considérant les phases initiale et finale (caractérisation, arrêt du banc et démontage de la PàC) de l'essai.

Le nombre de profils de courant répété a été choisi en prenant en compte que pour un essai de vieillissement de 3000 h, avec un suivi de l'état de santé de l'AME toutes les 100 h, il faudrait réaliser 30 $v(i)$. Ainsi, il semble intéressant de connaître l'impact de ces $v(i)$ sur l'essai de vieillissement. Chaque profil de courant démarre de son courant de départ vers son courant final en effectuant plusieurs rampes pour atteindre les paliers où une stabilisation et un relevé de la tension sont effectués. Ces rampes sont déterminées et réalisées afin de maintenir une stabilisation des conditions opératoires. Afin de mieux visualiser le déroulement de l'ensemble d'un essai, la figure 3.1 présente le cycle $v(i)_2$. Le profil de courant pour une $v(i)$ de ce cycle est présenté à la figure 3.2.

TABLEAU 3.1 – Définition des profils de courant et stabilisation réalisés pour les quatre cycles de l'essai.

Cycle	Profil de courant et durée de la $v(i)$	Densité de courant et durée de la stabilisation
$v(i)_1$	0,004 to 1 A.cm ⁻² (40 min)	0,2 A.cm ⁻² (95 min)
$v(i)_2$	0,004 to 1 A.cm ⁻² (40 min)	0,6 A.cm ⁻² (95 min)
$v(i)_3$	1,1 to 0 A.cm ⁻² (82 min)	0,2 A.cm ⁻² (53 min)
$v(i)_4$	1,1 to 0,2 A.cm ⁻² (58 min)	0,2 A.cm ⁻² (87 min)

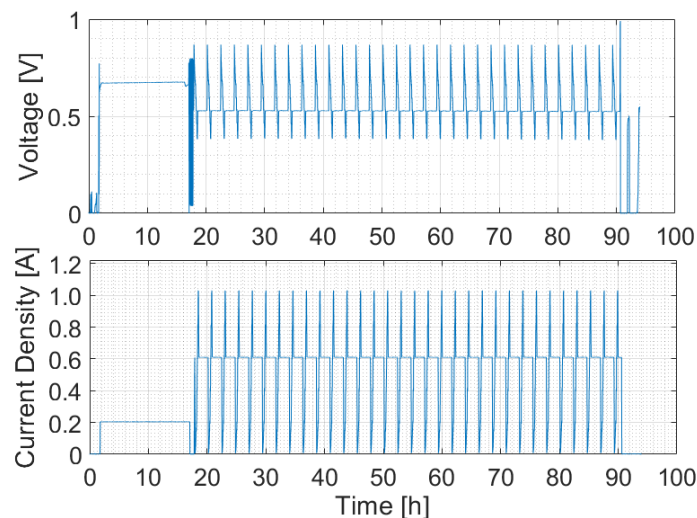


FIGURE 3.1 – Profil de densité de courant lors du cycle $v(i)_2$ et réponse en tension de la PàC.

Les différents cycles $v(i)_j$ (réalisés chacun par l'AME j) se distinguent par différentes caractéristiques :

- le sens du profil de courant imposé (les AME 1 et 2 succèdent les paliers de courant de façon croissante et inversement pour les AME 3 et 4) ;
- le passage ou non à 0 A.cm⁻² (seul l'AME 3 effectue un relevé de la TàV) ;
- le passage aux basses densités de courant (l'AME 4 est tronqué en courant et n'effectue pas de mesure de tension en-dessous de 0,2 A.cm⁻²) ;
- le passage à une densité de courant de 1,1 A.cm⁻² (réalisé par les AME 3 et 4 et qui permet la stabilisation suite à la rampe de courant effectuée entre le point de stabilisation et le point de départ de la $v(i)$) ;

- le courant de stabilisation (l'AME 2 a exactement le même profil que l'AME 1 mais effectuée sa période de stabilisation à $0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

De plus, notons que c'est le profil testé sur l'AME 1 qui sert de méthode pour le tracé des courbes de polarisation de référence initiale et finale. La figure 3.3 propose une visualisation des temps passés à chaque courant pour chacun des profils.

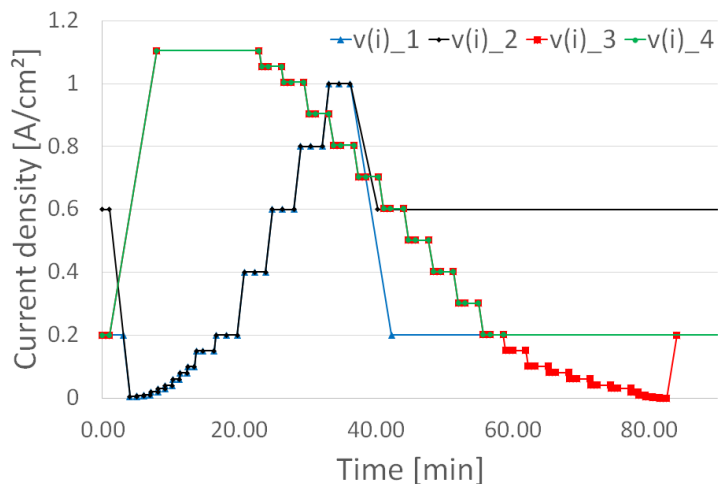


FIGURE 3.2 – Profils de courant utilisés pour les quatre cycles.

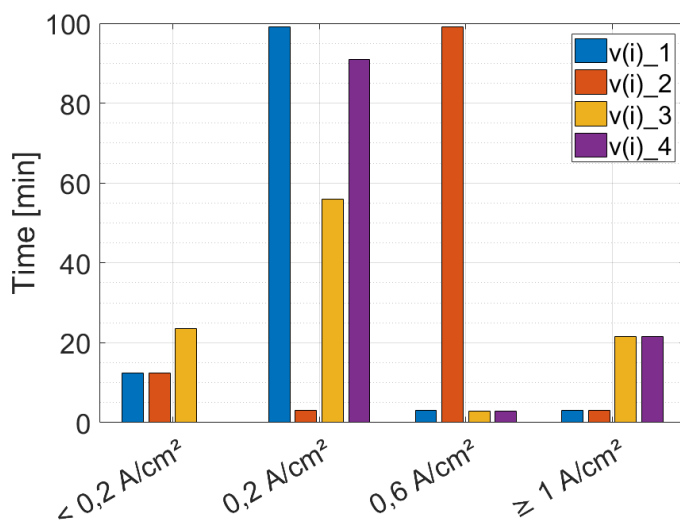


FIGURE 3.3 – Histogrammes représentant le temps passé à différents courants (ou plage de courant) lors de la réalisation du profil de courant d'une seule $v(i)$ de chaque cycle avec sa phase de stabilisation incluse.

3.4 A propos des essais réalisés en reproductibilité sur un banc d'essai similaire

Comme nous l'avons signalé précédemment, cet essai a aussi été réalisé en reproductibilité sur un autre banc d'essai (banc H2). Les sorties des gaz des deux bancs (H3 et H2) étant laissées à la pression atmosphérique, afin de pouvoir comparer des résultats à la même pression, les essais ont été réalisés simultanément sur les deux bancs.

La particularité du banc H2 est qu'il comporte un capteur de CO_2 en sortie de gaz cathodique. Afin de protéger ce capteur de l'humidité, un étage de condensation par échangeur thermique à

plaques (fonctionnant en eau à 5 °C en circuit fermé) et un étage de séparation de phase (pour purger le liquide condensé) sont mis en place (aux deux sorties de gaz). Ainsi, ces deux étages génèrent donc plus de pertes de charge aux sorties des gaz comparées à celles sur le banc H3, ce qui peut expliquer des pressions plus importantes dans les compartiments de gaz.

Malheureusement, les résultats sur les tensions ne sont pas complétement exploitables suite à des soucis de régulation liés à la charge active. En effet, certains cycles ont subi des instabilités de courant qui ont eu un impact sur les résultats. D'autres cycles ont même dû être arrêtés avant la fin de l'essai et n'ont pas pu réaliser la caractérisation finale. Les résultats proposés par ces essais montrent tout de même une similarité dans l'évolution des tensions au cours des cycles si nous comparons les quinze premières $v(i)$ réalisées. De plus, il n'a pas été possible d'extraire les R_{HF} suite à des soucis d'instabilité de courant lors des SIE particulièrement aux hautes fréquences. Ainsi, seuls les résultats concernant le capteur de CO₂ sont exploités dans ce chapitre.

4 Résultats

4.1 Reproductibilité du début d'essai et caractérisations de référence

Sur la figure 3.4, nous pouvons observer l'augmentation de la tension lors de la période de rodage. Cette augmentation est similaire pour les quatre différents AME testés sur le banc H3 (et aussi pour les quatre AME en reproductibilité sur le banc H2). La pression atmosphérique est donnée à titre indicatif. Notons que celle-ci a un impact sur la tension par son effet direct sur les pressions partielles des gaz autour des électrodes. Cet effet sera analysé dans la section 5, après avoir exposés l'ensemble des résultats. Cela permettra de mettre en évidence l'impact de l'application de la méthode développée dans le chapitre 2, avant d'effectuer les analyses.

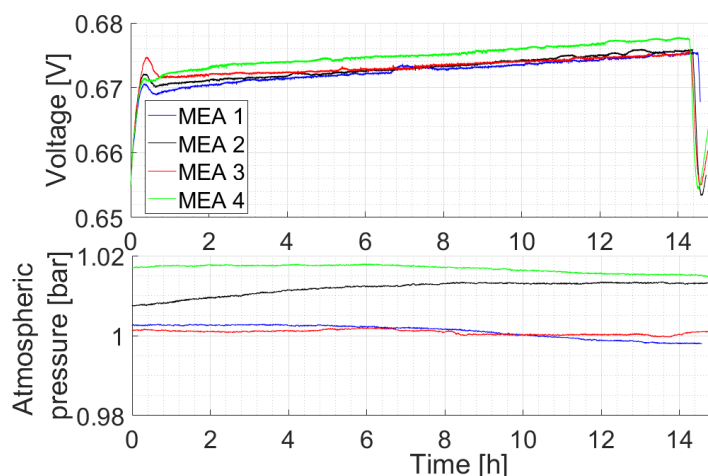


FIGURE 3.4 – Tension de la PàC et pression atmosphérique pendant la période de rodage des quatre AME à 180 °C, à 9 A (soit 0,2 A.cm⁻²) et pendant 14 h. L'augmentation de la tension dans les premières heures puis la diminution de la tension dans les dernières heures sont dues à l'augmentation de la température après le démarrage puis au passage à 160 °C après le rodage.

La figure 3.5 permet de constater que la mise en place de nouveaux modes opératoires de début d'essai a permis d'avoir une bonne reproductibilité entre chaque AME testé, en se basant sur la $v(i)$ de référence initiale. En effet, l'écart maximal à la moyenne se situe aux forts courants et est de 7 mV, soit de 1,86% rapporté à la tension moyenne (avec un écart-type de 5,5 mV). Nous pouvons noter que c'est l'AME 4, qui n'est pas issu du même lot de fabrication, qui creuse cet écart (1 mV d'écart maximal à la moyenne sans celui-ci).

Nous observons un peu plus de dispersion pour les courbes de polarisation de référence de fin d'essai. Les relevés des tensions à 1 A.cm⁻² et des pressions atmosphériques correspondantes sont

réalisés dans le tableau 3.2, ainsi que le calcul des taux de vieillissement selon l'équation (3.1). Les résultats seront analysés dans la suite. De plus, l'analyse comparative des voltammétries réalisées en début et en fin d'essai montre que les profils de tension relevés n'ont pas évolué entre le début et la fin d'essai. Seule une petite différence aux tensions comprises entre 0,1 et 0,2 V est perceptible. Elle est généralement attribuée à la désorption des ions dihydrogénophosphate de la surface des particules du catalyseur (cf. figure 3.6).

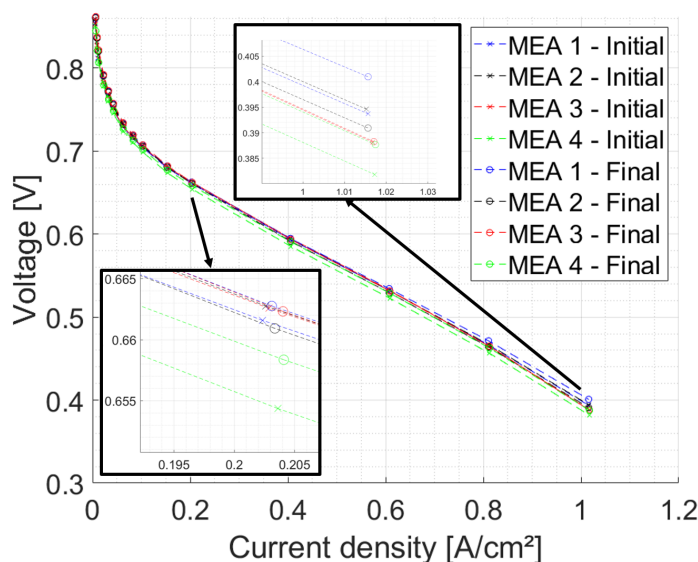


FIGURE 3.5 – Courbes de polarisation initiales et finales des 4 AME (profil de courant basé sur $v(i)_1$, à 160 °C, en H_2 /air aux stœchiométries 1,2/2 et sans régulation de pression). Les pressions atmosphériques sont données dans le tableau 3.2 à titre indicatif.

$$\mu(J) = \frac{U_{final}(J) - U_{init}(J)}{\Delta t} \quad (3.1)$$

TABLEAU 3.2 – Relevés des tensions à 1 A.cm⁻² issues des courbes de polarisation initiale et finale effectuées pour chaque cycle, pressions atmosphériques correspondantes et calcul du taux de vieillissement.

	$v(i)_1$	$v(i)_2$	$v(i)_3$	$v(i)_4$
U_{init} (1 A.cm ⁻²) [mV]	393	394	388	381
$P_{atm,init}$ [barA]	0,998	1,012	1,001	1,014
U_{final} (1 A.cm ⁻²) [mV]	401	390	388	387
$P_{atm,final}$ [barA]	1,007	0,982	1,010	1,002
μ (1 A.cm ⁻²) [μ V.h ⁻¹]	114	-57	0	85

4.2 Évolution des phases de stabilisation

L'analyse des phases de stabilisation (voir figure 3.7) montre des changements similaires des tensions relatives pour les cycles $v(i)_1$ et $v(i)_3$. Le cycle $v(i)_4$ a une tension qui diminue légèrement avant de se stabiliser. Enfin, le cycle $v(i)_2$ a une tension relative décroissante. Notons que les tensions ont été rapportées à la tension mesurée à la fin de la première phase de stabilisation, juste après la courbe de polarisation initiale de référence. En effet, puisque le cycle $v(i)_2$ effectue sa stabilisation à une densité de courant plus élevée (0,6 A.cm⁻²), le calcul des tensions relatives permet de comparer l'évolution des quatre cycles au cours du temps. Les tensions des cycles $v(i)_1$ et $v(i)_3$ ont augmenté puis légèrement diminué, la tension du cycle $v(i)_4$ a légèrement diminué et le cycle $v(i)_2$ a perdu de la tension. La figure 3.8 montre l'évolution de la

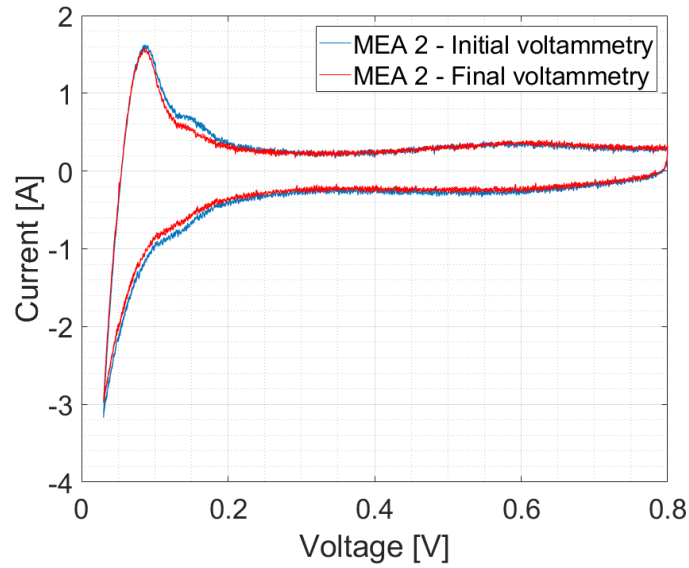


FIGURE 3.6 – Voltammétries réalisés avant et après l'essai de cyclage de $v(i)_2$. Les autres voltammétries des autres cycles sont similaires.

pression atmosphérique au cours du temps. Il est intéressant de noter que l'évolution des tensions relatives, semble similaire à celle des pressions atmosphériques.

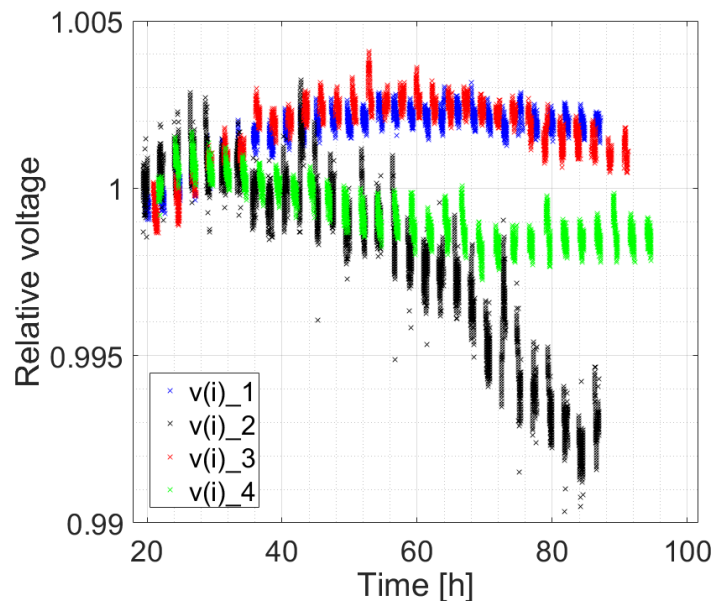


FIGURE 3.7 – Évolution de la tension des phases de stabilisation des quatre cycles. Les $v(i)$ ont été supprimées pour améliorer la lisibilité.

4.3 Évolution des $v(i)$

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 3.9 qui présente les 30 $v(i)$ de chaque cycle, les écarts (appréciables à l'échelle du graphique près) sont très faibles entre les différents ensembles de courbes. Il est intéressant de noter que les tensions des cycles $v(i)_1$ et $v(i)_2$ (ceux avec une évolution croissante des paliers de mesure) semblent un peu plus élevées aux forts courants et que celles issues de $v(i)_3$ et $v(i)_4$ qui sont plus importantes aux faibles courants. Cela laisse

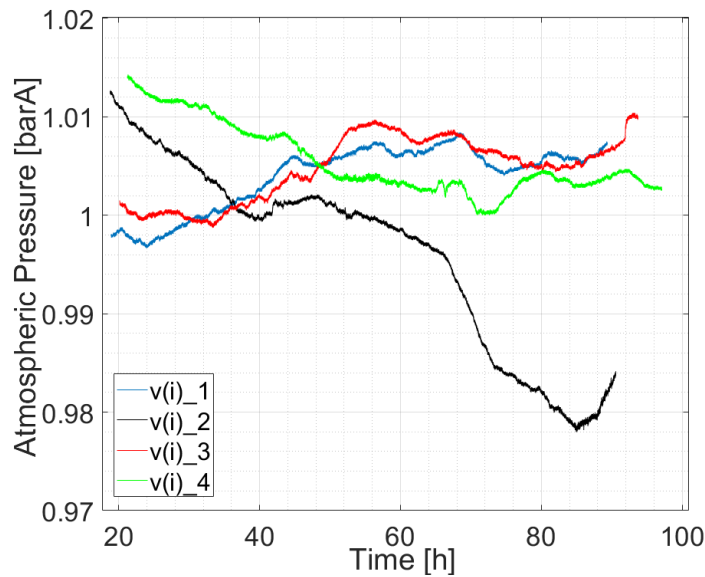


FIGURE 3.8 – Variation de la pression atmosphérique au cours des différents cycles. Nous observons une évolution similaire de la pression et de la tension, particulièrement visible pour le cycle $v(i)_2$.

présager d'une légère hystérésis qui serait démontrable en traçant une courbe de polarisation complète avec un aller et un retour en courant.

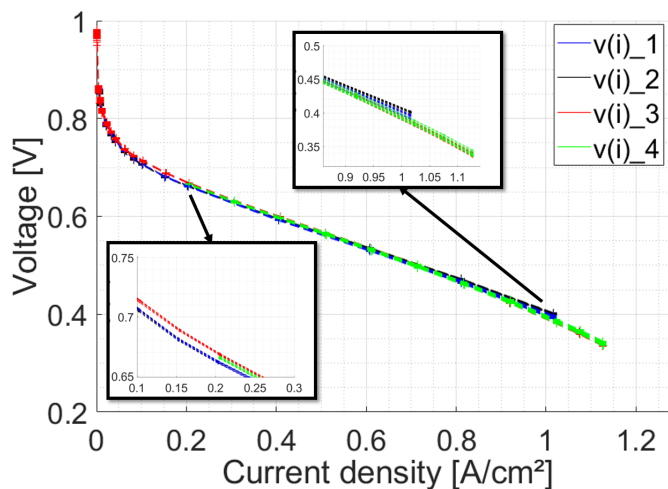


FIGURE 3.9 – Les 30 courbes de polarisation réalisées pour chaque cycle (les courbes de polarisation de référence ne sont pas tracées).

5 Modélisation

5.1 Application de la méthode de recalage de tension à la pression

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la pression en sortie de gaz n'a pas été régulée lors de ces essais. En effet, en prévention des fuites d'électrolyte et afin de ne pas risquer une détérioration du matériel en sortie de gaz (en cas de condensation d'acide phosphorique par exemple dans les orifices plus étroit particulièrement à l'anode). Cela implique que la tension est influencée par la variation de la pression atmosphérique. En effet, si cette pression augmente, celle dans le boîtier va augmenter aussi, ce qui aura un effet sur les pressions partielles des gaz

autour des électrodes et donc sur la tension. Cela aura également pour effet de limiter les pertes par diffusion.

Afin de permettre une comparaison des tensions des différentes courbes de polarisation générées, la méthodologie de recalage de la tension présentée au chapitre 2 est appliquée. Cette méthodologie a été développée pour le même type d'AME dans un boîtier similaire et sur le banc H3. Elle a consisté à réaliser un plan d'expériences sur les paramètres pression et température (sur une plage de courant tronquée entre 0,2 et 1 A.cm⁻²) afin de déterminer un modèle empirique permettant de modéliser la sensibilité de la tension à ces paramètres (l'ensemble de l'étude se trouve au deuxième chapitre). Les équations de correction utilisées sont rappelées en 3.2, 3.3 et 3.4.

$$U_{Cor} = U_{exp} + U_{Cor_P} \quad (3.2)$$

$$U_{Cor_P} = (7.07e - 02 \times J + 3.82e - 02) \times (P_{std} - P) \times 10^3 \quad (3.3)$$

$$P = \frac{P_{inR,anode} + P_{inR,cathode}}{2} + P_{atm} \quad (3.4)$$

L'utilisation de cette méthode conduit à des changements dans l'interprétation des résultats (cf. tableau 3.3)⁵. La pression standard choisie pour le réajustement est $P_{std}=1,013$ bara. On observe donc particulièrement un impact sur les tensions initiales de $v(i)_2$ et de $v(i)_4$. En effet, si nous comparons les tensions corrigées des courbes de polarisation initiales et finales, nous observons que la dernière $v(i)$ de l'AME 2 a été relevée à une pression atmosphérique plus basse que les autres. Cela se répercute alors sur la pression moyenne P , grandeur sur laquelle se base la méthode de recalage qui a été appliquée.

TABLEAU 3.3 – Tensions à 1 A.cm⁻² issues des courbes de polarisation initiale et finale effectuées pour chaque cycle, corrigées en fonction de la pression moyenne P à $P_{std}=1,013$ bara et comparaison des taux de vieillissement avant et après la correction.

	$v(i)_1$	$v(i)_2$	$v(i)_3$	$v(i)_4$
$U_{Cor,init}$ (1 A.cm ⁻²) [mV]	392	391	387	378
P_{init} [barA]	1,011	1,030	1,011	1,027
$U_{Cor,final}$ (1 A.cm ⁻²) [mV]	399	390	385	385
P_{final} [barA]	1,019	1,002	1,025	1,019
μ (1 A.cm ⁻²) [μ V.h ⁻¹]	114	-57	0	85
μ_{Cor} (1 A.cm ⁻²) [μ V.h ⁻¹]	100	-14	-28	100

5.2 Évaluation du CO₂ émis

Sur les tests réalisés en reproductibilité, des pics de CO₂ sont observés lors des cycles $v(i)_1$, $v(i)_2$ et $v(i)_3$. Seul le cycle $v(i)_4$ n'a pas généré de pics de CO₂. La figure 3.10 montre les pics de CO₂ lors de la réalisation de la quinzième $v(i)$ des quatre cycles. Afin de calculer les quantités de CO₂ émises pour chaque cycle, il est nécessaire de définir à quel moment le capteur commence à recevoir les premières particules de CO₂ générée de la PàC (début du pic) et le moment où elle n'en émet plus (fin du pic). En effet, l'air du banc d'essai provient d'un compresseur utilisé pour l'ensemble de la plateforme d'essai. Celui-ci fonctionne avec un réservoir tampon où les composants de l'air peuvent se retrouver stratifiés suivant leur densité relative. Lorsque l'air de ce réservoir

5. Le lecteur intéressé pourra aussi se reporter au chapitre 2 où la méthode est appliquée pour la température à la section 3.4. Notons qu'elle n'est pas appliquée sur les courbes de polarisation de référence car elles sont réalisées avec le même mode opératoire et nous constatons qu'elles ont le même profil de température. Le réajustement est appliquée sur la tension après deux rampes de courants différentes qui sont en fait issues de l'essai de cyclage : U_{exp3} représente la tension après une $v(i)$ du cycle $v(i)_1$ et U_{exp4} après une $v(i)$ du cycle $v(i)_3$. Nous avons choisi de ne pas développer cette application dans ce chapitre car elle n'apporte pas de nouvelles informations pour l'interprétation des résultats.

tampon est renouvelé, les niveaux de CO₂ peuvent varier. Ceci explique les différences de niveau en régime permanent que nous pouvons observer entre les essais. Cela a également généré des variations au cours d'un même cycle (non visible sur la figure 3.10). Pour en tenir compte, il aurait été nécessaire d'utiliser un capteur à l'entrée du gaz afin de soustraire les deux quantités en amont et en aval de la PàC pour en déduire directement celle émise par la PàC. Cette configuration a été mise en place dans la thèse de M. Durand [Dur22]. Cela a permis d'identifier les variations de CO₂ dans l'air en entrée de la PàC et de mettre en évidence des pics liés à la circulation des véhicules autour de la plateforme d'essai. Une autre possibilité pour limiter ces phénomènes consisterait à filtrer le CO₂ en sortie de compresseur.

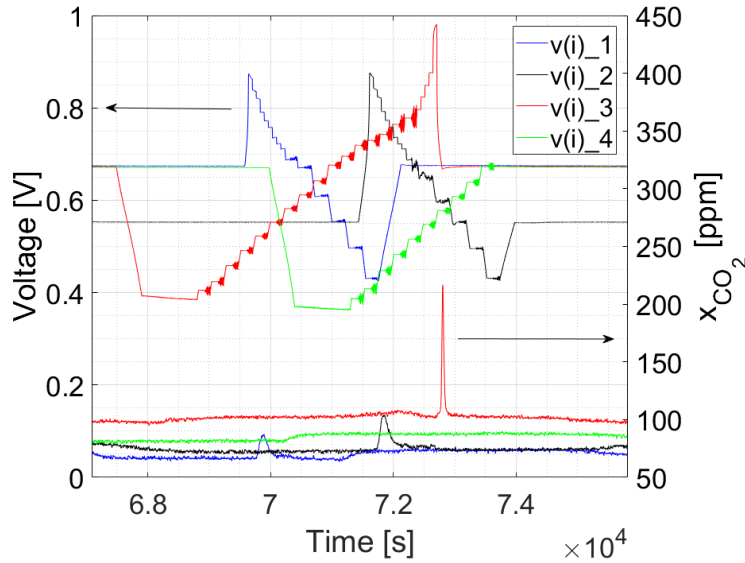


FIGURE 3.10 – Tensions relevées et pics de CO₂ correspondants pour la quinzième $v(i)$ de chaque cycle (issus de l'essai de reproductibilité). Cette $v(i)$ a été choisie car les quantités de CO₂ moyennes, avant et après chaque pics, sont relativement stables.

Par conséquent, la méthode utilisée ici consiste à calculer la dérivée temporelle de la quantité de CO₂ et à déterminer le moment où elle augmente selon l'algorithme présenté à la figure 3.11. Le calcul des aires des pics de CO₂ au cours des cycles est proposé à la figure 3.12. En raison du problème technique déjà abordé dans la section 3, tous les cycles n'ont pas été réalisés sur ce banc d'essai. Par conséquent, les quantités de CO₂ émises sont liées au nombre de $v(i)$ effectuées dans le cycle. La moyenne des aires est réalisée pour chaque cycle dans le tableau 3.4. Notons que le 26^{ième} pic du cycle $v(i)_1$ n'est pas considéré dans les calculs. En effectuant l'hypothèse des gaz parfaits, l'équation 3.5 permet d'estimer m_{cc,CO_2} , la masse de carbone corrodé rapportée à la surface de l'électrode A_{ea} (45 cm²). Elle dépend de la masse molaire du carbone M_C , de la température standard T_{STP} et de la pression P_{STP} , de la constante universelle des gaz R et du débit volumétrique du gaz Q (on suppose qu'il est identique au Q_{AIR} régulé par le régulateur de débit massique) [Eng16].

$$m_{cc,CO_2} = \frac{M_C}{A_{ea}} \times \frac{P_{STP}}{R \times T_{STP}} \times \int_{t_0}^{t_f} Q(t) \times x_{CO_2}(t) dt \quad (3.5)$$

5.3 Détermination de la tension d'émission du CO₂ par la modélisation de la canalisation

Connaissant l'instant où débute la réception du CO₂ par le capteur, la question se posait de savoir à quel moment la PàC l'avait réellement émis. Il semblait donc intéressant d'établir

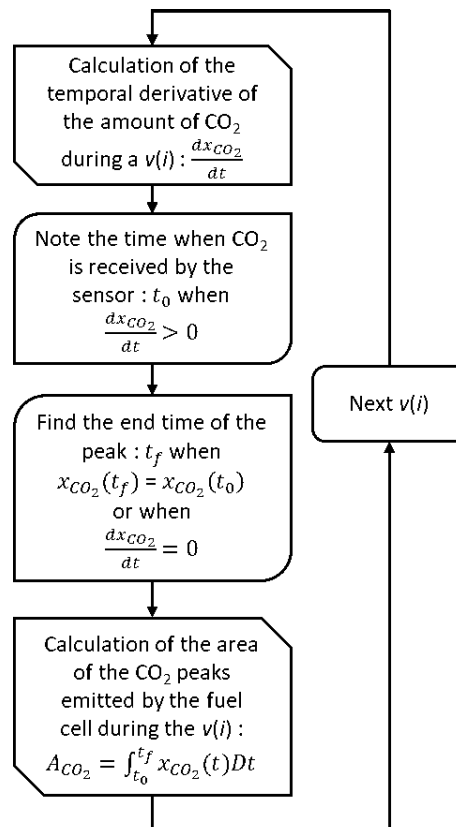


FIGURE 3.11 – Algorithme présentant la méthode d'extraction des quantités de CO₂ issues des pics mesurés par le capteur en sortie cathodique de l'essai en reproductibilité.

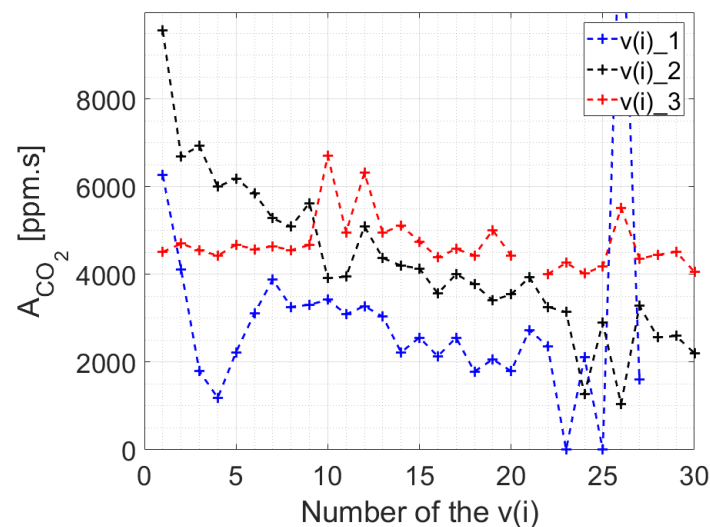


FIGURE 3.12 – Évolution des aires des pics de CO₂ pour chaque $v(i)$ de chaque cycle (issue de l'essai de reproductibilité). Les pointillés sont ajoutés pour plus de lisibilité. Le cycle $v(i)_4$ n'a pas généré de pic de CO₂.

un modèle de l'écoulement afin de déterminer si une tension d'émission au niveau de la PàC pouvait être définie, à partir des pics de chaque cycle. Le modèle de canalisation proposé (cf. figure 3.14) est simplifié afin de ne constituer qu'un seul volume malgré les différents équipements et dimensions de canalisation qui se trouvent entre la pile à combustible et le capteur de CO₂.

3. Etude des potentielles dégradations lors des courbes de polarisation

TABLEAU 3.4 – Aire calculée des pics de CO₂ par cycle en additionnant la quantité de chaque pic présenté à la figure 3.12, moyenne et écart-type correspondants (issus du test de reproductibilité).

	$v(i)_1$	$v(i)_2$	$v(i)_3$	$v(i)_4$
Addition des aires des pics de CO ₂ [ppm.s]	78997	127334	136299	n/a
Nombre de pics de CO ₂ considérés	27	30	29	n/a
Moyenne [ppm.s]	2925	4244	4699	n/a
Ecart-type [ppm.s]	2381	1774	602	n/a
Estimation de la partie de la CD corrodée par $v(i)$ [%]	0,0003	0,0005	0,002	n/a

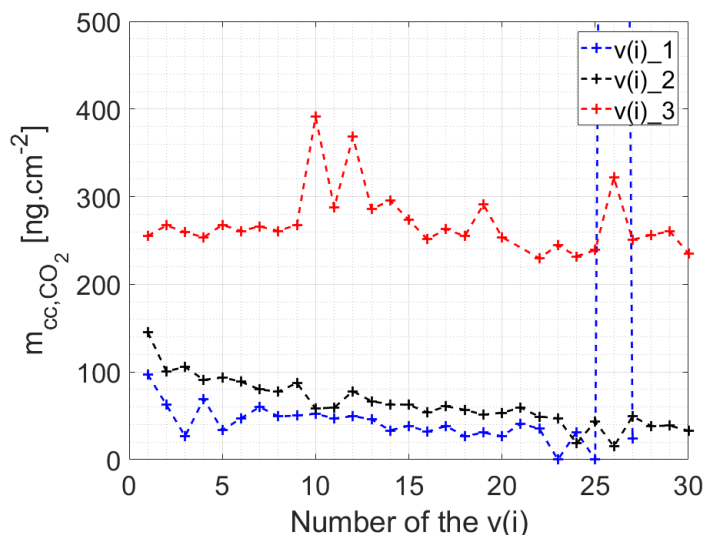


FIGURE 3.13 – Masse estimée de carbone corrodé pendant chaque $v(i)$ des cycles $v(i)_1$, $v(i)_2$ et $v(i)_3$ (issue de l'essai en reproductibilité).

(pour rappel, l'essai de reproductibilité a été effectué sur le banc H2 qui dispose d'équipements de condensation et de purge).

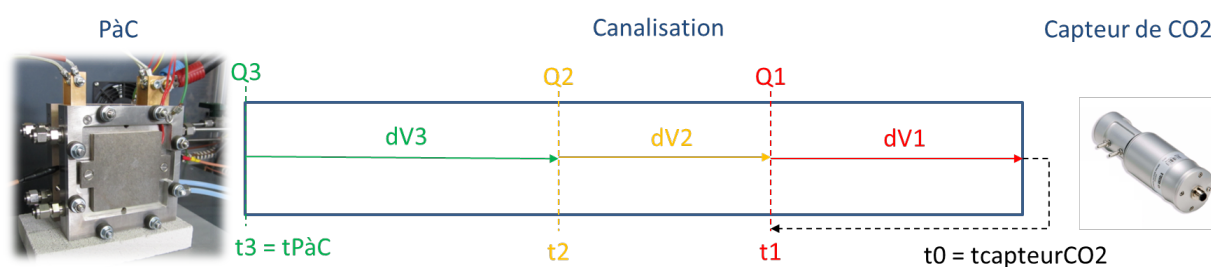


FIGURE 3.14 – Modèle simplifié de la canalisation entre la PàC et le capteur de CO₂ pour la recherche de la tension PàC à partir de laquelle serait émis le CO₂.

Afin de prendre en compte les débits variables suivant le courant, l'hypothèse réalisée ici est que le débit au niveau du régulateur de l'air (en amont de la cathode de la PàC) est constant jusqu'au capteur de CO₂. Ainsi, en définissant un pas de temps (égal à la fréquence d'échantillonnage de l'appareil d'acquisition, ici de 1 s), il est possible de suivre une particule de CO₂ dans la canalisation. La distance parcourue par la particule se traduit par un volume parcouru dans le modèle proposé. Ce volume est calculé à partir du débit à l'instant considéré, c'est-à-dire que partant du moment où la particule est vue par le capteur, au pas de temps antérieur, le débit est relevé et le volume parcouru est déterminé (cf. équation 3.6). Cette étape est répétée jusqu'à ce

que l'ensemble du volume de la canalisation soit parcouru et que l'équation 3.7 soit vérifiée.

$$dV_i[m^3] = \frac{Q_i}{t_i} \quad (3.6)$$

$$dV_{total}[m^3] \leq \sum V_i \quad (3.7)$$

C'est ce que propose l'algorithme de la figure 3.15. Le volume de cette canalisation est estimé en additionnant les volumes des différents éléments contenus sur la ligne de gaz (canalisation, échangeur à plaques, etc.). Il est initialement évalué à 0,19 L soit $1,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

Comme les résultats n'étaient pas cohérents entre eux pour chaque pic et chaque cycle (dispersion importante qui se traduisait par des tensions localisées à différents endroits de la $v(i)$, des fois lors du transitoire après le dernier palier et d'autres lors des rampes et paliers de la $v(i)$), le volume de canalisation estimé a été remis en question. En outre, un rebouclage a été ajouté à l'algorithme (cf. figure 3.15) afin de faire varier le volume de canalisation. L'objectif de ce rebouclage est de définir si une tension d'émission similaire pour chaque pic de chaque cycle est déterminable. Les résultats sont présentés sur la figure 3.16. La plage de tension d'émission de CO_2 serait donc comprise entre 865 et 882 mV. Ces tensions sont atteintes généralement lors des mesures de la TàV et sur les paliers inférieurs à 0,226 A soit $0,002 \text{ A.cm}^{-2}$, ce qui correspondrait aux deux derniers paliers (TàV compris) du profil du cycle $v(i)_3$ et aux premiers paliers des cycles $v(i)_1$ et $v(i)_2$. Il n'est pas proposé d'effectuer un réajustement aux conditions opératoires étant donné que c'est la tension réelle qui est l'origine de la génération du CO_2 . Il est intéressant d'observer la croissance de la tension d'émission du CO_2 du cycle $v(i)_3$ qui correspond aussi à une augmentation de la TàV au fur et à mesure jusqu'à la vingtième $v(i)$ contrairement aux deux autres cycles pour lesquels la tension d'émission du CO_2 a plutôt tendance soit à la stabilité soit à une légère diminution. Nous pensons que cela est principalement dû aux conditions opératoires différentes (particulièrement à cause de l'état hydrique autour de l'électrode qui peut catalyser la réaction de corrosion du carbone selon l'équation 1.4).

6 Interprétation des résultats et discussion

6.1 Comparaison des cycles après le recalage

Les résultats issus de la comparaison des $v(i)$ de référence initiales et finales, après l'application de la méthode de recalage, permettent de distinguer deux cycles qui s'améliorent ($v(i)_1$ et $v(i)_4$) et deux autres qui se dégradent légèrement ($v(i)_2$ et $v(i)_3$). La seule différence entre le cycle $v(i)_1$ et le cycle $v(i)_2$ concerne le courant de stabilisation. Ainsi, $v(i)_2$ (ayant pour rappel un courant de stabilisation à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$) semble avoir été plus dégradé que $v(i)_1$ (stabilisation à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$) au cours de cette campagne. Cette conclusion est différente de celle proposée dans les travaux de S. Rigal et dans l'essai de vieillissement réalisé lors du projet PIPAA où le taux de vieillissement des essais à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ semblait plus intéressant qu'à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Ainsi, l'impact des caractérisations semble être plus important si elles sont réalisées après un courant constant important.

La comparaison du cycle $v(i)_4$ avec une $v(i)$ tronquée par rapport au cycle $v(i)_3$ avec des $v(i)$ complètes montre que les dégradations se produisent effectivement aux fortes tensions. Pourtant, si nous observons l'évolution des tensions pendant le cycle $v(i)_4$, nous pouvons constater qu'elles diminuent au fur et à mesure de l'essai, de $v(i)$ en $v(i)$. La $v(i)$ de référence finale semble donc permettre de relever les tensions et de conclure à un bilan positif. Ainsi, il semble que ce cycle ait vécu une accumulation de pertes réversibles. La $v(i)$ de référence finale aurait donc permis de retrouver les performances de la référence initiale et même de les améliorer. Cette idée est renforcée par le fait que $v(i)_1$ a aussi vu ses performances augmenter lors du cycle et avec un taux de vieillissement similaire à $v(i)_4$. Ainsi, les phénomènes qui ont permis d'améliorer

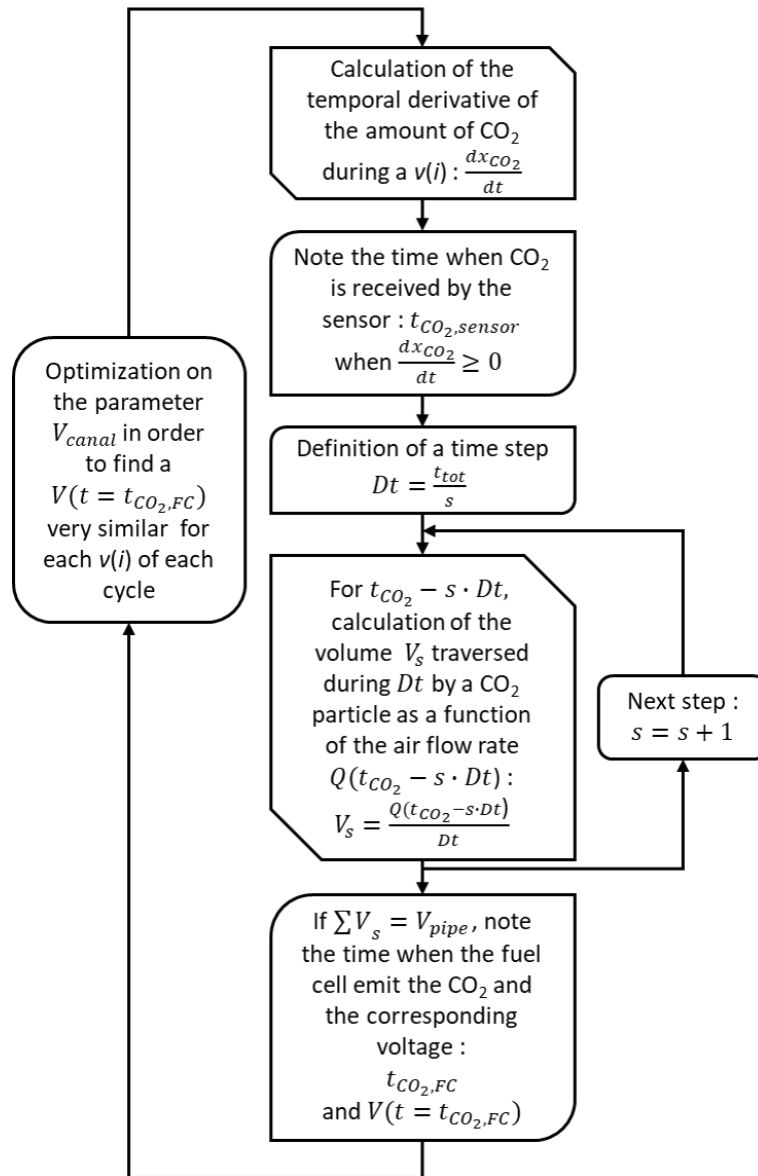
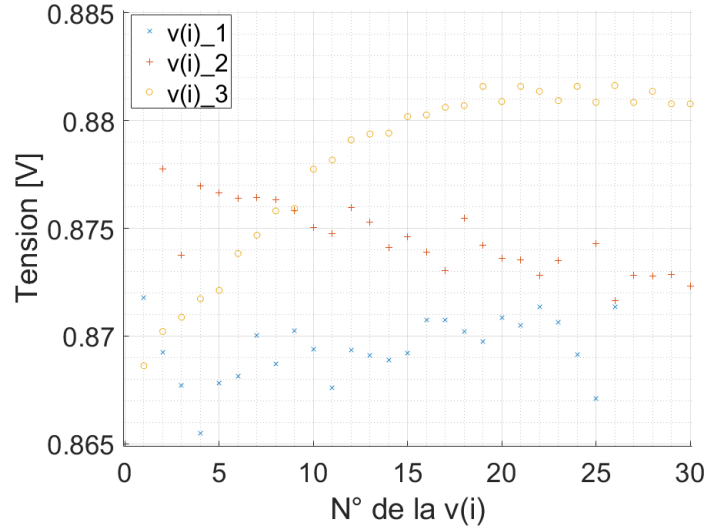


FIGURE 3.15 – Algorithme utilisé pour définir les tensions d’émission du CO₂.

la tension au cours de ces deux cycles semblent indépendants des différences existantes entre les deux profils de courant réalisés.

De plus, le cycle $v(i)_3$ semble avoir légèrement plus dégradé l’AME que le cycle $v(i)_2$. C’est le seul AME qui a effectué un relevé de la tension à vide (TàV ou 0 A.cm⁻²). Comme pour $v(i)_4$, les $v(i)$ commençaient avec une stabilisation aux forts courants (1,1 A.cm⁻²). Il semble donc que la dégradation provienne effectivement du passage aux bas courants. En effet, si nous établissons que la $v(i)$ de référence finale permet de recouvrir les pertes réversibles, les pertes semblent donc irréversibles lors du cycle $v(i)_3$ (car la $v(i)$ de référence finale n’a pas permis de relever la tension). Ainsi, le passage à forts courants ne semble pas influencer particulièrement la dégradation de l’AME. Notons tout de même que l’AME utilisé pour $v(i)_4$ (sur l’essai en reproductibilité aussi) provenait d’un lot de fabrication différent des autres AME, ce qui peut aussi avoir un effet sur son comportement et qui pourrait donc fausser l’analyse comparative avec ce cycle.

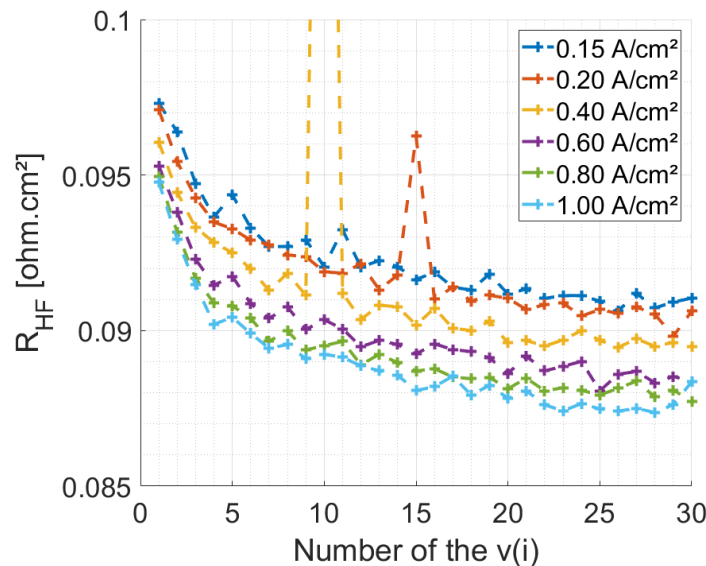
Enfin, la comparaison de $v(i)_1$ et $v(i)_3$, réalisées dans un sens différent, c’est-à-dire en explorant les courants pour les paliers de la $v(i)$ de façon croissante et vice-versa, valide que cette technologie ne présente pas d’hystérésis importante. Nous pouvons l’observer sur la figure 3.9 où

FIGURE 3.16 – Tensions d'émission estimée du CO₂ de la PàC.

les premières $v(i)$ de ces deux cycles se superposent particulièrement bien.

6.2 Proposition d'amélioration de la période de rodage

La réalisation de SIE sur les différents paliers des $v(i)$ a révélé un intérêt pour effectuer des $v(i)$ en cyclage afin de prolonger le mode opératoire de rodage du fabricant de l'AME. En effet, la SIE permet d'accéder à une mesure en haute fréquence R_{HF} que nous identifions à une résistance R_{ohm} (cf. équation (2.16)) attribuée aux phénomènes résistifs se déroulant dans la PàC. Nous pouvons l'observer diminuer au cours du temps avant sa stabilisation (cf. figure 3.17). Notons que cette résistance est utilisée dans la modélisation quasi-statique de la PàC [Rig19].

FIGURE 3.17 – Évolution temporelle de la R_{HF} lors du cycle $v(i)$ _1.

Le gain en tension est alors maximal à 45 A (+5 mV), partie du gain que nous observons aussi entre les $v(i)$ de référence initiales et finales (cf. figure 3.5). Cet effet de fin de rodage est à coupler dans son analyse avec un effet régénératif observé en fin du cycle $v(i)$ _4 qui effectue des $v(i)$ tronquées. La $v(i)$ de référence finale a enregistré une élévation de tension d'environ

+7 mV à fort courant alors que l'ensemble du cycle décroît en tension au fur et à mesure de la réalisation des $v(i)$. Cet effet a été interprété comme une accumulation de pertes réversibles. En effet, le passage aux faibles densités de courant semble avoir un effet de régénération des pertes réversibles. Dans le cas de ce cycle, elles peuvent donc s'accumuler.

6.3 A propos du dégagement de CO_2

La dégradation observée par S. Rigal sur la tension semblerait bien provenir de la corrosion du carbone. Pour rappel, le profil de courbe de polarisation utilisé dans les travaux de S. Rigal est celui réalisé dans le cycle $v(i)_3$. En effet, au-delà d'une certaine tension, un dégagement de CO_2 (attribué à la réaction de corrosion du carbone) a été observé. Ce dégagement semble plus important suite au passage à la TàV (cf. figure 3.10) (sachant, pour rappel, que le capteur ne se trouve pas directement après la PàC d'où le décalage temporel).

De plus, lors des essais de vieillissement de S. Rigal, des SIE ont été réalisées avec une amplitude crête-à-crête de 2 A et peuvent donc aussi être des suspects de dégradations observées. En effet, aux bas courants, ces SIE pourraient mettre la PàC en condition d'appauvrissement en gaz et solliciter la réaction de corrosion du carbone. Les régulateurs de débits sont pilotés en fonction du courant afin de maintenir des stœchiométries de réaction constantes. Ainsi, les régulateurs de débits vont donc essayer de suivre le signal du courant (particulièrement à basse fréquence car aux hautes fréquences, le débit se stabilise sur une valeur moyenne) et les points à forts courants ne seraient alors probablement pas synchronisés avec les points à forts débits. La vérification de cette hypothèse nécessite une amélioration du banc d'essai afin de pouvoir réaliser des acquisitions précises à des fréquences supérieures à 1 Hz.

Si on considère le taux de vieillissement du cycle $v(i)_3$ qui est nul, on peut donc se poser la question suivante : pourquoi l'émission de CO_2 n'engendrerait-elle pas de dégradation visible sur la tension ? La dynamique de la corrosion du carbone, déjà étudiée en LT-PEMFC, est modélisée par un mécanisme réactionnel dont la cinétique dépend du potentiel exploré. Dans notre cas, la TàV ne dépasse pas 1 V. Il est possible que la corrosion se localise sur des sites de carbone désordonnés. Laisse plus longtemps en circuit ouvert, la TàV augmenterait. La corrosion se déroulerait alors probablement sur des sites de carbone ordonnés, ce qui agirait sur l'intégrité du composant. En tout cas, l'ensemble des résultats de ces essais en comparaison semble montrer que le cycle $v(i)_3$, malgré la neutralité du taux de vieillissement, a probablement été plus dégradé car il ne présente pas les taux de vieillissement positifs des cycles $v(i)_1$ et $v(i)_4$ et à un plus fort taux de d'émission de CO_2 . Cependant, afin de vérifier expérimentalement cette hypothèse, il faudrait comparer les cycles à une endurance témoin, réalisée à courant constant égal à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant la même durée.

7 Proposition d'une nouvelle courbe de polarisation

En reprenant les différents résultats et les analyses proposés dans ce chapitre, nous pouvons établir des critères de choix afin de proposer une dernière méthode de réalisation de courbe de polarisation. Ce nouveau profil de courant est basée sur celui du cycle $v(i)_1$ qui n'a pas généré de dégradation sur la tension entre les courbes de polarisation de référence ni au cours du cycle (contrairement à $v(i)_4$ qui a généré des pertes réversibles). Ce profil est donc le plus adapté pour proposer des améliorations.

Afin de déterminer les paliers minimum et maximum en densité de courant, tout d'abord, nous confirmons que la mesure de la TàV ne sera pas effectuée. En effet, comme le CO_2 émis est plus élevé lors du cycle $v(i)_3$ (qui effectue la mesure de la TàV) et comme la TàV n'est pas stable [Qi06]), nous maintenons que cette mesure ne sera pas réalisée. De plus, comme le CO_2 peut tout de même être émis aux fortes tensions (estimée dès 865 mV donc même sans passage à la TàV, comme dans les cycles $v(i)_1$ et $v(i)_2$) mais qu'il est nécessaire de passer par ces niveaux de tension afin de régénérer les potentielles pertes réversibles ($v(i)_4$), la densité

de courant minimale est réajustée de $0,004 \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,005 \text{ A.cm}^{-2}$. Concernant le maximum de densité de courant, étant donné qu'il ne semble pas que le passage à $1,1 \text{ A.cm}^{-2}$ du cycle $v(i)_4$ soit dégradant, nous avons choisi d'atteindre des densités de courant plus importantes (et donc des tensions plus basses) afin d'observer le "coude de diffusion" et ainsi d'améliorer la précision pour l'identification d'un modèle semi-empirique. Le maximum est donc porté à $1,25 \text{ A.cm}^{-2}$ (avec des paliers à $1,1$ (sur lequel est effectué une SIE), $1,15$ et $1,2 \text{ A.cm}^{-2}$) ce qui permettra de vérifier si cela entraîne une dégradation. Enfin, la période de stabilisation est maintenue à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et sa durée est ajustée pour maintenir le même temps d'essai que pour les autres cycles.

Le profil de densité de courant est proposé à la figure 3.18. Il est donc basé sur celui du cycle $v(i)_1$ qui est rappelé sur la même figure. Ce nouveau profil est testé avec les mêmes modes opératoires que ceux utilisés pour les cycles présentés précédemment dans ce chapitre. Cet essai est réalisé sur le banc mono-cellule H3 en configuration 3 (cf. chapitre 1, section 5), c'est-à-dire principalement avec une nouvelle charge électronique, de nouveaux câbles de puissance à faible inductance et un nouveau capteur de courant), avec un boîtier de test mono-cellule identique à celui des essais précédents mais avec un AME issu d'un lot de fabrication plus récent. Il n'y a pas de mesure de CO_2 ⁶.

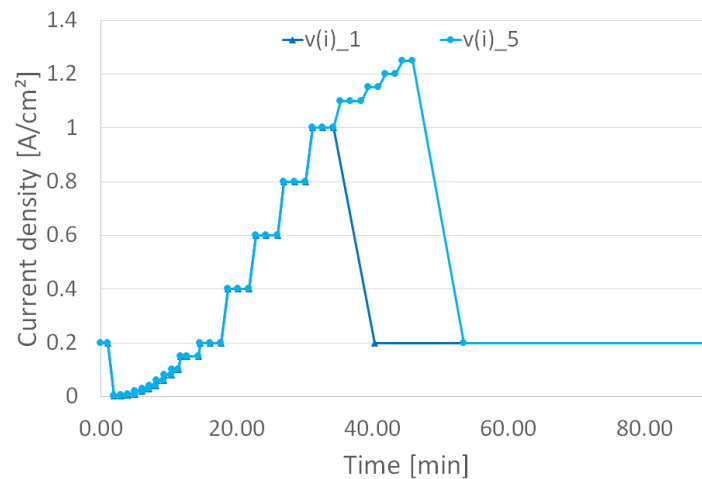


FIGURE 3.18 – Profils de courant utilisés pour les cycles $v(i)_5$ et $v(i)_1$.

Les $v(i)$ de référence initiale (relevée à 944 mbara) et finale (relevée à 1002 mbara) sont réalisées par le profil de courant de $v(i)_1$ (comme précédemment). Ces $v(i)$ sont présentées à la figure 3.19. Après réajustement des tensions à 1013 mbara⁷, une amélioration de 2 mV est identifiée sur l'ensemble de la plage de courant ce qui semble confirmer que le passage aux hautes densités de courant ne dégrade pas particulièrement l'AME. Notons que la résistance hautes fréquences évolue légèrement entre la première et la onzième $v(i)$ avant de se stabiliser mais son impact est faible (-1 mV à 1 A.cm^{-2}).

Nous remarquons par contre que les niveaux de tension ne sont pas les mêmes que lors des autres cycles, particulièrement sur toute la plage de courant entre $0,005$ et $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ où les performances sont moins importantes qu'avec les autres AME utilisés dans la campagne d'essai. De plus, malgré la limitation en densité de courant plus haute que pour $v(i)_1$, il semble que les niveaux de tension soient plus importants aux très basses densités de courant. Par ailleurs, au cours du cycle, l'ajustement du palier minimum a permis de limiter la tension à un de maximum 866 mV (cf. figure 3.20). Aux fortes densités de courant, nous remarquons que les tensions sont légèrement plus importantes que pour le cycle $v(i)_1$.

6. L'essai était prévu en reproductibilité sur le banc H2 avec la mesure de CO_2 mais un problème de montage de l'AME a empêché sa réalisation.

7. Pour rappel, les températures ne sont pas réajustées sur des courbes de polarisation identiques car elles ont le même profil de température.

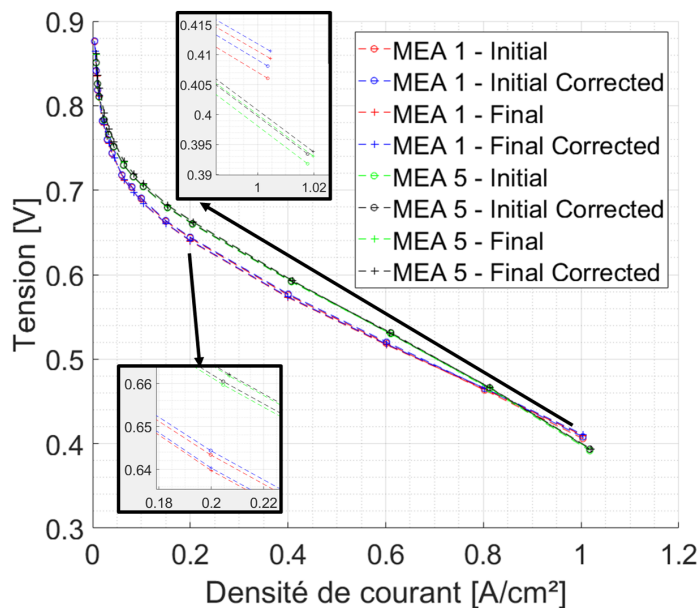


FIGURE 3.19 – Courbes de polarisation initiales et finales des AME 5 et 1 (profil de courant basé sur $v(i)$ _1, à 160 °C, en H₂/air aux stœchiométries 1,2/2 et sans régulation de pression). Les $v(i)$ sont également proposées réajustées à 1,013 bara.

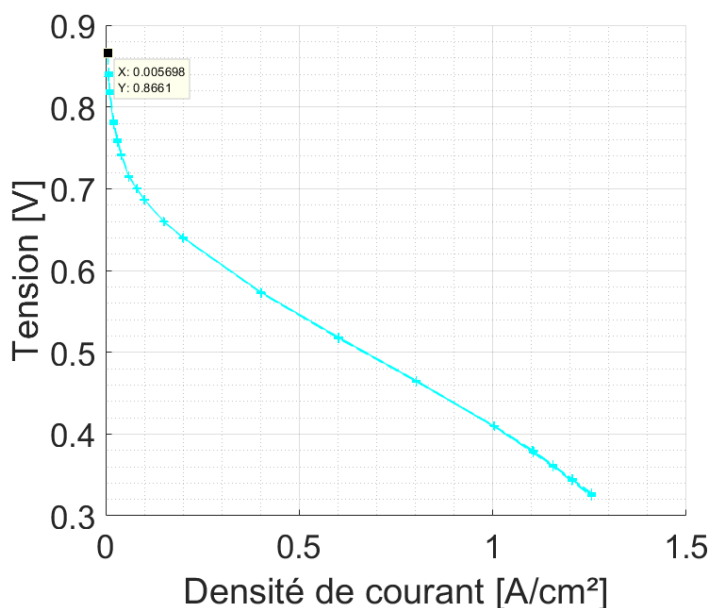


FIGURE 3.20 – Les 30 courbes de polarisation réalisées pour le cycle $v(i)$ _5 (les courbes de polarisations ne sont pas tracées). Les courbes ne sont pas réajustées par rapport à la pression atmosphérique. La pression atmosphérique varie globalement de manière croissante de 994 à 1002 mbar entre la première et la trentième $v(i)$.

Afin de vérifier complément la bonne reproductibilité de la $v(i)$, un autre essai pourrait être réalisé afin de comparer l'impact d'une période de stabilisation à plus fort courant (par exemple à 0,6 A.cm⁻²). Nous recommandons de réaliser une comparaison avec un essai similaire, mais en réalisant une période de stabilisation à 0,2 A.cm⁻² avant la caractérisation et pendant une durée de 10 min comme proposé dans la norme AFNOR 62282-7-1. Enfin, pour les futurs essais, nous recommandons l'utilisation de cette méthode de réalisation de courbe de polarisation malgré qu'une vérification complémentaire devrait, en toute rigueur, en toute rigueur, par rapport à la

corrosion du carbone.

8 Conclusion du chapitre

L'investigation proposée dans ce chapitre a établi et comparé différentes méthodologies de réalisation de courbes de polarisation par des essais de cyclage. L'application d'une méthodologie de recalage de la tension a permis de comparer les différents cycles puisque la pression de sortie des gaz n'est pas régulée. Cette investigation a montré comment une $v(i)$ peut être plus ou moins dégradante. Comme initialement proposée, la corrosion du carbone semble être la principale dégradation possible lors de la réalisation d'une $v(i)$ dans l'état de l'art d'une HT-PEMFC.

Les principaux enseignements pour le choix d'une méthodologie de courbe de polarisation d'un AME Advent^{PBI} (ou BASF Celtec[®]-P 1100W) qui évite autant que possible la dégradation sont :

- la mesure de la TàV est interdite ;
- une période de conditionnement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ doit être réalisée avant la $v(i)$. Cette période pourra durer 10 min comme proposé dans la norme AFNOR 62282-7-1 ;
- après la période de conditionnement, les premiers paliers de mesure de la $v(i)$ doivent être réalisés à faible courant (c'est-à-dire à haute tension). Pour cela, nous recommandons de réaliser une rampe de courant ($0,15 \text{ A.s}^{-1}$ soit $0,003 \text{ A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de 0,2 à $0,005 \text{ A.cm}^{-2}$ qui est le premier palier retenu.

En outre, une détermination plus précise de la tension de la PàC où commencerait l'émission de CO_2 devrait permettre d'ajuster le seuil de tension maximal pour les essais futurs. S'il est constaté qu'il n'est pas dégradant d'effectuer des mesures plus proche de la TàV alors cela pourrait permettre de remettre en question la valeur proposé pour le premier palier si toutefois un intérêt se dégage concernant la restauration de pertes réversibles ou la nécessité de plus de points pour la modélisation. Parallèlement, il convient de ne pas effectuer une troncature trop importante sur les courants faibles, au risque d'exposer la PàC à une accumulation de pertes réversibles. Si tel était le cas, il faudrait déterminer une méthode pour régénérer les pertes réversibles avant la $v(i)$. Si une voltammétrie cyclique est également réalisée pour surveiller l'état de santé de la PàC (comme dans les travaux de Rigal et al. [Rig20a] par exemple), une idée pourrait être de la réaliser avant la $v(i)$ tronquée plutôt qu'après. Il faudrait tout de même vérifier au préalable que cela ne provoque pas de dégradation supplémentaire (par les fronts de gaz par exemple). Un conseil de prévention devrait ainsi être de faire une période de conditionnement à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ quelle que soit la caractérisation afin d'éviter d'avoir des conditions propices comme par exemple un état hydrique important au niveau du catalyseur de la cathode.

De plus, le cyclage de $v(i)$ pourrait avoir un effet bénéfique sur la PàC. Une amélioration de la phase de rodage pourrait consister à réaliser plusieurs courbes de polarisation jusqu'à ce que le paramètre R_{HF} soit stabilisé et que la superposition de $v(i)$ soit vérifiée. Ceci devrait améliorer la reproductibilité de la phase initiale de l'essai grâce au suivi de cet indicateur. Le suivi du R_{HF} même pendant le rodage proposé par le fabricant pourrait alors permettre de définir le nombre de $v(i)$ à réaliser. Une estimation pourrait alors être proposée en fonction de l'évolution de R_{HF} . Ce cyclage pourrait également être envisagée pour restaurer des pertes réversibles ou pour une période de réveil après un stockage de la PàC.

Finalement, nous recommandons pour les futurs travaux l'utilisation de la dernière méthodologie de $v(i)$ proposée en prenant en compte les recommandations réalisées dans cette conclusion. Le dernier essai réalisé a permis de vérifier que cette $v(i)$ permettait, après la phase initiale de l'essai, de proposer une excellente répétabilité sur l'ensemble d'un cycle de 30 courbes de polarisations réalisées pendant 70 heures.

Dans des travaux futurs, il sera opportun d'étudier l'impact potentiel d'autres caractérisations telles que les spectroscopies d'impédances électrochimiques, la voltammétrie cyclique ou les balayages hautes fréquences.

Chapitre 4

Etude du vieillissement calendaire : stockage et mode opératoire de début de vie d'une HT-PEMFC

Sommaire du chapitre

1	Introduction du chapitre	104
2	Problématique	104
2.1	Objectifs pour le projet PIPAA	104
2.2	Étude bibliographique spécifique	104
2.3	Potentielles dégradations	105
2.3.1	Phase d'arrêt	105
2.3.2	Phase de stockage	106
2.4	Étude préliminaire	107
2.4.1	Expérimentation	107
2.4.2	Résultats	109
2.4.3	Discussions et perspectives	111
2.5	Évolution des modes opératoires de début de vie	113
2.5.1	A propos du matériel	113
2.5.2	Détails des différentes améliorations	113
3	Expérimentation	114
3.1	Objectifs et matériel	114
3.2	Phase initiale d'essai, rodage et caractérisations initiales	116
3.3	Stockage	117
3.4	Redémarrage, phases de réveil et caractérisations finales	117
4	Résultats et discussions	118
4.1	Phase de rodage	118
4.1.1	Mode opératoire du fabricant	118
4.1.2	Prolongation du rodage par cyclage de $v(i)$	119
4.2	Phase de stockage	119
4.3	Phase de réveil	119
4.3.1	Par cyclage de $v(i)$	119
4.3.2	Par élévation de la température	119
4.3.3	Par réalisation du plan d'expériences	121
5	Discussions	122
5.1	De la sensibilité à la pression et à la température	122
5.2	De la tension de la pile lors du stockage	125
6	Perspectives	125
7	Conclusion du chapitre	126

Figures

4.1	Phases du cycle de vie en fonctionnement d'une PàC.	104
4.2	Étapes des essais préliminaires de vieillissement calendaire.	107
4.3	AME utilisés pour les essais préliminaires de vieillissement calendaire.	108
4.4	Courbes de polarisation de l'essai préliminaire réalisé avec l'AME B.	109
4.5	Suivi des SIE.	110
4.6	Photographie de la nouvelle charge électronique, du nouveau LEM pour SIE et des câbles faibles inductances.	113
4.7	Évolution des modes opératoires.	115
4.8	Étapes des essais de la campagne de vieillissement calendaire.	116
4.9	Profil de courant utilisé pour toutes les $v(i)$ de la campagne d'expérimentation avec 15 paliers de mesure entre 0,004 et 1 A.cm ⁻² (durée : 40 min) suivie d'une période de stabilisation à 0,2 A.cm ⁻² . Les SIE ne sont pas représentées.	117
4.10	Tensions des PàC pendant le rodage à 180 deg, 0,2 A.cm ⁻² pendant 14 h et températures mesurées dans la plaque graphite anodique associée (la température cathodique est similaire). On peut distinguer les SIE toutes les heures (les petites variations au début sur la tension du banc H2 ne sont pas expliquées.)	118
4.11	Comparaison du suivi des indicateurs au cours du rodage par cyclage et du réveil de l'essai de vieillissement calendaire. Les 11 premiers points sont issus des $v(i)$ de cyclage. Le stockage de la PàC sur le banc H3 est effectué avec la résistance de stockage. Pour le réveil, le point 12 et 13 sont issus des mesures des $v(i)$ après la voltammétrie cyclique et les points 14 et 15 sont issus des $v(i)$ faites après le plan d'expériences réduit (sauf pour la PàC du banc H3 pour laquelle la répétabilité de la dernière $v(i)$ n'a pas été réalisée).	120
4.12	Évolution des courbes de polarisation au cours de la phase de réveil par cyclage.	121
4.13	Évolution des résistances hautes fréquences issues des SIE sur les paliers des courbes de polarisation lors du rodage par cyclage de $v(i)$	121
4.14	Évolution des tensions des PàC pendant le stockage avec résistance (banc H3) et sans résistance (banc H2).	122
4.15	Suivi des résistances hautes fréquences au cours de la phase de réveil par cycle de $v(i)$ relevées sur les SIE aux différents paliers des $v(i)$. Pour le réveil, le point 12 et 13 sont issus des mesures des $v(i)$ après la voltammétrie cyclique et les points 14 et 15 sont issus des $v(i)$ faites après le plan d'expériences réduit (sauf pour la PàC du banc H3 pour laquelle la répétabilité de la dernière $v(i)$ n'a pas été réalisée).	123
4.16	Comparaison du suivi des résistances hautes fréquences tout au long de la campagne d'essai de vieillissement calendaire.	123
4.17	Coefficients de réajustement pour les deux essais de la campagne de vieillissement de calendaire, en H ₂ /air et aux stœchiométries respectives 1,2/2.	124
4.18	Phases du cycle de vie en fonctionnement d'une PàC comprenant la phase de vie initiale.	126

Tableaux

4.1	Évolution des résistances hautes fréquences mesurées par SIE à 0,2 et 0,8 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 et 477 jours) pour une surface active de 45,2 cm ²	110
4.2	Évolution des tensions à 0,2 et 0,8 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 et 477 jours)	111
4.3	Évolution des pertes ohmiques calculées à partir des résistances hautes fréquences mesurées par SIE à 0,2 et 0,8 A.cm ⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 477 et 478 jours (et la $v(i)$ en répétabilité)).	111
4.4	Les différentes conditions opératoires à explorer pendant le plan d'expériences réduit.	117
4.5	Suivi des indicateurs de l'essai de vieillissement calendaire.	124

1 Introduction du chapitre

Ce chapitre propose une étude expérimentale concernant le vieillissement calendaire d'une mono-cellule. L'objectif de cette étude est de pouvoir valider une méthode de stockage non dégradante. Les résultats des campagnes précédentes sont valorisés particulièrement pour l'élaboration des modes opératoires relatifs au début de vie de la PàC, du rodage à la caractérisation initiale. Finalement, ce chapitre apporte des perspectives qu'il faudra analyser en lien avec les études des arrêts et démarrages réalisés dans le projet PIPAA.

2 Problématique

2.1 Objectifs pour le projet PIPAA

Dans le cadre d'une application en mobilité, la PàC va se retrouver dans des phases où elle sera en arrêt court (en attente de redémarrage) voir en arrêt complet pour effectuer par exemple une maintenance. La durée de ces arrêts dépend alors de l'utilisation qui est faite de la PàC et donc des profils de mission qui lui sont appliqués. L'objectif lors de ces phases d'arrêt est d'éviter autant que possible toutes dégradations sur le composant. A cet effet, nous proposons d'analyser les mécanismes dégradants qui peuvent se produire dans le but de proposer une méthode de stockage permettant de les minimiser et si possible de les éviter.

L'enchaînement global des différentes phases du cycle de vie d'une PàC dans un système (cf. figure 4.1) permet de remarquer que la phase de stockage est fortement liée à la phase d'arrêt¹. Dans le cadre de l'étude du vieillissement calendaire présentée dans ce chapitre, il est proposé dans un premier temps de répertorier les dégradations susceptibles de se produire en fonction des actions réalisées sur la PàC lors de ces deux phases.

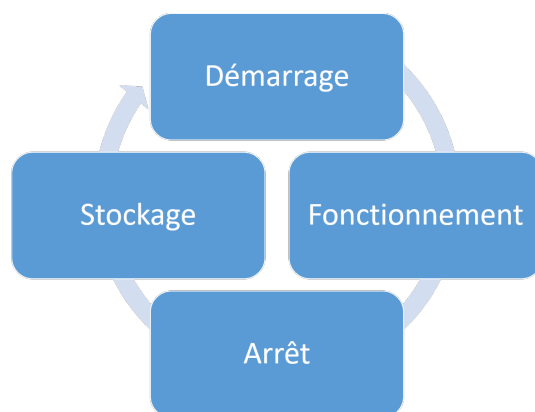


FIGURE 4.1 – Phases du cycle de vie en fonctionnement d'une PàC.

2.2 Étude bibliographique spécifique

Une recherche bibliographique sur le sujet du vieillissement calendaire, menée en mars 2019, a permis de rapporter qu'il n'y avait pas encore de résultat scientifique établi sur la HT-PEMFC dans la littérature. Certains documents mentionnent le vieillissement calendaire d'une PàC mais

1. Notons que l'étude de la phase d'arrêt (et de démarrage) fait déjà l'objet de la thèse de M. Durand (sur l'optimisation des arrêts et des démarrages), thèse qui s'inscrit aussi dans le projet PIPAA.

sans effectuer d'étude particulière sur le sujet. Notons que le vieillissement calendaire est par contre une thématique courante pour d'autres convertisseurs électrochimiques. Par ailleurs, il existe beaucoup de résultats concernant la batterie. La différence principale qui justifie le nombre de ces études est que les batteries sont stockées chargées et que la température a un effet important sur leur charge. Suite à cette étude, plusieurs définitions ont été identifiées pour différents convertisseurs électrochimiques :

- PEMFC : "Calendar aging : occur even under constant optimal conditions, start and stop cycles and inadequate operating conditions such as temperature, pressure and poor water management" [Zha19];
- SOFC : "Lifetime tests = cycle life (temperature cycle) + calendar life (constant operating condition)" [Plo18];
- Batteries :
 - "Calendar life is defined as the battery life on rest, that is, without occurrence of electrochemical reactions or with minimal usage [Kas12]"
 - "Calendar aging : irreversible process that occurs while the battery is stocked (consumption of Li-ions in the negative electrode)". [Bac17]
 - Cycle aging : "process occurs while battery is used both in charge and discharge." [Bac17]

Notons que cette étude bibliographique a été mise à jour en 2021 ce qui a permis de trouver une publication concernant la LT-PEMFC [Pah21] dans laquelle l'impact de la température sur le vieillissement calendaire d'une PàC à cathode ouverte a été étudié.

De plus, d'après le fournisseur Advent, un de ses clients a réalisé un stockage d'un stack monté avec ses AME Advent^{PBI} et n'aurait pas observé de dégradation particulière après redémarrage. Aucune information relative aux modes opératoires employés n'a pu être récupérée. Il pourrait être intéressant d'essayer de rentrer en contact directement avec ce client.

2.3 Potentielles dégradations

2.3.1 Phase d'arrêt

Lors de la phase d'arrêt, les gaz actifs sont coupés et suivant le mode opératoire employé, ils peuvent être remplacés par d'autres gaz. En condition de laboratoire, afin de limiter les dégradations liées aux fronts de gaz ou une activité de gaz actif rémanente (qui pourrait résulter en des potentiels locaux importants), nous réalisons généralement un inertage avec de l' N_2 . Ce changement s'opère à la plus basse température possible afin de ne pas dégrader l'AME (la température étant aussi un catalyseur pour les réactions secondaires) sans toutefois être trop basse pour éviter de générer des fuites d'acide (changement d'état de l'eau à 100 °C à pression atmosphérique qui sous forme liquide pourrait drainer l'acide phosphorique (H_3PO_4) en dehors de la membrane). C'est pour cette même raison que la mise en gaz actif lors du démarrage est conseillée à 120 °C dans différents documents proposant des modes opératoires en HT-PEMFC et particulièrement pour l'AME Advent^{PBI} (et par extension l'AME BASF Celtec-P 1100W). C'est d'ailleurs important dans le cas d'un stack car la mise en gaz actif permet également d'aider à chauffer la PàC, grâce à l'exothermie de la réaction d'oxydoréduction.

Lors de l'arrêt, afin d'atteindre 120 °C, la température est abaissée par convection forcée grâce à des ventilateurs. Ensuite, une rampe de courant descendante (à partir du point de fonctionnement) est réalisée afin d'atteindre un courant nul. Le circuit de puissance peut alors être ouvert et la tension à vide peut se mettre en place. Au cours de la rampe de courant, une résistance de décharge est mise en parallèle de la charge active afin de la remplacer pour éviter que la tension atteigne des valeurs trop importantes (ce qui pourrait solliciter la réaction de corrosion du

carbone)².

Ensuite, l'air est coupé à la cathode et remplacé par l' N_2 . Puis l' H_2 est coupé et remplacé à son tour par l' N_2 . Un certain temps est attendu entre l'arrêt de l'air et celui de l'hydrogène. Ce temps est calculé en fonction des volumes de canalisation afin de valider que le renouvellement du gaz dans la partie cathodique est bien réalisé (ce renouvellement est considéré arbitrairement validé lorsque cinq fois le volume de la canalisation, comprise entre le régulateur de débit et la sortie de gaz de la pile, sont déversés par le régulateur de débit).

Cet arrêt ne permet pas d'être certain d'avoir consommé tous les gaz actifs. Par exemple, de l' H_2 peut se retrouver isolé dans les couches de diffusion de l'électrode et maintenu par les pressions dues aux écoulements de gaz inerte de part et d'autre de l'AME. Il est donc possible qu'il reste suffisamment de gaz actifs pour qu'une TàV se mette en place. C'est aussi pour cette raison que la résistance de décharge est maintenue connectée aux bornes de la PàC tout au long de la phase d'arrêt. Son rôle est de canaliser les potentiels électrons issus de la réaction des gaz actifs rémanents par dissipation thermique. En pratique, pour vérifier que l'air a bien été remplacé dans la canalisation après le déclenchement de l'inertage de la cathode, il est aussi nécessairement attendu que la tension de la PàC chute et se stabilise en dessous de 100 mV ³ avant d'effectuer l'inertage à l'anode.

2.3.2 Phase de stockage

Tous les essais réalisés précédemment au laboratoire sur HT-PEMFC n'incluaient pas de phase de stockage. Dans la mesure où les essais envisagés initialement dans le projet PIPAA⁴ allaient être relativement plus long (3000 h, soit potentiellement 4 mois et demi d'essais), il fallait considérer la possibilité qu'ils soient arrêtés suite aux fermetures annuelles du laboratoire (en août et en décembre) lors desquelles des maintenances sont habituellement réalisées sur les installations. Afin de pouvoir reprendre les essais dans les mêmes conditions qu'avant l'arrêt, une maîtrise à la fois de la phase d'arrêt et de démarrage ainsi que de la phase de stockage est nécessaire.

Une première réflexion a donc été menée pour établir les dégradations potentielles lors de la phase de stockage dans des conditions de laboratoire et étendue à une utilisation embarquée :

- activité électrochimique pouvant solliciter une réaction dégradante (potentiellement due aux gaz actifs restant dans la PàC ou en cas d'apport de gaz actifs, si l'étanchéité n'est pas garantie ;
- la gravité (écoulement de l'électrolyte suivant le sens du stockage de la PàC) ;
 - l'électrolyte d'un AME Advent^{PBI} à température ambiante est un "sol-gel", il ne devrait donc pas s'écouler. Pourtant, de l' H_3PO_4 en excès peut être présent dans l'AME et peut alors s'écouler suivant la température. Cela peut avoir un impact sur la répartition de l'électrolyte au redémarrage de la PàC ;
- les déplacements du système dans le cadre d'un stockage embarqué de la PàC (vibrations, chocs et effets gyroscopiques) ;
 - ces déplacements peuvent occasionner un stress mécanique, le desserrage du boîtier ou encore impacter la stabilité des joints ;

2. Le dimensionnement de la résistance et le choix du moment de sa connexion aux bornes de la PàC peuvent être réalisés à partir des résultats issus du modèle d'écoulement permettant de proposer une tension d'émission du CO_2 (donc de façon à maintenir la tension à tout moment en dessous de 865 mV , cf. chapitre 3). Ce dimensionnement doit aussi permettre de limiter au mieux l'échelon de courant appliqué à la PàC lors de la connexion de la résistance. Notons que ces résultats n'étaient pas disponibles au moment de la réalisation des expérimentations de ce chapitre. De plus, rappelons qu'il serait intéressant de caractériser plus précisément la tension d'émission du CO_2 par l'expérimentation et particulièrement avec le nouveau matériel qui est présenté dans la suite du chapitre (matériel mis en place et utilisé pour la campagne de vieillissement de calendaire).

3. Cette tension est générée par la pile de concentration formée par l' H_2 entre les deux électrodes

4. Notons que dans le cadre du projet PIPAA, des phases de stockage ont été réalisées sur stack dans la thèse de M. Durand et sur mono-cellule dans le cadre de la thèse de T. Jarry.

- l’humidité (condensation dans la PàC, drainage de l’acide phosphorique, corrosion des plaques bipolaires métalliques) ;
 - le stockage peut s’effectuer en surpression d’N₂ à condition de garantir l’étanchéité externe du boîtier ou d’effectuer un apport de gaz (en régulant les pressions des compartiments de la PàC) tout au long du stockage afin de compenser les potentielles fuites externes ;
- la température extérieure (stress thermique, dilatation des joints, température de l’air au démarrage) ;
 - dans des conditions embarquées, la PàC peut être soumise à différentes températures extérieures (par exemple, un avion peut se retrouver autant sur un parking d’aéroport dans un désert chaud comme dans un désert froid suivant les compagnies aériennes qui l’exploitent ou les entreprises qui effectuent sa maintenance).

Il semble que dans un cas de stockage d’une mono-cellule HT-PEMFC dans un banc d’essai en laboratoire, les causes d’une dégradation potentielle semblent être principalement liées à une activité de gaz actifs rémanents pouvant être alimentée en O₂ par la non-étanchéité de la PàC. Ainsi, dans le cadre d’une première étude du vieillissement calendaire d’une mono-cellule HT-PEMFC, nous souhaitons définir un cas idéal de stockage sur banc d’essai de laboratoire. Pour commencer, nous avons utilisé les modes opératoires mis en place au cours de la thèse de S. Rigal pour réaliser des essais préliminaires.

2.4 Étude préliminaire

2.4.1 Expérimentation

Cette étude préliminaire est présentée car elle a permis de définir les travaux réalisés par la suite. La rigueur d’une véritable campagne d’expérimentation n’a pas été recherchée à ce moment-là. En effet, ces expérimentations sont réalisées avec les objectifs principaux suivants : la formation sur les bancs d’essai (formation aussi proposée à plusieurs ingénieurs, doctorants et encadrant), la compréhension des modes opératoires utilisés (présentés par S. Rigal) et une première analyse du matériel et de ses limites. C’est pour cette raison que contrairement à la campagne qui est développée dans la section suivante, la méthode et le matériel ne seront que partiellement présentés dans cette section. Un premier essai préliminaire a été effectué sur un ancien AME Advent^{PBI}, déjà utilisé lors d’un essai de la campagne de vieillissement de S. Rigal en 2018. Il s’est déroulé selon le protocole présenté à la figure 4.2. Celui-ci avait été démonté de son boîtier, stocké dans une pochette (scellée au ruban adhésif, sans mise sous vide) pendant un an.

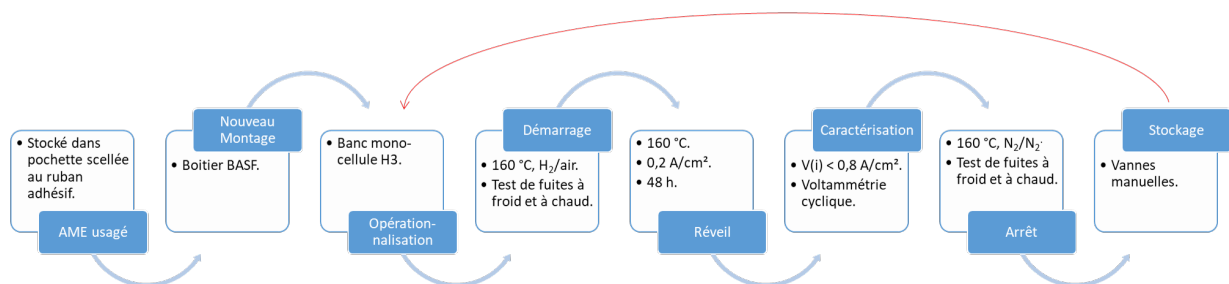


FIGURE 4.2 – Étapes des essais préliminaires de vieillissement calendaire.

Pour cet essai, l’AME a donc été remonté dans un boîtier mono-cellule. Après son opérationnalisation dans le banc d’essai et le démarrage (comprenant un test de fuites permettant de vérifier si le montage a bien été fait⁵ et la mise en gaz actif à 160 °C sans utilisation de résistance de décharge), une phase de réveil est réalisée à 160 °C et 0,2 A.cm⁻² pendant 48 h.

5. Notons qu’un autre AME avait été sélectionné avant mais celui-ci n’avait pas passé les tests de fuites et il

Ensuite, une courbe de polarisation est effectuée avec le même mode opératoire que lors de la campagne de S. Rigal⁶ mais en limitant la densité de courant maximale à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ par précaution⁷. Une voltammétrie est alors réalisée juste avant l'arrêt de l'essai.

Après la phase d'arrêt (comprenant aussi un test de fuites à chaud et à froid), l' N_2 en écoulement pour l'inertage des lignes est utilisé afin de mettre sous pression (à $+200 \text{ mbarg}$) les deux compartiments de la PàC. La PàC est alors isolée fluidiquement du banc d'essai par des vannes manuelles et elle est démontée. La cellule n'étant pas complètement étanche, il n'est donc pas attendu que la pression d' N_2 soit maintenue pendant le stockage.

L'analyse des courbes de polarisation a montré que les tensions étaient moins importantes que lors de la dernière caractérisation effectuée pour les essais de la campagne de S. Rigal. Cette différence de performance peut s'expliquer par l'historique très probablement dégradant entre les deux caractérisations (arrêt, démontage de l'AME, stockage sous pochette pendant un an puis remontage).

Après 77 jours de stockage (sans capteur particulier, dans une armoire de la plateforme d'essai), la PàC est réinstallée sur le même banc d'essai. Les mêmes modes opératoires sont alors appliqués (phase de réveil incluse) et une nouvelle courbe de polarisation est réalisée. La comparaison des tensions des $v(i)$ permet d'observer une perte de 12 mV (soit $-2,5\%$ de tension en moins) à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$, courant maximum exploré lors de la $v(i)$.

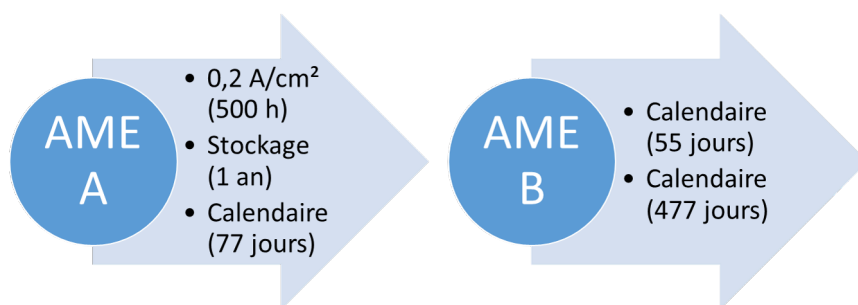


FIGURE 4.3 – AME utilisés pour les essais préliminaires de vieillissement calendaire.

Comme une dégradation est constatée, un nouvel AME Advent^{PBI} (cette fois-ci, neuf, issu du même lot de fabrication), est utilisé pour effectuer un deuxième essai préliminaire de vieillissement calendaire, en deux étapes : un premier stockage qui a duré 55 jours et un second stockage qui a duré 477 jours (soit un an et presque 4 mois). La première période est déterminée afin d'effectuer une comparaison avec le premier essai préliminaire alors que la durée de la seconde période est choisie arbitrairement.

Ce sont encore les modes opératoires utilisés lors de la thèse de S. Rigal qui sont appliqués (avec une caractérisation limitée en courant comme dans le premier essai préliminaire présenté précédemment), afin de pouvoir effectuer la comparaison. L'AME étant neuve, une période de rodage est réalisée pendant 48 h à 160 °C et $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Ce mode opératoire est plus court que lors de la campagne de vieillissement de S. Rigal (100 h). Les mêmes conditions sont appliquées pour la phase de réveil, après le stockage de 55 jours, mais seulement pendant une durée de 24 h. Notons qu'une courbe de polarisation est effectuée avant le réveil afin d'établir son potentiel impact.

Dans la suite, seuls les résultats issus du deuxième essai préliminaire avec l'AME B sont analysés.

avait donc été démonté. Il est intéressant de noter que ce test de fuite est réalisé sous N_2 à froid puis à chaud. Le premier test à froid suite à un montage est toujours fuyard car les joints nécessitent d'être dilatés à chaud pour garantir l'étanchéité du boîtier.

6. Notons que les modes opératoires utilisés et leurs évolutions tout au long de la thèse sont présentés un peu plus en détail dans la suite du manuscrit.

7. Une limite de sécurité en tension est définie arbitrairement pour les essais à 300 mV .

2.4.2 Résultats

Dans cette sous-section, plusieurs observations sont réalisées. Elles sont discutées dans la sous-section suivante. Commençons par observer l'évolution des tensions. Tout d'abord, les courbes de polarisation de l'essai préliminaire réalisées sur l'AME neuve sont présentées à la figure 4.4.

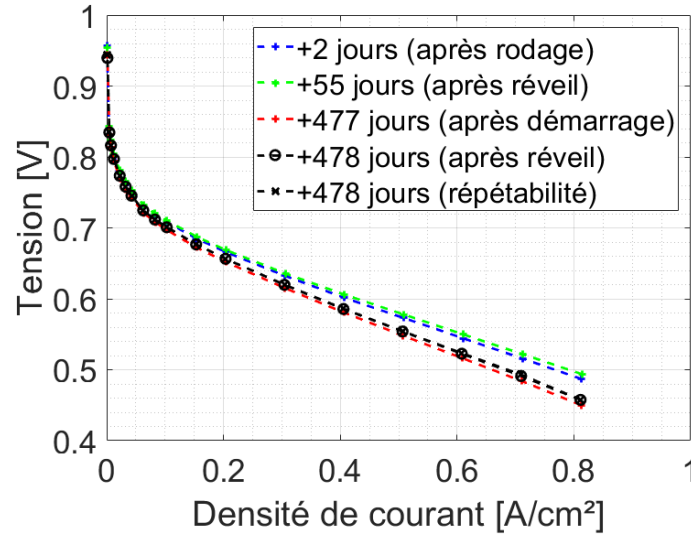


FIGURE 4.4 – Courbes de polarisation de l'essai préliminaire réalisé avec l'AME B.

Nous observons une diminution des performances de la PàC plus importante à fort courant. La modélisation empirique par régression linéaire de la $v(i)$, calculée à partir des 7 relevés de tension sur le domaine en densité de courant compris entre 0,2 et 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ⁸, permet de quantifier cette évolution. Les équations de la tension (en mV) sont données aux équations 4.1, 4.2 et 4.3⁹

$$U_{initial}(J)[mV] = -284,2 \times J + 723,7 \quad (4.1)$$

$$U_{55jours}(J)[mV] = -290,9 \times J + 722,2 \quad (4.2)$$

$$U_{478jours}(J)[mV] = -323,2 \times J + 719,1 \quad (4.3)$$

Cette modélisation permet de comparer les tensions à un même point de courant, en se passant des écarts liés potentiellement à la régulation et à la mesure de ce courant¹⁰. Les valeurs des tensions sont calculées aux frontières du domaine, c'est-à-dire à 0,2 et 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cf. tableau 4.2). Suite aux phases de stockage, nous observons une dégradation sur la tension dès 55 jours (0 mV à 0,2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et -7 mV à 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et plus importante après 478 jours (-12 mV à 0,2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et -36 mV à 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). La phase de réveil et les $v(i)$ réalisées permettent de relever un peu les performances mais ne permettent pas d'atteindre ceux d'avant la phase de stockage. Par contre, la $v(i)$ en répétabilité en fin d'essai ne semble pas avoir eu d'effet particulier sur la tension.

Poursuivons par l'analyse de SIE. Nous nous intéresserons seulement à celles réalisées aux paliers 0,2 et 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ des courbes de polarisation (cf. figure 4.5 et 4.5b). Afin de pouvoir observer l'évolution des spectres, les valeurs de R_{HF} ont été retranchées sur la figure. Nous constatons une évolution importante à fort courant et après 477 jours de stockage.

8. La courbe de polarisation utilisée effectue une rampe de courant jusqu'à 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ puis effectue 18 paliers de mesure jusqu'à la TàV avec des SIE sur chaque palier à partir de 0,03 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

9. Notons que la modélisation à partir de 6 points (jusqu'à 0,7 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ c'est-à-dire sans 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) entraîne un décalage de +6 mV sur la pente et de +2 mV sur l'ordonnée à l'origine, avec des coefficients de régression similaires. Cela permet de vérifier que le comportement est relativement linéaire jusqu'à 0,8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

10. Des écarts de mesure de courant sont constatés pour un même courant piloté et donc une même tension de commande de la charge active. Cela a entraîné une réflexion sur la qualification et la calibration des équipements qui s'est transformée par des modifications du matériel.

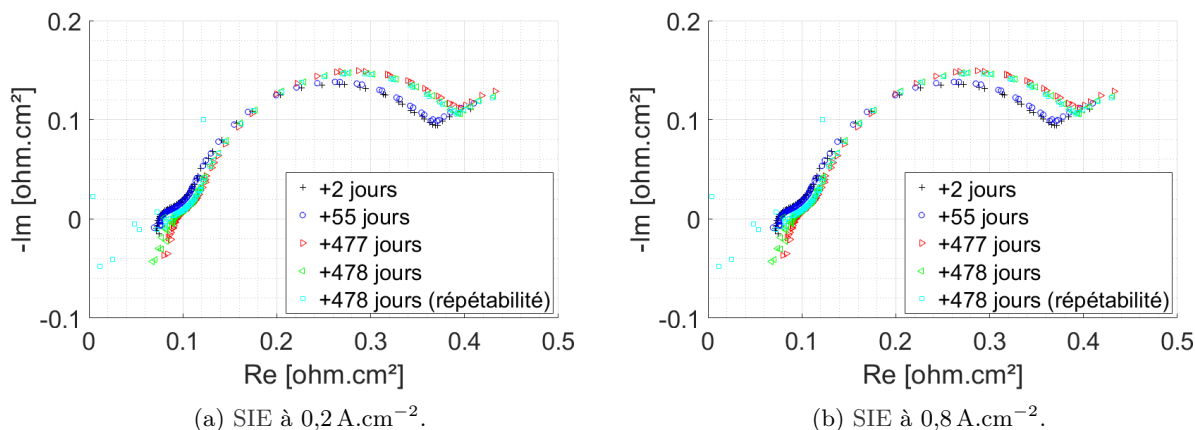


FIGURE 4.5 – Suivi des SIE.

TABLEAU 4.1 – Évolution des résistances hautes fréquences mesurées par SIE à 0,2 et 0,8 A.cm⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 et 477 jours) pour une surface active de 45,2 cm²

Densité de courant	2 jours	55 jours	477 jours	478 jours	Répétabilité
0,2 A.cm ⁻²	74 mΩ.cm ²	76 mΩ.cm ²	90 mΩ.cm ²	89 mΩ.cm ²	83 mΩ.cm ²
0,8 A.cm ⁻²	71 mΩ.cm ²	74 mΩ.cm ²	86 mΩ.cm ²	83 mΩ.cm ²	77 mΩ.cm ²

L'ordre de grandeur des R_{HF} est similaire à celui de celles mesurées lors de la campagne de vieillissement de S. Rigal (cf. tableau 4.1). Les deux phases de stockage (particulièrement la deuxième, après 477 jours) ont fait augmenter la valeur de ces résistances. Par contre, les R_{HF} diminuent lors de la phase de réveil. Par la suite, il pourrait donc être intéressant d'effectuer des mesures des R_{HF} lors de cette phase (en réalisant par exemple des SIE ciblées toutes les heures¹¹). Enfin, on observe que la réalisation de la $v(i)$ en répétabilité à la fin de l'essai semble avoir diminuée de façon de plus importante les valeurs des résistances que la dernière phase de réveil.

Remarquons tout de même qu'il est difficile de conclure car une dispersion importante de l'impédance aux hautes fréquences affecte la précision de lecture de la coupure de l'axe des réels sur les diagrammes de Nyquist (visible sur les figures 4.5). Cette incertitude de lecture est estimée à $\pm 0,05$ mΩ soit 2,5 mΩ.cm² (qui pourrait donc occasionner une différence de perte ohmique d'environ 2,5 mV à 1,0 A.cm⁻²). De plus, il est constaté que les fréquences de coupure de l'axe des réels ne sont pas du même ordre de grandeur (entre 6 et 17 kHz).¹²

Les pertes ohmiques correspondantes sont calculées dans le tableau 4.3 à partir des mesures de R_{HF} . Cela permet d'analyser que la part de dégradation imputable à la variation des pertes ohmiques n'est que d'environ 17%. D'autres phénomènes pouvant impacter la polarisation (activation et diffusion) sont donc en action.

Analysons maintenant l'impact de la pression atmosphérique sur la tension¹³. Les courbes de

11. Notons que S. Rigal avait effectué un rodage (48 h à 160 °C et 0,2 A.cm⁻²) en mesurant les résistances et il n'avait pas observé de variation particulière.

12. L'origine du problème a été identifiée après cet essai. Il serait dû au champ magnétique généré par le circuit de puissance de la PàC (cf. la thèse de Vincent Phlippoteau [Phl09]). En effet, les câbles de mesures de tension ont été connectés en passant dans la boucle constituée par les câbles de puissance. Notons que les taux de distorsion harmonique calculés par le Diagnostack (matériel utilisé pour réaliser les SIE, cf. chapitre 1) étaient relativement élevés pour les hautes fréquences. Ce problème a pu être corrigé par la suite en changeant le passage des câbles de mesure, en dehors de la boucle de puissance. C'est aussi ce qui a conduit des réflexions sur la fiabilité des mesures et qui a entraîné des études et des modifications sur le matériel. Nous invitons le lecteur intéressé par ce sujet à consulter l'annexe B.

13. Au moment de cet essai préliminaire, la problématique de l'impact de la pression sur la tension n'a pas encore été abordée (cf. chapitre 2). Aussi, les essais préliminaires sont réalisés sans régulation de pression et l'impact de la variation de la pression atmosphérique est alors considérée comme étant négligeable si les dégradations sur la

TABLEAU 4.2 – Évolution des tensions à 0,2 et 0,8 A.cm⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 et 477 jours)

Densité de courant	2 jours	55 jours	477 jours	Total
0,2 A.cm ⁻²	668 mV	668 mV	656 mV	-12 mV (-2%)
0,8 A.cm ⁻²	493 mV	486 mV	457 mV	-36 mV (-7%)

TABLEAU 4.3 – Évolution des pertes ohmiques calculées à partir des résistances hautes fréquences mesurées par SIE à 0,2 et 0,8 A.cm⁻² issues des courbes de polarisation (à 2, 55 477 et 478 jours (et la $v(i)$ en répétabilité)).

Densité de courant	2 jours	55 jours	477 jours	478 jours	Répétabilité
0,2 A.cm ⁻²	14 mV	15 mV	18 mV	17 mV	16 mV
0,8 A.cm ⁻²	57 mV	59 mV	69 mV	66 mV	62 mV

polarisation ont été relevées à des pressions atmosphérique comprises entre 997 bara et 1,004 bara.

Suite aux résultats du chapitre 2, considérons que :

- à 0,2 A.cm⁻², un écart de 10 mbara génère une différence de tension de 0,75 mV ;
- à 0,8 A.cm⁻², un écart de 10 mbara génère une différence de tension de 1,5 mV.

Ainsi, l'écart maximal de 7 mbar entre les deux courbes de polarisation peut entraîner une différence de tension de moins d'1 mV à 0,2 A.cm⁻² et de moins de 1 mV à 0,8 A.cm⁻². La variation de la pression atmosphérique n'est donc pas une piste d'explication de la dégradation observée.

Une dernière observation est réalisée en dehors du banc d'essais en connectant un voltmètre aux bornes de la mono-cellule pour vérifier qu'elle était bien nulle. Elle n'a donc pas été enregistrée. Suite à l'arrêt de la PàC en N₂/N₂, après avoir déconnecté la résistance de décharge lors du démontage du boîtier du banc d'essai, nous avons observé une montée de la tension de la PàC. Elle s'est stabilisée à environ 0,2 V pendant au moins 5 h. Nous avons arrêté la mesure car les AME devaient être retirés des boîtiers afin qu'ils puissent être utilisés pour les essais du chapitre 3.

2.4.3 Discussions et perspectives

Les dégradations observées sur la tension ne sont donc pas explicables complètement par une évolution des pertes ohmiques et par l'impact de la variation de la pression. D'autres phénomènes dégradants sont donc potentiellement en action. Il n'est pas exclu que ces phénomènes proviennent des démarrages, des arrêts et des caractérisations même si nous observons une amélioration entre le premier essai préliminaire et le second (en comparant les périodes de stockage de 55 et 77 jours). De plus, la période de stockage du second essai préliminaire (qui a duré un peu plus d'un an) ayant été la plus dégradée, il est possible que la durée du vieillissement calendaire ait un impact sur la dégradation. Enfin, les pertes observées peuvent aussi être réversibles. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en définissant des modes opératoires permettant de les recouvrir (comme par exemple dans [Yez19])). Une piste a été établie au chapitre 3 pour diminuer les pertes ohmiques par cyclage de $v(i)$.

Au vu de ces résultats, la tension de la PàC semble donc se dégrader et nous ne pouvons pas conclure sur l'origine des dégradations. Nous proposons donc d'effectuer des hypothèses sur les dégradations potentielles et d'établir des idées d'actions permettant de retrouver les performances initiales ou bien d'aider à déterminer plus spécifiquement la dégradation :

- potentielles réactions électrochimiques (dégradantes) pendant le stockage :
 - ces réactions semblent limitables en s'assurant de la consommation totale des gaz actifs lors de la phase d'arrêt ;

tension sont relativement importantes (plus d'un pour cent de pertes relatives de tension quel que soit la densité de courant considérée). Par conséquent, cette analyse est réalisée à partir des résultats établis a posteriori.

- par contre, il semble difficile de limiter les fuites après le refroidissement (dilatation des joints) et donc le potentiel équilibre avec l'atmosphère (possible entrée d'air et d'humidité) au cours du stockage ;
 - une possibilité serait d'assurer une mise en pression continue des compartiments en N_2 (réalisable en stockage sur un banc d'essai) pour garantir au mieux l'étanchéité externe,
 - une seconde possibilité serait de réaliser la phase de stockage dans une chambre atmosphérique où les conditions extérieures à la PàC lors du stockage peuvent être contrôlées ;
- la mise à la terre des électrodes ou l'utilisation d'une résistance de stockage connectée aux bornes de la PàC semble être une possibilité pour éviter une augmentation de la tension ;
- potentielles pertes réversibles récupérables grâce à une phase de réveil maîtrisée :
 - la diminution (puis la stabilisation) de la résistance haute fréquence semble possible par cyclage de $v(i)$ (cf. chapitre 3) ;
 - il semble aussi intéressant de faire une tentative de phase de réveil à 180 °C à l'image du rodage proposé par le fournisseur d'AME.

Une étude distincte des différentes phases (arrêt, démarrage, stockage et réveil) permettrait de mieux comprendre les potentielles dégradations lors du vieillissement calendaire. Comme une analyse approfondie de l'ensemble de ces phases constituerait chacune un sujet de recherche spécifique, nous avons choisi de poursuivre notre étude suite aux résultats établis dans les chapitres 2 et 3. Complétés par les résultats de l'étude préliminaire, voici donc les différentes perspectives que nous avons sélectionnées dans l'objectif de minimiser les dégradations ou de les caractériser :

- l'utilisation de nouveaux modes opératoires de début de vie et de caractérisation de la PàC (suite aux résultats des chapitres 2 et 3) afin de limiter les dégradations des phases de caractérisation, d'arrêt et de démarrage ainsi que pour améliorer la reproductibilité en début d'essai ;
- l'installation d'une résistance de stockage¹⁴ aux bornes des électrodes de la PàC, afin d'empêcher la mise en place d'une tension lors du stockage ;
- la vérification de l'étanchéité (en suivant des pressions des compartiments durant le stockage sur le banc d'essai ou en réalisant des tests de fuite avant et après le stockage) ou un stockage avec une régulation des pressions des compartiments anodique et cathodique ;
- le suivi du paramètre R_{HF} lors de la phase de rodage (et de la phase de réveil si elle est réalisée avec le même mode opératoire, c'est-à-dire à courant constant) en effectuant des SIE (qui pourraient être ciblées sur une plage autour de la fréquence de coupure).
- l'ajout d'un capteur de CO_2 en entrée et en sortie de gaz à la cathode de la PàC afin de permettre de vérifier ou non la présence de CO_2 lors du redémarrage, si le stockage est réalisé sur le banc (mais aussi lors de la phase d'arrêt et de démarrage ainsi que pendant les caractérisations) ;
- la réalisation de différentes phases de réveil successives et caractérisées : à l'image du rodage, il est proposé de remettre la PàC dans les mêmes conditions (180 °C et $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant 14 h) qu'à son début de vie. Un cyclage de $v(i)$ semble aussi être une autre possibilité intéressante à réaliser.

Ces perspectives vont être mises en place dans une campagne expérimentale détaillée dans la suite de ce chapitre.

14. Dans la suite de ce chapitre, nous distinguerons la résistance de décharge, utilisée pour les phases d'arrêt et de démarrage (circuit électrique intégré au banc d'essai) et la résistance de stockage, connectée aux bornes de la PàC lors de la phase de stockage (qui est indépendante du banc d'essai).

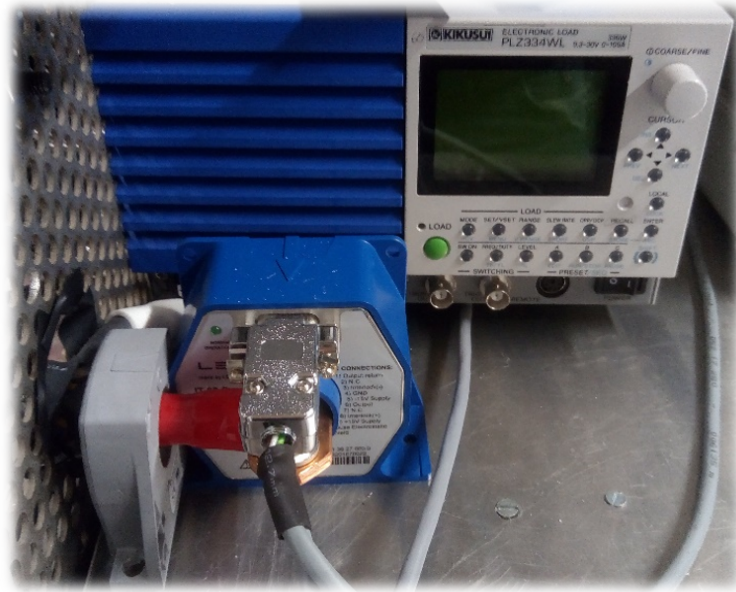


FIGURE 4.6 – Photographie de la nouvelle charge électronique, du nouveau LEM pour SIE et des câbles faibles inductances.

2.5 Évolution des modes opératoires de début de vie

2.5.1 A propos du matériel

La campagne qui est présentée dans la suite de ce chapitre marque un tournant particulier concernant le matériel. En effet, ce sont de nouveaux boîtiers de tests de mono-cellules (fabriqués par Advent), des nouveaux AME Advent^{PBI} (issus d'un même lot fabriqué en 2021) ainsi qu'une nouvelle configuration des bancs d'essai qui sont mis en œuvre. Concernant ces derniers, nous retiendrons principalement l'installation de nouveaux circuits de puissance et de capteurs pour effectuer les mesures électriques associées (cf. figure 4.6). La chronologie des différentes campagnes d'essais présentées dans cette thèse et les évolutions du matériel sont répertoriées à la section 5 du chapitre 1. Chronologiquement, cette campagne a donc représenté une occasion de vérifier la reproductibilité des résultats issus des chapitres précédents, de vérifier leurs validités avec le nouveau matériel et de mettre en œuvre les perspectives.

2.5.2 Détails des différentes améliorations

Une attention particulière a été accordée au développement des modes opératoires pour la phase initiale d'essai. L'objectif était de limiter au maximum la dégradation au cours de cette étape en utilisant au mieux notre retour d'expérience et la bibliographie, dans l'attente des résultats de la thèse de M. Durand. Décomposons à présent les différentes étapes qui constituent le début d'un essai :

- l'assemblage de l'AME dans le boîtier de test ;
- l'installation du boîtier dans le banc d'essai (opérationnalisation) ;
- la montée en température suivie du démarrage (mise en gaz actif et régulation du courant) de la PàC ;
- la phase de rodage (opération spécifique de début de vie pour améliorer la reproductibilité et les performances) ;
- la phase de caractérisation initiale.

Les principaux changements, par rapport aux modes opératoires utilisés dans les essais préliminaires de vieillissement calendaire présentés précédemment ont consisté à :

- utiliser le mode opératoire pour effectuer le rodage de la PàC proposé par le fabricant d'AME (Advent) ;
- limiter la génération de potentiels élevés locaux (lors des changements de gaz survenant pour les démarrages et les voltammétries) en utilisant la résistance de décharge connectée aux deux électrodes de l'AME pendant les phases transitoires où le courant de la PàC n'est pas régulé ;
- alimenter ou couper les gaz actifs à 120 °C pour limiter la dégradation liée aux réactions secondaires (catalysées par la haute température) ¹⁵.
- modifier l'ordre des caractérisations et les modes opératoires de leurs réalisations.

L'ensemble des évolutions des modes opératoires au cours des campagnes réalisées dans le cadre de cette thèse est donné à la figure 4.7. Ce sont les derniers modes opératoires qui ont été définis dans la thèse qui sont utilisés dans la campagne expérimentale présentée dans la suite.

3 Expérimentation

3.1 Objectifs et matériel

L'objectif principal de cette campagne expérimentale est de réaliser un stockage le moins dégradant possible et de mettre en place différentes tentatives de redressement de la tension de la PàC. Afin de vérifier la mise en place d'une tension au début du stockage (comme observé dans la section précédente) et d'analyser son potentiel impact sur les performances, cette campagne est réalisée sur deux PàC installées chacune dans un banc d'essai similaire. Une des PàC est stockée avec une résistance à ses bornes (qu'on nommera donc résistance de stockage) et la seconde est laissée sans résistance.

Le stockage est prévu pendant environ 6 mois, suite à un arrêt protecteur sous N₂. Cette durée est définie pour être suffisamment longue afin de quantifier la durée du maintien de la tension lors du stockage pour mieux comprendre son mécanisme ¹⁶. En effet, cette tension pourrait être à l'origine d'un équilibrage des gaz du boîtier avec ceux de l'atmosphère et donc d'un approvisionnement en O₂. Les boîtiers sont laissés en surpression d'N₂ en fin de phase d'arrêt. Les pressions dans chaque compartiment ne sont pas régulées et elles pourront donc diminuer au court du temps suivant l'étanchéité du boîtier.

Deux AME Advent^{PBI} (fabriqués en 2021 par la société Advent, sous licence BASF Celtec-P 1100W) avec 45,2 cm² de surface active sont utilisés pour réaliser ces essais. Ils sont installés chacun dans un boîtier mono-cellule (fabriqués par Advent ¹⁷). Ce boîtier comporte des plaques d'écoulement des gaz (en graphite), des plaques collectrices de courant (en cuivre) et des plaques terminales de serrage comportant la distribution et l'extraction des gaz de la PàC. Notons qu'un calorifuge composé de plusieurs parties entourant le boîtier est aussi utilisé avec les boîtiers Advent pour permettre la montée à température jusqu'à 180 A.cm⁻² ¹⁸.

Chaque boîtier est installé dans un banc d'essai. Le premier est installé dans le banc H3 (en configuration 3, cf. chapitre 1, section 5) et le second dans le banc H2 (en configuration 3, cf. chapitre 1, section 5). Une résistance de stockage de 0,1 Ω est préparée afin d'effectuer le stockage

15. Il est intéressant de noter que le fabricant de l'AME propose de fonctionner à la TàV jusqu'à la température désirée malgré la dégradation mise en avant dans l'étude bibliographique, dans la thèse de S. Rigal et dans le chapitre 3. Cette contradiction d'information pourrait donc être discutée avec l'entreprise Advent Technologies dans le futur.

16. De façon plus pratique, la durée de l'essai est aussi limitée afin de permettre d'effectuer une caractérisation avant la fin de la thèse et d'effectuer les analyses valorisées dans ce chapitre.

17. La particularité de ces boîtiers (par rapport aux boîtiers utilisés dans les chapitres 2 et 3) est qu'ils comportent des feuillets graphites qui améliore la conductivité thermique et électrique entre les plaques collectrices et les plaques d'écoulement. Il n'a pas pu être déterminé pourquoi les boîtiers BASF utilisés précédemment ne disposent pas de ces feuillets graphites.

18. Ceci est dû aux alimentations de ces bancs qui limitent le courant. Les résistances thermiques installées boîtiers Advent sont plus faibles que celles des boîtiers BASF.

#	Campagnes antérieures	Observations/remarques	Améliorations	Campagne cyclage de V(I)	Observations/remarques	Améliorations	Campagne Vieillessement calendaire
1	Montage AME dans boîtier et serrage au couple	Montage le plus rapide possible pour éviter condensation de l'humidité.		Préparation du banc + circulation d'azote dans le banc Montage AME dans boîtier et serrage au couple		Montage dans une pièce en atmosphère contrôlée pour vérifier l'impact de l'humidité (pas disponible actuellement).	
2	Opérationnalisation dans le banc	Passage rapide en azote pour éviter dégradation liée à l'humidité.	Faire circuler de l'azote dans les canalisations amont du banc avant l'opérationnalisation.	Opérationnalisation dans le banc			
3	Test de fuites internes et externes à froid en azote	Observations de fuites externes importantes.	Dilatation des joints s'effectue à chaud pour étanchéité, ne pas réaliser au premier montage.	n/a			
4	Chauffe à 160°C	Température catalyse les potentielles réactions dégradantes liées aux fronts de gaz.	Possibilité de mettre les gaz dès 120°C (l'exothermie aidera à effectuer la chauffe).	Chauffe à 120°C			
5	Test de fuites internes et externes à chaud en azote	Permet de valider le montage.	Permet d'effectuer un test GO/NOGO.	Test de fuites internes/externes à chaud en azote	Etablir un critère indépendant du banc, à comparer avec un test en fin d'essai.		
6	Mise en gaz actif H2 puis AIR (débits pour 9 A en stoéchio 1,2/2)	Potentielles dégradations liées aux fronts de gaz et au passage à la tension à vide.	Limiter les fronts de gaz en s'assurant du bon remplissage de l'H2 à l'anode avant de mettre en AIR et à plus basse température et utiliser Rdécharge pour limiter la tension.	Mise en gaz actif H2 (débits pour 9 A en stoéchio 1,2) + attente Mise en gaz actif AIR (débits pour 9 A en stoéchio 2) avec Rdécharge.	Etablir un critère en fonction du volume de canalisation, des débits et de l'apparition de la tension.		
7	Rampe de courant 9A (vitesse variable suivant campagne)	Impact d'une vitesse de rampe trop rapide sur la stabilité.	Etablir une vitesse permettant de maintenir la stabilité des conditions opératoires.	Rampe de courant 9A à 0,15 A/s (60 s).		Limitation de la vitesse pour garantir une bonne stabilité des conditions opératoires.	Rampe de courant 9A à 0,1A/s (90 s).
8	Rodage à 160°C et 9 A pendant 48 à 100 h (durée variable suivant campagne)	Rodage proposé par BASF.	Réaliser le rodage proposé par le fournisseur Advent à 180°C.	Rodage à 180°C et 9 A pendant 14h	Gain de temps, excellente reproductibilité.		Rodage à 180°C et 9 A avec suivi de RHF (SIE ciblées) toutes les heures pendant 14 h. Cycle de 11 x V(I).
9	V(I) de référence initiale	Etude des dégradations (cf. chapitre 3).		Passage en H2/N2 puis Voltamétrie cyclique à 160°C à 40 mV/s et 4 mV/s	Ne semble pas être dégradant si maîtrise des changements de gaz. A confirmer.		Passage en H2/N2 puis Voltamétrie cyclique à 160°C à 40 mV/s et 4 mV/s
10	Balayage en courant (1 mhz)	Etude des dégradations (cf. thèse T. Jarry).	Définir une caractérisation de référence initiale pour permettre de valider le bon montage et rodage.	PAS DE BALAYAGE	En attente de retour sur les dégradations.		PEX P.T (1 heure) pour définir des coefficients de recalage
11	Passage en H2/N2 puis Voltamétrie cyclique à 160°C à 100, 40 puis 4 mV/s	Etude des dégradations à faire.		V(I) de référence initiale	Différence maximale à 1 A/cm ² entre les V(I) de 13 mV (sur 4 AVE) sur le banc H3 et de 20 mV sur le banc H2 (4 AVE).	Cyclage de V(I) non dégradante jusqu'à stabilisation de la RHF et vérification de la réstabilité de la V(I).	V(I) de référence initiale

FIGURE 4.7 – Évolution des modes opératoires.

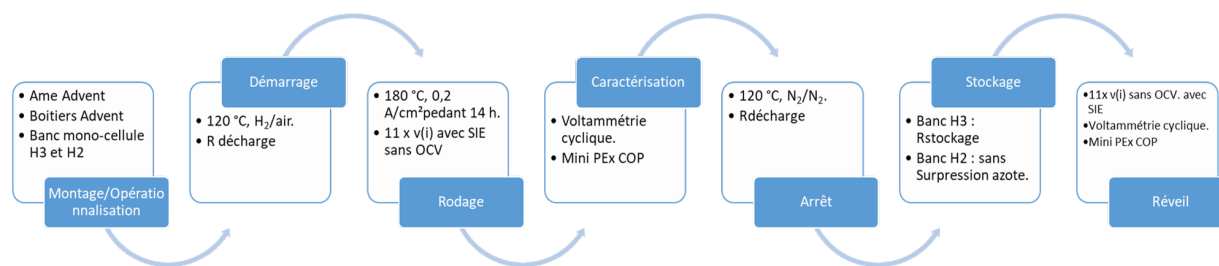


FIGURE 4.8 – Étapes des essais de la campagne de vieillissement calendaire.

de la PàC sur le banc H3. Les sorties des gaz sont laissées à la pression atmosphérique sur les deux bancs. Le banc H2 comporte deux capteurs de CO_2 en amont¹⁹ et en aval du compartiment cathodique de la PàC. Afin de protéger le capteur en aval de l'humidité générée par la PàC, des étages de condensation et de purge de l'eau sont présents sur ce banc.

Enfin, comme l'essai se déroule sans régulation de pression aux sorties des gaz de la PàC, il est proposé de déterminer des coefficients de réajustement de la tension à la pression. Pour cela, un plan d'expériences réduit est réalisé en début et en fin d'essai²⁰. Ainsi, pour réguler la pression en sortie des gaz, des vannes micrométriques sont installées après les étages de condensation et de purge du banc H2 et après l'étage de lavage des gaz du banc H3. Une dérivation fluidique avec des vannes manuelles est installée pour by-passer les vannes micrométriques lors des autres étapes de l'essai.

3.2 Phase initiale d'essai, rodage et caractérisations initiales

Les différentes étapes de l'essai sont présentées à la figure 4.8. Lors de cette campagne de vieillissement calendaire, nous souhaitons appliquer les résultats des campagnes et des études présentées dans les chapitres précédents afin de vérifier leur reproductibilité. Ainsi, la phase de rodage proposée par le fabricant de l'AME (à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, 180°C pendant 14 h) est complétée par un cyclage de profil de courant permettant de réaliser une $v(i)$ ²¹ à 160°C . Le profil de courant de la $v(i)$ est présenté en figure 4.9 (40 min avec des paliers commençant à $0,004$ jusqu'à 1 A.cm^{-2}) et il est répété 11 fois²² avec une période d'endurance (aussi appelée période de stabilisation) à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ (pendant 95 min).

De plus, l'évolution de la R_{HF} est suivie lors de la phase de rodage à 180°C en réalisant des SIE toutes les heures. Le but est de quantifier son évolution lors de cette phase de rodage et de la comparer à son évolution lors de la phase de cyclage de $v(i)$ qui est effectué juste après. Notons que toutes les SIE sont réalisés avec la même méthode c'est-à-dire de 1 Hz à 20 kHz à partir des hautes fréquences, avec une amplitude de 1 A crête-à-crête sur les paliers de la $v(i)$ de 0,1 à 1 A.cm^{-2} .

Après le rodage à 180°C et le cyclage de $v(i)$, l'air est coupé puis remplacé par de l' N_2 à la cathode afin de réaliser une voltammétrie cyclique (en H_2/N_2 au débit minimum réglable de $0,0076/0,0303 \text{ NL.min}^{-1}$, de 30 mV à 800 mV à une vitesse de 40 mV.s^{-1}).

Enfin, pour déterminer les coefficients de réajustement de la tension à la pression et à la température, le plan d'expériences réduit proposé dans le tableau 4.4 est réalisé. La régulation de pression est effectuée grâce aux vannes micrométriques installées aux sorties des gaz.

Une $v(i)$ devait initialement être réalisée après le plan d'expériences. Suite à des contraintes d'horaires et de planning d'essais, elle n'a malheureusement pas été effectuée. Par conséquent, la dernière $v(i)$ du cycle réalisée pour prolonger le rodage sera considérée comme la $v(i)$ de référence

19. Un capteur a été ajouté en amont après la campagne du chapitre 3.

20. Ce plan d'expériences réduit est proposé dans les perspectives du chapitre 2.

21. Ce profil de courant est celui du cycle $v(i)$ _1 défini dans le chapitre 3 qui a permis d'améliorer les performances de la PàC principalement en réduisant et en stabilisant la résistance haute fréquence mesurée par SIE.

22. La diminution et la stabilisation de R_{HF} ont été constatés à partir de la onzième $v(i)$ dans le chapitre 3.

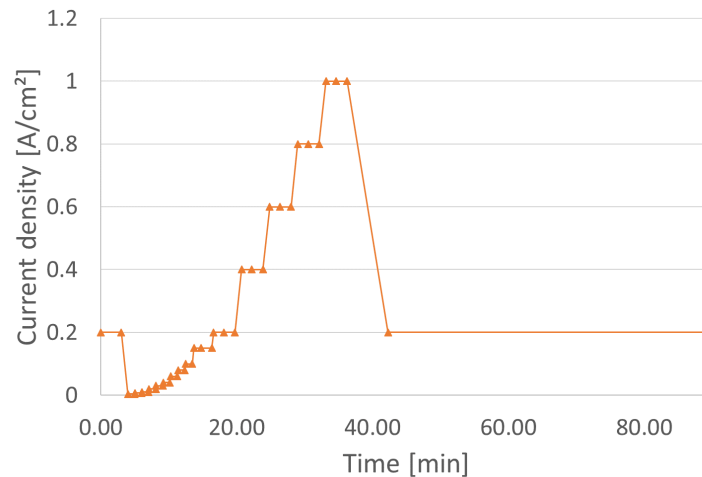


FIGURE 4.9 – Profil de courant utilisé pour toutes les $v(i)$ de la campagne d’expérimentation avec 15 paliers de mesure entre $0,004$ et 1 A.cm^{-2} (durée : 40 min) suivie d’une période de stabilisation à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Les SIE ne sont pas représentées.

initiale (d’avant le stockage). Cette $v(i)$ sera utilisée afin d’effectuer une comparaison avec les $v(i)$ réalisées après le stockage ce qui permettra donc d’analyser le vieillissement calendaire.

TABLEAU 4.4 – Les différentes conditions opératoires à explorer pendant le plan d’expériences réduit.

Température [°C]	[160 ; 165]
Pression [bara]	[1,05 ; 1.10]
Densité de courant [A.cm^{-2}]	[0,2 ; 0,8]

Afin d’arrêter les PàC, la température est d’abord diminuée à 120°C puis le courant est abaissé et la résistance de décharge est connectée sur le boîtier. Les gaz actifs sont alors coupés en commençant par la cathode puis les compartiments sont inertés grâce à de l’ N_2 . Lorsque la température de 45°C est atteinte, des vannes se trouvant en aval du boîtier sont fermées afin d’effectuer un stockage sous pression d’ N_2 . A $+200 \text{ mbar}$, les vannes en amont et en aval de la PàC sont fermées. La résistance de stockage de $0,1 \Omega$ est alors connectée à la PàC du banc H2 et les résistances de décharge sont déconnectées des deux PàC.

3.3 Stockage

Le stockage est réalisé dans le banc d’essai. Seules les sorties des gaz sont déconnectées du banc afin de permettre de purger l’eau potentiellement présente dans les canalisations lors de la phase de maintenance de la plateforme (les boîtiers sont aussi isolés fluidiquement par les vannes manuelles en aval). Notons que la salle de la plateforme d’essai où se trouve le banc d’essai est régulée à environ 20°C par un climatiseur réversible dont le flux est orienté dans la pièce suivant la configuration réglée par un régulateur. Cette salle ne bénéficiant pas particulièrement d’une isolation thermique particulière, la température est légèrement oscillante dans la pièce. Les variations de températures sont de l’ordre d’environ 3°C .

3.4 Redémarrage, phases de réveil et caractérisations finales

Après le délai de stockage d’au moins 6 mois, les bancs d’essai contenant les PàC sont remis en marche et les PàC sont redémarrées (même mode opératoire que lors du premier démarrage) et un cyclage de onze $v(i)$ (cf. figure 4.9) à 160°C est effectué avec le même profil que celui utilisé lors de la phase initiale.

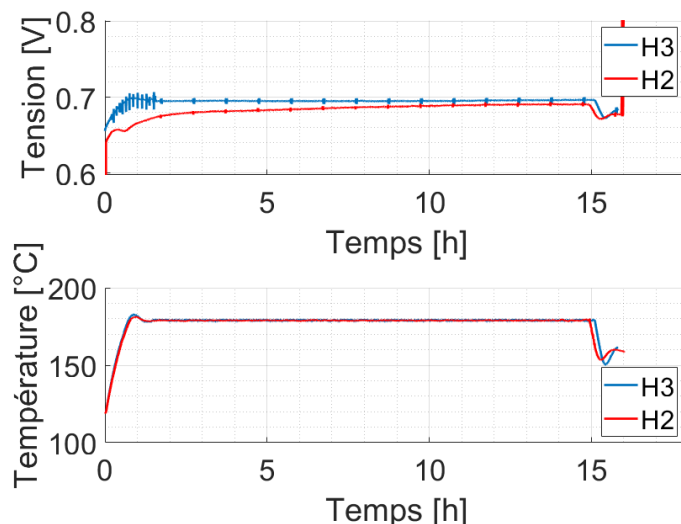


FIGURE 4.10 – Tensions des PàC pendant le rodage à 180°C , $0,2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 14 h et températures mesurées dans la plaque graphite anodique associée (la température cathodique est similaire). On peut distinguer les SIE toutes les heures (les petites variations au début sur la tension du banc H2 ne sont pas expliquées.)

Ensuite une voltammétrie cyclique (même mode opératoire que précédemment) est réalisée ainsi que deux $v(i)$ (répétabilité) pour quantifier l'impact de celle-ci sur cette première phase de réveil.

Une seconde phase de réveil à 180°C est alors proposée pendant 14 h avec deux nouvelles $v(i)$ (répétabilité) pour analyser l'impact de la montée en température.

Enfin, le plan d'expériences réduit en pression et en température est de nouveau mis en place afin de déterminer les coefficients de réajustement de fin d'essai. Ce plan d'expériences constitue la troisième et dernière phase de réveil.

Deux nouvelles $v(i)$ (répétabilité) sont alors réalisées avant que les deux PàC soient arrêtées. Suivant les résultats, une nouvelle période de stockage calendaire est envisagée.

4 Résultats et discussions

4.1 Phase de rodage

4.1.1 Mode opératoire du fabricant

Au cours du rodage à $0,2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 180°C , la tension de la PàC du banc H2 a augmenté de 674 à 690 mV et la tension de la PàC du banc H3 a augmenté de 694 à 696 mV (cf. figure 4.10). De plus, on observe que la tension n'a pas le même comportement suivant le banc d'essai malgré que l'élévation de la température se déroule de la même façon. Les autres conditions opératoires ne permettent pas d'expliquer cette différence.

La résistance hautes fréquences mesurée par SIE toutes les heures pendant les 14 h du rodage a très peu évolué (de 66 à 67 $\text{m}\Omega\text{c}^2\text{m}$ pour H3 et de 66 à 64 $\text{m}\Omega\text{c}^2\text{m}$ pour H2). Les résultats étant dispersés aux hautes fréquences sur le banc H2, la connaissance d'une incertitude de mesure permettrait de valider celles-ci en comparaison aux mesures réalisées sur H3. Il semble que la variation soit de l'ordre de $1,5\text{ m}\Omega\text{c}^2\text{m}$. La résistance est donc plus faible globalement sur la PàC du banc H2. Par modélisation des pertes ohmiques, cette variation permet d'expliquer un gain d'environ 0,5 mV de tension. Sachant que c'est la PàC du banc H3 qui a une tension plus importante de 6 mV. D'autres paramètres sont donc en jeu pour expliquer cette différence.

4.1.2 Prolongation du rodage par cyclage de $v(i)$

Contrairement à ce qui était attendu suite aux résultats du chapitre 3, le cyclage de 11 $v(i)$ semble avoir abaissé les performances en tension. L'analyse des variations des tensions entre chaque $v(i)$ est proposée à 0,2 et 1,0 A.cm⁻² (cf. figures 4.11a et 4.11c) :

- -6 mV (banc H2) (<1%) et -3 mV (<1%) (banc H3) à 0,2 A.cm⁻² ;
- -6 mV (banc H2) (<1%) et -5 mV (1%) (banc H3) à 1,0 A.cm⁻² ;

L'évolution de la pression atmosphérique associée aux mesures des tensions lors des $v(i)$ est relativement stable autour de 1,008 mbara (cf. figure 4.11e).

A l'issue du cyclage de $v(i)$, la PàC du banc H3 est donc légèrement plus performante que celle du banc H2 (+13 mV soit +1% à 0,2 A.cm⁻² et +10 mV soit +2% à 1,0 A.cm⁻²).

L'observation de l'évolution de la *RHF* (cf. figure 4.13) montre une relative stabilité des valeurs et un écart entre les deux PàC de deux bancs d'environ 0,03 mΩ à 1 A.cm⁻² qui se modélise par 1 mV de pertes ohmiques.

Avant l'arrêt et le stockage, il y a une voltammétrie et le plan d'expériences réduit en pression et en température. Ces deux phases ont duré environ 1h30 par banc. Rappelons qu'aucune $v(i)$ n'est réalisée que ce soit entre ces caractérisations ou encore à la fin du plan d'expériences, avant l'arrêt.

4.2 Phase de stockage

Lors de la phase de stockage, les tensions des piles sont enregistrées grâce à un Sefram sur batterie (utile en cas de coupure électrique lors de la maintenance à la plateforme d'essai). La continuité électrique au moment du passage entre la résistance de décharge et de stockage est assurée sur la PàC du banc H3 (la résistance de stockage est installée avant de déconnecter la résistance de décharge). Nous observons que la tension reste nulle de l'arrêt de la PàC et pendant toute la durée du stockage.

Sur le banc H2, nous observons une diminution (jusqu'à un changement de polarité de la tension) suivie d'une montée en tension jusqu'à 159 mV au bout de 8 heures puis une diminution jusqu'à son annulation après 3 jours (cf. figure 4.14). Nous n'avons pas émis d'hypothèse (et n'avons pas effectué de modélisation) sur le mécanisme qui est à l'origine de cette évolution de la tension.

Après la durée totale du stockage, les PàC sont redémarrées sur les bancs d'essai pour effectuer des caractérisations et des tentatives de régénération (en cas de pertes réversibles) de la tension par cyclage de $v(i)$ et par un réveil à haute température complété par la réalisation du plan d'expériences réduit.

4.3 Phase de réveil

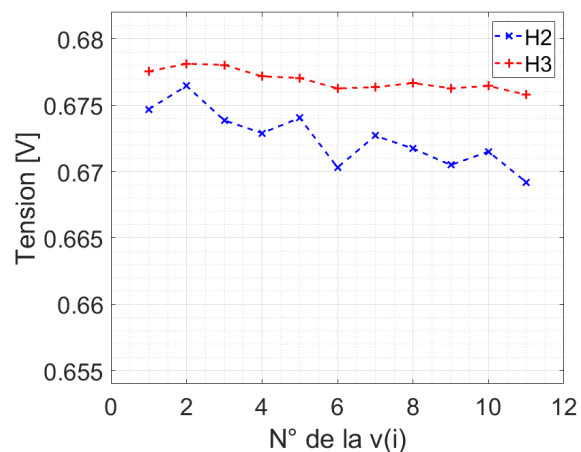
4.3.1 Par cyclage de $v(i)$

Le réveil par cyclage de $v(i)$ semble avoir un effet bénéfique sur les deux PàC. Nous observons une diminution des résistances hautes fréquences et une stabilisation qui semble atteinte pour la PàC du banc H3 (cf. figure 4.15).

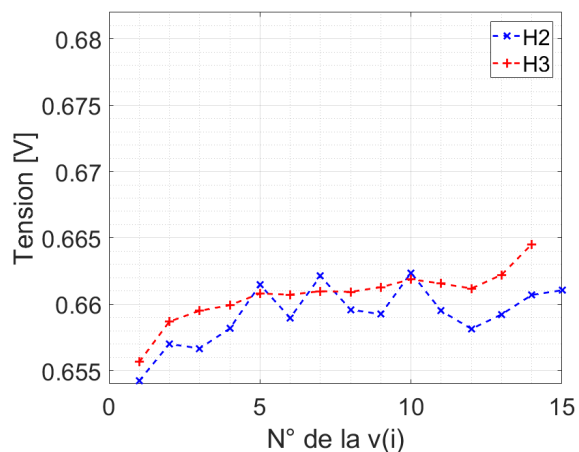
Notons de plus qu'un passage à la TàV non souhaité est survenu juste avant le cycle sur les deux bancs à cause d'un arrêt de sécurité entraîné par une erreur de manipulation.

4.3.2 Par élévation de la température

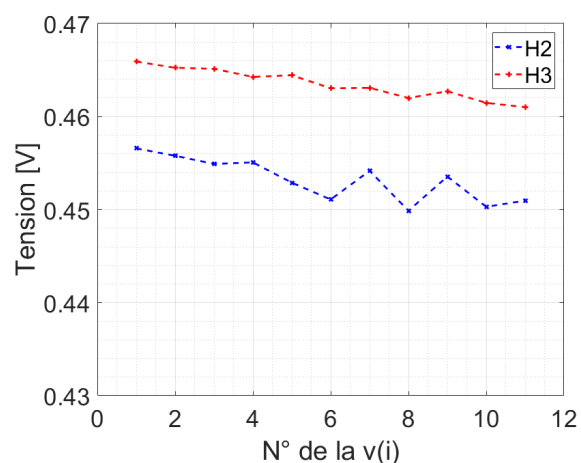
La phase de réveil à 180 °C est négative pour les tensions, particulièrement aux fortes densités de courant (cf. figure 4.11d). Par contre, les résistances hautes fréquences sont restées relativement stables (cf. figure 4.15).



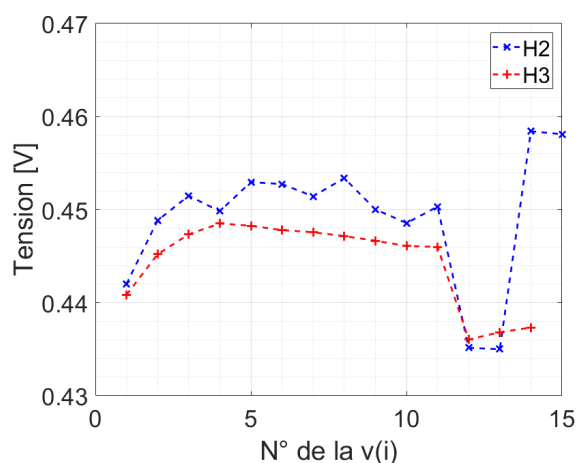
(a) Suivi des tensions à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ au cours de la phase de rodage par cyclage des deux essais.



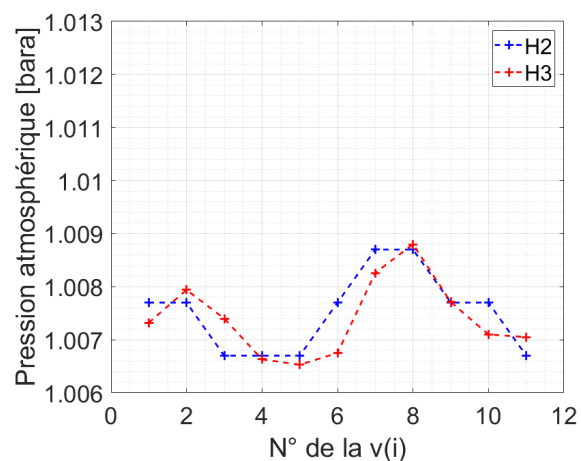
(b) Suivi des tensions à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ au cours de la phase de réveil des deux essais.



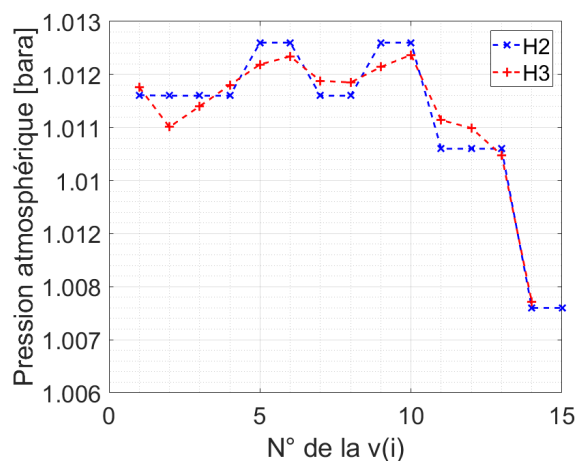
(c) Suivi des tensions à $1,0 \text{ A.cm}^{-2}$ au cours de la phase de rodage par cyclage des deux essais.



(d) Suivi des tensions à $1,0 \text{ A.cm}^{-2}$ au cours de la phase de réveil des deux essais.

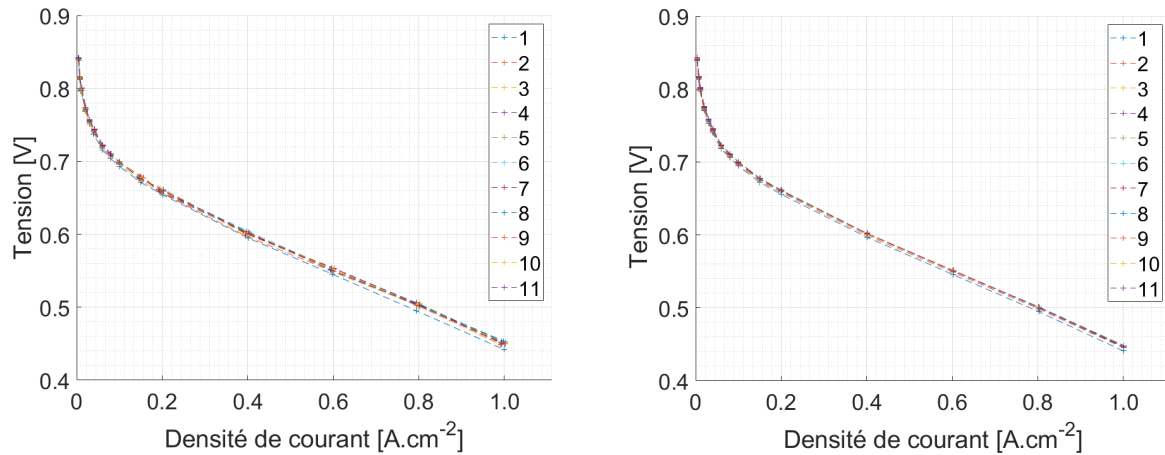


(e) Suivi de la pression atmosphérique au cours de la phase de rodage par cyclage des deux essais.



(f) Suivi de la pression atmosphérique au cours de la phase de réveil des deux essais.

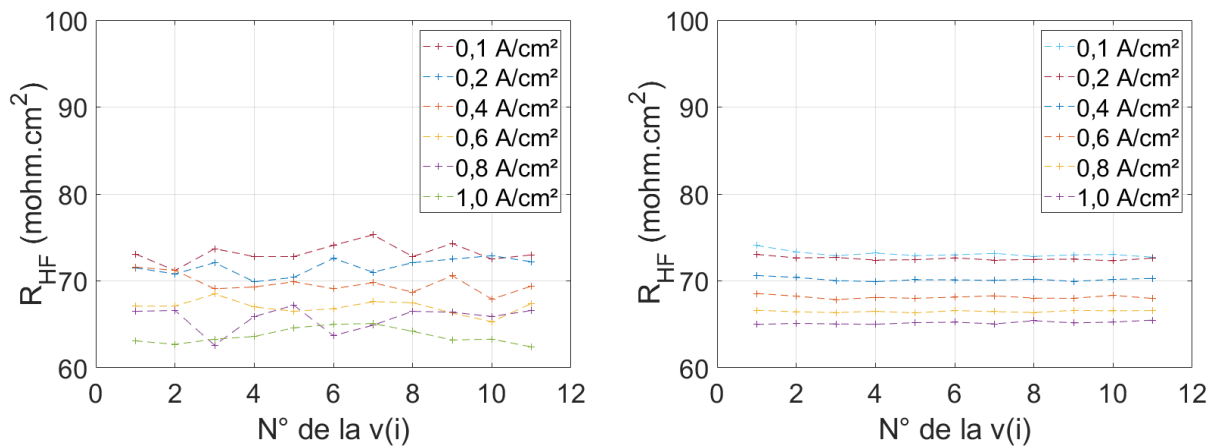
FIGURE 4.11 – Comparaison du suivi des indicateurs au cours du rodage par cyclage et du réveil de l'essai de vieillissement calendaire. Les 11 premiers points sont issus des $v(i)$ de cyclage. Le stockage de la PàC sur le banc H3 est effectué avec la résistance de stockage. Pour le réveil, le point 12 et 13 sont issus des $v(i)$ après la voltammétrie cyclique et les points 14 et 15 sont issus des $v(i)$ faites après le plan d'expériences réduit (sauf pour la PàC du banc H3 pour laquelle la répétabilité de la dernière $v(i)$ n'a pas été réalisée).



(a) Courbes de polarisation au cours de la phase de réveil par cyclage de $v(i)$ sur le banc H2 (sans résistance de stockage).

(b) Courbes de polarisation au cours de la phase de réveil par cyclage de $v(i)$ sur le banc H3 (avec résistance de stockage).

FIGURE 4.12 – Évolution des courbes de polarisation au cours de la phase de réveil par cyclage.



(a) Suivi des résistances hautes fréquences sur le banc H2 (sans résistance de stockage).

(b) Suivi des résistances hautes fréquences sur le banc H3 (avec résistance de stockage).

FIGURE 4.13 – Évolution des résistances hautes fréquences issues des SIE sur les paliers des courbes de polarisation lors du rodage par cyclage de $v(i)$.

4.3.3 Par réalisation du plan d'expériences

Il semble que le plan d'expériences réduit a un effet particulier sur le réveil. Il est intéressant de constater une évolution surprenante à $1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ où la PàC du banc H2 a gagné 24 mV (cf. figure 4.11d). Les effets du plan d'expériences étant relativement identiques à ceux d'une $v(i)$ au regard des points explorés en courant et des rampes appliquées, seul le fait d'aller à une suppression de $+100 \text{ mbar}$ et à 165°C pourrait avoir eu un impact particulier. Comme une phase de réveil à 180°C est réalisée juste avant, c'est donc particulièrement la pression qui pourrait être la source de ce regain de performances. En effet, il est possible que la montée en pression (et/ou la répétition de la variation de pression) permette par exemple de chasser la vapeur d'eau qui pourrait se stocker dans les couches de diffusions de la cathode. Cette montée en pression aux deux électrodes pourrait donc être considérée comme régénératrice de tension. Il faudrait le vérifier expérimentalement pour s'assurer de la validité de cette hypothèse et pour déterminer les conditions dans lesquelles elle a un effet bénéfique.

Notons qu'un arrêt de sécurité (sans passage à la TàV, grâce à la connexion de la résistance

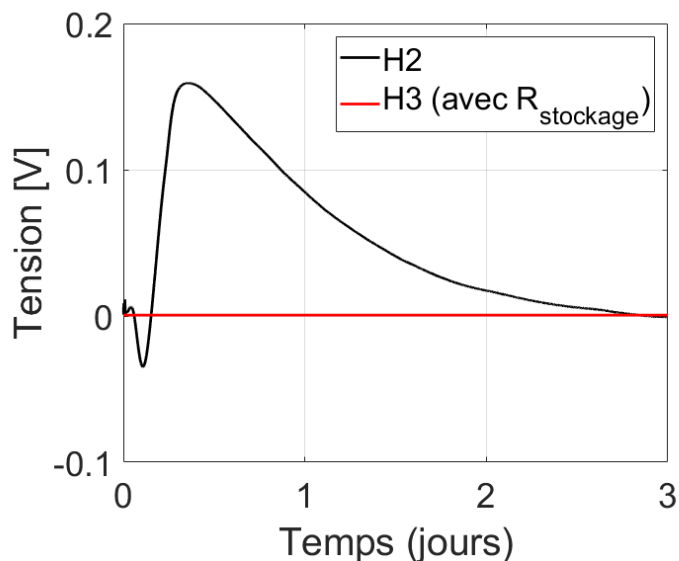


FIGURE 4.14 – Évolution des tensions des PàC pendant le stockage avec résistance (banc H3) et sans résistance (banc H2).

de décharge) est survenu sur le banc H2 juste avant le plan d'expériences, suite à une détection de différence de pression trop importante entre les deux compartiments. En effet, le réglage de la pression avec les vannes micrométriques peut être très délicat. Une erreur de manipulation a entraîné un différentiel de pression de +200 barg dans le compartiment cathodique, ce qui a déclenché une sécurité du banc.

Suite à la phase de réveil, un nouveau stockage est démarré (la résistance de stockage a cette fois-ci été installée sur la PàC du banc H2). Nous observons une montée en tension pendant 5 h jusqu'à 78 mV sur la PàC du banc H3 (sans résistance) au début de ce stockage avant de redescendre à une tension nulle. Suite à ce constat, la résistance de stockage de la PàC du banc H2 est enlevée pour constater si une tension se pouvait se mettre en place. La tension de la PàC n'a pas évoluée.

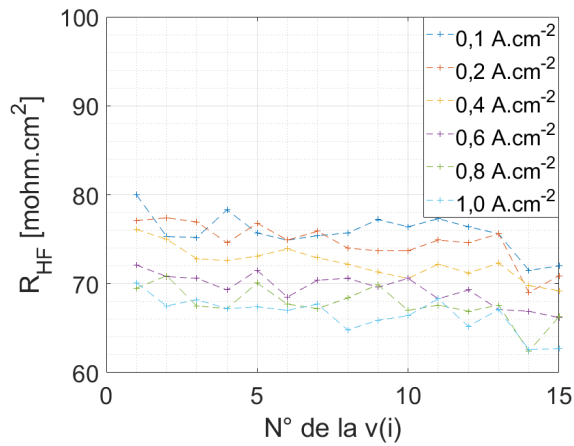
Un récapitulatif des relevés de tensions et des résistances hautes fréquences à 0,2 et 1,0 A.cm⁻² est réalisé dans le tableau 4.5.

5 Discussions

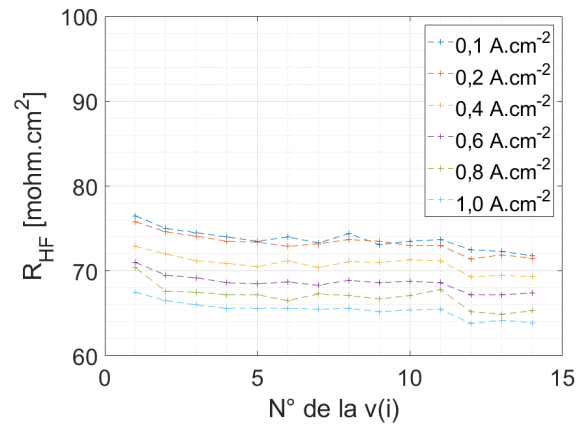
5.1 De la sensibilité à la pression et à la température

Les points de performances des deux plans d'expériences réduits (initial et final) ont permis de déterminer des coefficients de réajustement de la tension par rapport à la pression (cf. figure 4.17a) et par rapport à la température (cf. figure 4.17b). Ces coefficients ont été déterminés selon la méthode présentée dans le chapitre 2. Ils sont extrapolés sur ces graphiques jusqu'à 0 et 1 A.cm⁻² malgré une détermination sur le domaine compris entre 0,2 et 0,8 A.cm⁻², par hypothèse de linéarité. Rappelons que la validation de cette extrapolation n'a pas été vérifiée sur le domaine [0;0,2[A.cm⁻².

Nous observons une évolution temporelle des deux coefficients au cours des essais. Cette évolution est différente suivant l'essai considéré. Sur l'essai du banc H3 (avec la résistance de stockage), il n'y presque pas de variation du $Coef_T$ mais nous observons une augmentation plus marquée du $Coef_P$. Sur l'essai du banc H2 (sans résistance de stockage), nous observons une diminution de la sensibilité à la température, une augmentation de la sensibilité à la pression aux faibles densités de courant (inférieur à 0,3 A.cm⁻²) et une diminution pour les densités de courant supérieures.

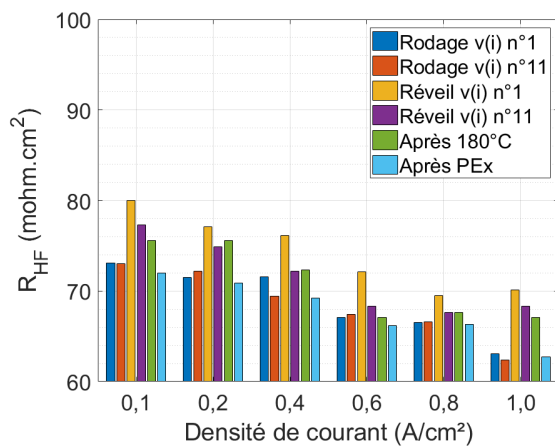


(a) Suivi de la R_{HF} sur le banc H2 (sans résistance de stockage).

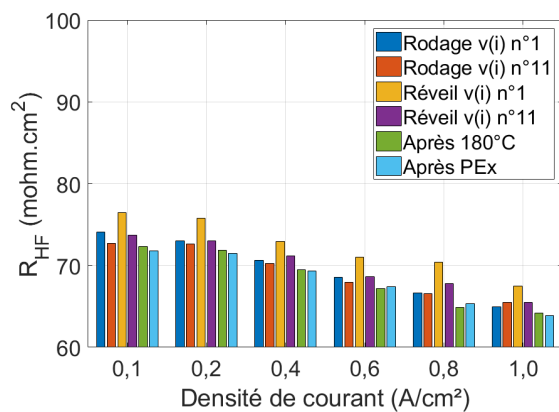


(b) Suivi de la R_{HF} sur le banc H3 (avec résistance de stockage).

FIGURE 4.15 – Suivi des résistances hautes fréquences au cours de la phase de réveil par cycle de $v(i)$ relevées sur les SIE aux différents paliers des $v(i)$. Pour le réveil, le point 12 et 13 sont issus des mesures des $v(i)$ après la voltammétrie cyclique et les points 14 et 15 sont issus des $v(i)$ faites après le plan d'expériences réduit (sauf pour la PàC du banc H3 pour laquelle la répétabilité de la dernière $v(i)$ n'a pas été réalisée).



(a) Suivi de la R_{HF} sur le banc H2 (sans résistance de stockage).



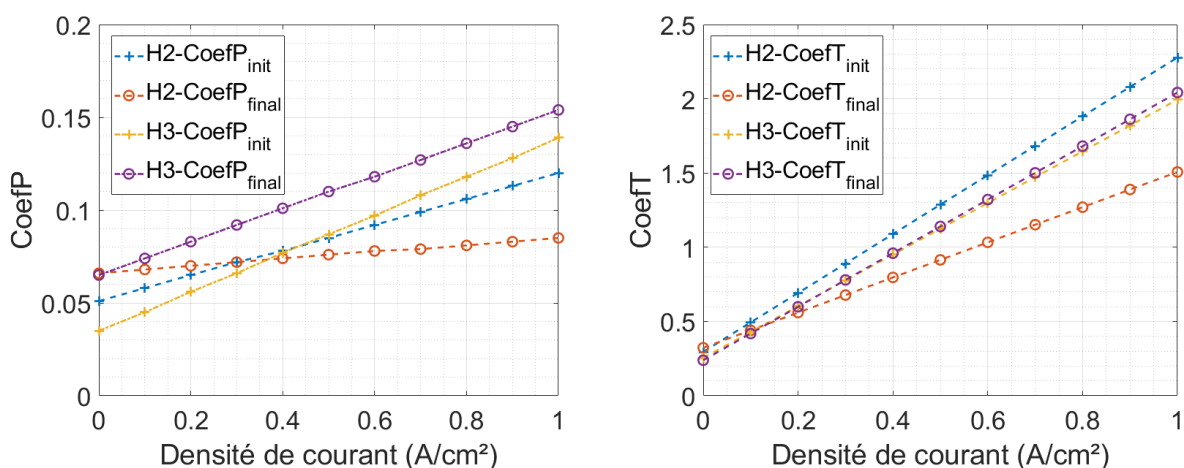
(b) Suivi de la R_{HF} sur le banc H3 (avec résistance de stockage).

FIGURE 4.16 – Comparaison du suivi des résistances hautes fréquences tout au long de la campagne d'essai de vieillissement calendaire.

TABLEAU 4.5 – Suivi des indicateurs de l'essai de vieillissement calendaire.

	H2 - 0,2 A.cm ⁻²	H2 - 1,0 A.cm ⁻²	H3 - 0,2 A.cm ⁻²	H3 - 1,0 A.cm ⁻²	Patm (bar)
Tension (mV) Rodage $v(i)$ n° 1	675	457	678	466	1,007
R_{HF} (Ω .cm ²) $v(i)$ n° 1	69	65	69	66	1,007
Tension (mV) Rodage $v(i)$ n° 11	669 (-1%)	451 (-1%)	676 (0)	461 (-1%)	1,007
R_{HF} (Ω .cm ²) $v(i)$ n° 11	69	65	69	66	1,007
Tension (mV) Réveil $v(i)$ n° 1	654 (-2%)	442 (-2%)	655 (-3%)	441 (-4%)	1,011
R_{HF} (Ω .cm ²) $v(i)$ n° 1	71	68	71	66	1,011
Tension (mV) Réveil $v(i)$ n° 11	660 (+1%)	450 (+2%)	662 (+1%)	446 (+1%)	1,011
R_{HF} (Ω .cm ²) $v(i)$ n° 11	70	67	69	66	1,011
Tension (mV) 180 °C $v(i)$ n° 12	659 (0)	435 (-3%)	662 (0)	436 (-2%)	1,010
R_{HF} (Ω .cm ²) $v(i)$ n° 12	70	66	69	65	1,010
Tension (mV) PEx $v(i)$ n° 14	661 (0)	458 (+5%)	664 (0)	437 (0)	1,008
R_{HF} (Ω .cm ²) $v(i)$ n° 14	68	64	69	65	1,008
Global	-1%	+1%	-2%	-6%	n/a

Afin d'apprécier les écarts de tension maximale que ces différences de sensibilité peuvent générer pour un écart de pression de 10mbar et aussi pour un écart de température de 1°C, nous pouvons relever les valeurs des coefficients à 1 A.cm⁻² (où l'impact sera le plus important) et multiplier le résultat par ces écarts. Cela permet de mettre en évidence que l'impact sur la tension est limitée (<1 mV) entre les différents coefficients et donc qu'il n'y a presque pas eu de vieillissement particulier de la sensibilité des tensions des PàC à la pression et à la température entre le début et la fin de l'essai.



(a) Coefficient de réajustement de la tension à la pression.

(b) Coefficient de réajustement de la tension à la température.

FIGURE 4.17 – Coefficients de réajustement pour les deux essais de la campagne de vieillissement de calendaire, en H₂/air et aux stœchiométries respectives 1,2/2.

TABLEAU 4.6 – Écart sur la tension générés par l'application des coefficients de recalage calculés pour une différence de pression de 10 mbara et de température de 1 °C

	H2-init	H2-final	H3-init	H3-final
$U_{corT}(1 \text{ A.cm}^{-2})$ [mV]	2,3	1,5	2	2
$U_{corP}(1 \text{ A.cm}^{-2})$ [mV]	1,2	0,8	1,4	1,5

5.2 De la tension de la pile lors du stockage

Nous avons observé des montées de tension au cours des différents stockages. Pour rappel, la tension de l'essai avec la PàC stockée sans résistance augmente jusqu'à 159 mV pendant 3 jours. De plus, après avoir prolongé l'essai, nous avons observé que la tension de l'essai avec la PàC stockée sans résistance augmente jusqu'à 78 mV pendant 5 h. Plusieurs interrogations sur l'origine de cette tension peuvent donc être établies :

- Est-ce une pile de concentration ?
- Observe-t-on un pompage électrochimique ?
- Est-ce qu'une oxydoréduction peut se dérouler ?

Afin de comprendre son origine, une possibilité est d'essayer de la modéliser. Cela permettrait de valider quels sont les gaz en présence et pourrait permettre d'établir les potentiels mécanismes réactionnels. Pourtant, comme cette tension ne semble pas avoir d'impact dégradant et sachant qu'il est possible d'empêcher son établissement en connectant une résistance aux bornes de la PàC, nous n'avons pas effectué de tentative de modélisation de cette évolution de tension.

En effet, les conditions ne semblent pas réunies pour effectuer une dégradation particulière de la PàC, vu le recouvrement des performances qui s'opère à la fin de l'essai. Celui-ci doit cependant être expliqué même s'il semblerait qu'il soit occasionné par la montée en pression dans le compartiment cathodique (qui a entraîné l'arrêt de sécurité). Nous pouvons donc penser, à la vue des performances similaires observées avant le plan d'expériences, que l'autre PàC aurait dû aussi retrouver ses performances si elle aurait subi une montée en pression à la cathode. Il est dommage que cela n'est pas été constaté sur le moment car il aurait été possible d'effectuer des tentatives de montée en pression sur le banc H3 pour vérifier cela. Enfin, nous pensons que le coefficient de sensibilité à la pression pourrait, dans ce cas, constituer un indicateur intéressant.

6 Perspectives

Afin de comparer les effets de la résistance de stockage sur une nouvelle phase de stockage d'environ 6 mois, les PàC sont stockées comme précédemment si ce n'est que la résistance de stockage a été placée initialement sur celle du banc H2. Il sera donc intéressant de poursuivre la campagne en réalisant les mêmes phases de réveil, dans le même ordre, afin de comparer les impacts sur les deux PàC. Si aucune dégradation n'est démontrée et que les performances sont recouvertes, cela permettrait de focaliser le travail sur la phase de réveil avec de nouvelles tentatives. Une possibilité serait de commencer par le plan d'expériences réduit, réalisé entre des courbes de polarisations, afin de valider son impact. En fin de phase de réveil, si les performances sont toujours dégradées, une tentative de montée en pression cathodique pourrait être envisagée.

En outre, différentes pistes semblent intéressantes à poursuivre suite à ces premiers travaux sur le vieillissement calendaire en HT-PEMFC. Tout d'abord, une étude approfondie de la phase d'arrêt (en mono-cellule) permettrait de s'assurer de la consommation de la totalité des gaz (sans dégrader la PàC) et de vérifier si la montée en tension non contrôlée lors du stockage est bien évitée. Enfin, la maîtrise du début de vie initial de la PàC doit être une priorité pour les futurs essais (cf. figure 4.18) afin de garantir la reproductibilité pour chaque début d'essai.

De son côté, le fournisseur d'AME doit garantir la bonne reproductibilité de sa fabrication (étude à poursuivre vu les disparités entre les lots de fabrication observés depuis la thèse de S.

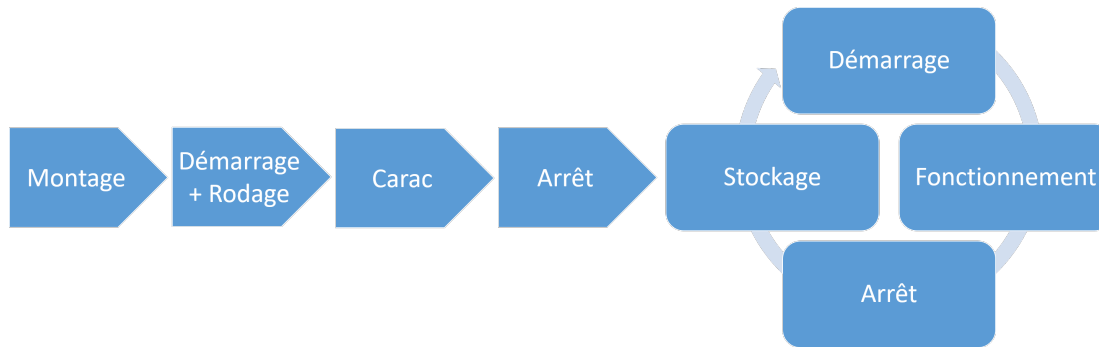


FIGURE 4.18 – Phases du cycle de vie en fonctionnement d'une PàC comprenant la phase de vie initiale.

Rigal, qui semble très prometteur vu la reproductibilité atteinte dans les essais de cette thèse). De notre côté, l'objectif est de valider le montage et les performances avant de commencer un essai. Cette validation permettra de s'assurer d'un potentiel défaut de fabrication. Pour cela, il faut donc poursuivre l'élaboration d'indicateurs en mono-cellule. Certaines pistes ont déjà été proposées dans ce chapitre ou peuvent être établies par extrapolation, par exemple :

- en phase de rodage : contrôler le niveau de tension et la résistance hautes fréquences en fin de rodage à 180 °C (une autre idée pourrait être d'analyser la capacité thermique lors de la montée et de la descente en température) ;
- au cours de la première caractérisation : contrôler la répétabilité des $v(i)$ et des SIE, des performances et de valider la répétabilité de la voltammétrie cyclique ainsi que la sensibilité aux conditions opératoires.

De plus, la maîtrise de l'étanchéité de la PàC semble primordiale. Son impact doit tout de même être vérifié, particulièrement lors la phase de démarrage (si la présence d'humidité est dégradante, comme dans les conditions d'un premier démarrage où il est conseillé d'être rapide pour inerte la PàC).

Une fois que cette phase initiale est maîtrisée parfaitement, l'objectif sera alors de réaliser un stockage, en condition de laboratoire, sans dégradation²³. Ensuite, il faudra donc expérimenter d'autres paramètres liés à l'utilisation en conditions embarquées (c'est-à-dire avec des vibrations ou avec des variations des conditions opératoires, comme la pression atmosphérique). Enfin, il faudra expérimenter l'impact d'un stockage dans des conditions environnementales des parkings d'avions des aéroports pour différentes régions du monde (les écarts peuvent atteindre plus de 40 °C si on considère un avion qui doit se poser autant dans un désert chaud que dans un désert froid) en prenant en compte les évolutions dû au réchauffement climatique.

7 Conclusion du chapitre

La thématique du vieillissement calendaire est donc abordée avec des premiers résultats sur mono-cellules qui sont très encourageants. La reproductibilité assurée par les modes opératoires de début d'essai doit être encore améliorée afin de permettre d'assurer une stabilité des performances, par l'analyse de différents indicateurs en début d'essai. Une analyse plus approfondie de la phase de rodage pourrait permettre d'établir un mode opératoire de début de vie et des caractérisations de référence du rodage. Nous pensons que cette étude pourrait constituer une suite logique pour prolonger les travaux réalisés dans cette thèse. Nous invitons le lecteur intéressé à consulter les autres résultats sur le vieillissement calendaire qui ont été produits dans la thèse de T. Jarry (sur mono-cellule) et dans celle de M. Durand (sur stack).

²³. S'il est démontré qu'un stockage sans dégradation n'est pas possible, il faut définir un mode opératoire à réaliser après le stockage qui permettra de retrouver au mieux les performances.

Vers un objectif industriel... La reproductibilité des modes opératoires en mono-cellule est un pré-requis afin de comprendre les phénomènes dégradants qui peuvent se produire lors d'un stockage. En complément d'une maîtrise de cette phase dans le cycle de vie d'une PàC, une réflexion peut aussi être portée sur la commercialisation. En effet, dans un cadre industriel, le montage d'une PàC ne sera pas forcément réalisé directement dans le système qui doit la recevoir. Aussi, pour éviter des dégradations (à cause de l'humidité de l'air par exemple), il semble à priori nécessaire de mettre rapidement les compartiments de la PàC en N_2 et de garantir son étanchéité ou un apport en gaz inerte. Ensuite, après l'installation dans le système, il est possible de réaliser la période de rodage. Notons que suivant le système considéré, le rodage à $180^\circ C$ ne sera pas forcément envisageable. Aussi, il peut être intéressant de considérer d'effectuer le rodage directement après le montage de la PàC, directement à l'usine où le montage est réalisé (si celle-ci peut utiliser de l'hydrogène). Ce rodage pourrait être suivi d'une phase de caractérisation complète qui permettra au fabricant de garantir les performances de début de vie de la PàC avant sa commercialisation. Cette phase serait donc suivie d'un arrêt et d'un stockage jusqu'à la vente et l'installation dans un système. La vérification des performances (en conditions réelles) peut alors permettre d'éviter des déconvenues en cas de problème de montage ou de non-conformité de composants, même s'il semble nécessaire d'effectuer des vérifications préalables avant et pendant le montage. Sinon, une autre possibilité serait de disposer de caractérisation sans gaz actif qui permettrait de s'assurer des mêmes résultats. Une méthode nommée "Test Without Activ Gases" est actuellement proposée dans la thèse de W. Rosinski.

Finalement, il serait intéressant de savoir combien de temps les performances de la PàC peuvent être garanties sans dégradations après le stockage. En cas de performances dégradées (s'il n'est pas possible d'établir des conditions non dégradantes lors du stockage) et dans le cas de pertes réversibles, il serait intéressant de disposer d'une sélection d'actions de réveil spécifique suivant la problématique identifiée (à l'image du cyclage de $v(i)$ qui permet la diminution et la vérification de stabilisation de la résistance haute fréquence et l'augmentation puis la stabilisation des performances globales).

Chapitre 5

Modélisation semi-empirique des courbes de polarisation

Sommaire du chapitre

1	Introduction du chapitre	129
2	Présentation du modèle quasi-statique semi-empirique	130
2.1	Objectif et intérêt du modèle	130
2.2	Hypothèses du modèle	130
2.3	Développement du modèle	131
2.4	Données expérimentales	132
3	Identification du modèle sur les $v(i)$ des cycles	132
3.1	Méthode d'identification	132
3.2	Modélisation QS des $v(i)$ des différents cycles	134
3.2.1	Proposition d'une modélisation empirique de R_{HF}	134
3.2.2	Identification des paramètres du modèle	134
3.2.3	Identification des données de la campagne de vieillissement à courants constants (cf. thèse de S. Rigal)	137
3.2.4	Identification des données de la campagne de vieillissement calendaire (cf. chapitre 4)	139
3.2.5	Identification des données de la campagne de cyclage de $v(i)$ (cf. chapitre 3)	139
3.3	Discussions	141
4	Perspectives	143
4.1	Définition d'un modèle de courbe de polarisation de référence	143
4.2	Perspectives sur l'identification des transitoires	143
5	Conclusion du chapitre	144

Figures

5.1	Algorithme d'identification des données expérimentales. Les données sont organisées en structure distinctes pour les données expérimentales, les paramètres du modèle et les erreurs. Un algorithme un peu plus détaillé est proposé en annexe B.133	
5.2	Identification d'une équation de second ordre sur les $v(i)$ n° 1, 10, 20 et 30 du cycle $v(i)_5$. Le comportement du modèle est différent entre la $v(i)$ n° 1 et les autres. Nous pensons qu'il s'agit d'effets de fin de rodage qui impactent les résistances de contacts. L'identification d'une équation du premier ordre pourrait limiter les écarts.	135
5.3	Identification de 4, 3 (avec $\alpha=0,5$) et 2 (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta= 0,12$) paramètres sur les données du cycle $v(i)_5$ (cf. chapitre 3). Temps de calcul = 73, 189 et 286 secondes pour 30 $v(i)$	136

5.4	Identification de 2 paramètres (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta= 0,12$) par $v(i)$ sur les données de la campagne de vieillissement à courants constants ($0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$) de S. Rigal. Temps de calcul de 48 secondes pour 24 $v(i)$	138
5.5	Identification de 2 paramètres (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta=0,12$) sur les données des cycles de $v(i)$ de la campagne de vieillissement calendaire (cf. chapitre 4). Les dernières $v(i)$ réalisées en fin d'essai ne sont pas proposées. Temps de calcul de 109 secondes pour 22 $v(i)$	140
5.6	Comparaison des valeurs mesurées de R_{HF} et des modèles des des $v(i)$ n° 1 et n° 11 des cycles de $v(i)$ réalisés pour le rodage de la campagne de vieillissement calendaire sur le banc H3 (cf. chapitre 4) et du cycle $v(i)_5$ (cf.chapitre 3).	141
5.7	Identification de 2 paramètres (avec $\alpha= 0,5$ et $\beta= 0,12$) sur les données de la campagne de cyclage de $v(i)$ (cf. chapitre 3). Temps de calcul de 544 secondes pour 185 $v(i)$	142

Tableaux

5.1	Informations sur les données expérimentales pour l'identification du modèle quasi-statique, proposées dans l'ordre des identifications réalisées dans la suite du chapitre.	132
5.2	Bornes pour l'identification des paramètres du modèle.	133
5.3	Valeurs des paramètres identifiés dans la thèse de S. Rigal.	137

1 Introduction du chapitre

Ce chapitre propose d'analyser les résultats des campagnes d'essais proposés dans ce manuscrit, en utilisant le modèle semi-empirique développé au laboratoire LAPLACE. Les travaux sur ce modèle sont initialement réalisés dans la thèse de Guillaume Fontes en 2010 et sont poursuivis dans plusieurs thèses portant sur les piles à combustible et les électrolyseurs. Ce modèle est éprouvé sur différentes technologies, de la PàC à respiration en passant par la LT-PEMFC, la SOFC et la HT-PEMFC (dans les travaux de Sylvain Rigal). Une amélioration majeure de ce modèle, proposée dans la thèse de Malik Tognan, permet de simuler les effets liés à l'oxydation du platine des électrodes. Notons que le modèle semi-empirique est décliné sous diverses formes permettant la modélisation des courbes de polarisation (quasi-statique) et des transitoires (dynamique). La modélisation dynamique est utilisée pour analyser les performances d'un système de PàC en simulant des profils de mission complets. A ce jour, le vieillissement est modélisé empiriquement par l'identification des paramètres du modèle lors d'essais de durabilité, sous conditions opératoires données, à courant constant et en dynamique (pas encore réalisé en HT-PEMFC au laboratoire). Une méthode basée sur le théorème de superposition est développée en LT-PEMFC afin de prédire la durée de vie des PàC. Cette méthode n'est pas encore appliquée à la HT-PEMFC.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier le modèle quasi-statique à partir de différentes courbes de polarisation afin d'établir les évolutions temporelles des différents paramètres du modèle, au cours des campagnes d'essais. Dans un premier temps, le modèle est identifié sur les courbes de polarisation les plus complètes, c'est-à-dire celles proposées en fin de chapitre 3, car elles explorent un courant maximal plus important que les autres $v(i)$. Une comparaison est alors réalisée avec les paramètres identifiés à partir des données des essais de vieillissement à courants constants de S. Rigal. Ensuite, l'identification est proposée avec les différentes $v(i)$ issues des autres essais de cette thèse afin d'établir des comparaisons. Dans un second temps, l'ensemble de ces résultats est valorisé dans le but d'établir les paramètres d'une courbe de polarisation de référence, qui permettra de servir de base de comparaison, particulièrement pour valider les performances en fin de la phase initiale des essais. Enfin, des perspectives sont proposées suite à des travaux préliminaires sur l'intégration du modèle d'oxydation du platine et d'autres à propos de l'interprétation des SIE.

2 Présentation du modèle quasi-statique semi-empirique

2.1 Objectif et intérêt du modèle

Dans la thèse de S. Rigal, les paramètres du modèle quasi-statique sont évalués grâce à une étude expérimentale de sensibilité de la tension de la PàC, sur l'ensemble du domaine fonctionnel d'une HT-PEMFC. L'identification de ce modèle semi-empirique permet d'analyser les évolutions temporelles des paramètres en décomposant mathématiquement la tension de la PàC en différentes pertes. Ces pertes sont retirées à la tension réversible, définie par la relation de Nernst appliquée à la réaction d'oxydo-réduction de l' H_2 avec l' O_2 . L'intérêt principal de cette modélisation est principalement lié à la simplicité de mise en place et au gain en temps de simulation, par rapport à une modélisation mécanistique complète d'une PàC. La difficulté pour paramétrer un modèle mécanistique réside principalement dans le nombre importants de paramètres, issus des différents modèles multi-physiques nécessaires à la réalisation des différents transferts d'énergie au sein d'une PàC. En simulant spatialement ces modèles (par exemple avec des méthodes d'éléments finis), il est alors possible d'étudier l'impact de changement de matériau dans les électrodes, dans la membrane ou encore dans les plaques bipolaires d'un stack. En effet, le modèle semi-empirique nécessite moins d'informations pour être paramétré et apporte donc moins de précision sur la localisation des dégradations ou encore sur leurs mécanismes. Par conséquent, son principal intérêt réside dans la mise œuvre d'un modèle de système PàC complet afin de réaliser une modélisation de la durabilité. A cette fin, il doit être complété en intégrant des paramètres de vieillissement. A partir d'un modèle nommé "sain" (c'est-à-dire sans aucune dégradation), l'objectif est de définir des variations temporelles des paramètres intrinsèques pour en élaborer un, nommé "dégradé". Enfin, ce modèle peut aussi être enrichi mathématiquement par des expressions analytiques de différentes pertes de tension, qu'elles soient irréversibles ou réversibles, ce qui peut permettre d'apporter plus de précision.

2.2 Hypothèses du modèle

L'objectif de ce modèle est d'exprimer la tension de la PàC (U_{cell}) à partir d'une source de tension idéale (E_{rev}) à laquelle sont soustraites les pertes « irréversibles ». Ces dernières sont modélisées comme des chutes de tension : les pertes ohmiques, les pertes par diffusion des gaz et les pertes d'activation. Cette définition est établie à l'équation 5.1.

$$U_{cell} = E_{rev} - \eta_{Ohm} - \eta_{diff} - \eta_{act} \quad (5.1)$$

Exprimons les hypothèses qui permettent de développer ce modèle :

- le régime permanent est atteint ;
- les gaz sont purs (il n'y a pas d'impuretés) ;
- les températures et les pressions (concentrations) des gaz sont homogènes dans l'AME et dans les canaux d'alimentation en gaz ;
- les pressions des gaz sont considérées constantes dans les canaux ;
- les gaz sont présents uniquement en phase vapeur et assimilés à des gaz parfaits ;
- la membrane est isotrope, homogène et parfaitement imperméable aux gaz et elle est un isolant électronique parfait ;
- il n'y a pas de limitation due à la diffusion des protons H^+ dans les couches actives (CA) ;
- les électrodes sont considérées isotropes dans toutes les directions avec une répartition homogène des pores ;
- la convection de l' O_2 dans la cathode est négligée et la diffusion se fait selon une loi de Fick ;

- les impacts de l' N_2 et de la vapeur d'eau sur la diffusion de l' O_2 dans la cathode sont négligés ainsi que leurs interactions mutuelles ;
- l'impact de la vapeur d'eau sur la tension réversible est négligé ;
- les réactions parasites (autres que la ROH et la RRO) sont négligées ;
- le sens de la réduction est négligé pour la demi-équation d'oxydoréduction à l'anode ;
- le sens de l'oxydation est négligé pour la demi-équation d'oxydoréduction cathodique ;
- la distribution du courant est homogène sur toute la surface de l'AME ;
- les pertes anodiques sont négligées.

2.3 Développement du modèle

Tout d'abord, définissons la tension réversible selon l'équation 5.2 :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (5.2)$$

Avec :	E_{rev} Tension réversible de la cellule de PàC [V]
	ΔG^0 Enthalpie libre de formation standard de la vapeur d'eau (à $p = 1$ bar) [J.mol ⁻¹]
	n Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel]
	F Constante de Faraday ($\approx 96\,485$ C.mol ⁻¹)
	R Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8,314$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	T Température de la PàC [K]
	p_{H_2} Pression partielle d'hydrogène dans les canaux [Pa]
	p_{O_2} Pression partielle d'oxygène dans les canaux [Pa]
	p_{H_2O} Pression partielle d'eau dans les canaux [Pa]

Les pertes ohmiques sont définies selon l'équation 5.3 :

$$\eta_{Ohm} = R_{HF} \times j_{cell} \quad (5.3)$$

Avec :	η_{ohm} Pertes ohmiques (ou chute de tension ohmique) globales [V]
	j_{cell} Densité de courant fournie par la cellule [A.cm ⁻²]
	R_{HF} Résistance ohmique totale d'une cellule de PàC (voir section 2.15) [Ω .cm ²]

Les pertes par diffusion des gaz sont définies selon l'équation 5.4 :

$$\eta_{diff} = -\frac{RT}{\beta nF} \ln \left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}} \right) \quad (5.4)$$

Avec :	η_{diff} Pertes par diffusion des gaz (ou chute de tension de diffusion) globales [V]
	β Facteur de diffusion empirique [adimensionnel]
	j_{lim} Densité de courant limite de diffusion [A.cm ⁻²]

Les pertes d'activation sont définies par application de l'approximation de Tafel qui permet d'inverser la loi de Butler-Volmer selon l'équation 5.5¹ :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j_{cell}}{j_0} \right) \quad (5.5)$$

1. Avec cette modélisation, les pertes d'activation ne sont pas définies pour $j_{cell} < j_0$ puisqu'elles seraient négatives. L'approximation de Tafel est choisie pour la modélisation des pertes d'activation car la densité de courant d'échange (j_0) est suffisamment faible. Nous invitons le lecteur intéressé à consulter la thèse de S. Rigal [Rig20a] et celle de G. Fontes [Fon05] qui développent complètement l'obtention du modèle.

Avec :	{	η_{act}	Pertes d'activation (ou chute de tension d'activation) globales modélisées par l'approximation de Tafel [V]
		α	Coefficient de transfert de charge électronique global [adimensionnel]
		j_0	Densité de courant d'échange global à l'équilibre thermodynamique [$A.cm^{-2}$]

Finalement, le modèle global de la tension de la cellule peut s'écrire selon l'équation 5.6 (les paramètres en rouge ne sont pas issus de données expérimentales et nécessitent une identification ou l'application d'un modèle, couramment déterminé de façon empirique) :

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF} \cdot j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} \ln \left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}} \right) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j_{cell}}{j_0} \right) \quad (5.6a)$$

$$\text{avec } E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (5.6b)$$

2.4 Données expérimentales

Le tableau 5.1 décrit les données d'essais utilisés dans la suite de ce chapitre ainsi que les différences principales dans leur génération.

TABLEAU 5.1 – Informations sur les données expérimentales pour l'identification du modèle quasi-statique, proposées dans l'ordre des identifications réalisées dans la suite du chapitre.

Profil de $v(i)$	Campagne	Lot d'AME	Boitier	Banc (configuration)	Nombre de $v(i)$	Description
$v(i)_5$	Cyclage	E	BASF	H3 (3)	30	de 0,005 à 1,25 $A.cm^{-2}$
$v(i)_3$	Rigal	A	BASF	H3 (1)	8	de 1,1 à 0 $A.cm^{-2}$
$v(i)_1$	Cyclage	B	BASF	H3 (2)	30	de 0,003 à 1 $A.cm^{-2}$
$v(i)_2$	Cyclage	B	BASF	H3 (2)	30	de 0,003 à 1 $A.cm^{-2}$
$v(i)_3$	Cyclage	B	BASF	H3 (2)	30	de 1,1 à 0 $A.cm^{-2}$
$v(i)_1$	Cyclage	B	BASF	H2 (2)	27	de 0,003 à 1 $A.cm^{-2}$
$v(i)_2$	Cyclage	B	BASF	H2 (2)	30	de 0,003 à 1 $A.cm^{-2}$
$v(i)_3$	Cyclage	B	BASF	H2 (2)	25	de 1,1 à 0 $A.cm^{-2}$
$v(i)_1$	Calendaire	E	ADVENT	H3 (3)	11	de 0,003 à 1 $A.cm^{-2}$
$v(i)_1$	Calendaire	E	ADVENT	H3 (3)	11	de 0,003 à 1 $A.cm^{-2}$

3 Identification du modèle sur les $v(i)$ des cycles

3.1 Méthode d'identification

Afin d'identifier les paramètres du modèle aux données expérimentales, l'algorithme d'optimisation lsqnonlin est utilisé. Il est issu de la boîte à outil d'optimisation du logiciel Matlab. La

fonction lsqnonlin permet la résolution de problème mathématique non linéaires à partir d'une méthode des moindres carrés par l'approche Levenberg-Marquardt. Rappelons que dans les travaux de S. Rigal, c'est l'algorithme stochastique CMA-ES² qui est choisi pour identifier le modèle aux données. Nous les avons comparés pour réaliser l'identification d'une courbe de polarisation générée avec différents paramètres du modèle proposé dans la thèse de S. Rigal. C'est lsqnonlin qui converge vers la solution attendue le plus rapidement en utilisant une fonction objectif à minimiser équivalente et avec une précision identique.

Nous effectuons l'identification avec l'algorithme présenté aux figures 5.1. L'optimisation est lancée 500 fois pour chaque $v(i)$ à partir de 500 jeux de paramètres initiaux, définis aléatoirement par l'algorithme entre les bornes présentées dans le tableau 5.2. Cette méthode permet d'obtenir une précision plus importante pour l'identification en vérifiant la potentielle existence de plusieurs minimums locaux de la fonction objectif. Comme le nombre de lancers augmente considérablement le temps de calcul, ils sont réalisés en parallèle (fonctionnalité proposée par l'algorithme d'optimisation) en utilisant 20 processeurs du serveur de calcul³. Il est intéressant de noter que le gain de temps octroyé par le calcul en parallèle n'est viable que si le nombre de tentatives est important. Enfin, les paramètres de l'algorithme d'identification sont définis par rapport à la fonction objectif à minimiser afin d'obtenir une précision satisfaisante, avec un pas de calcul adapté.

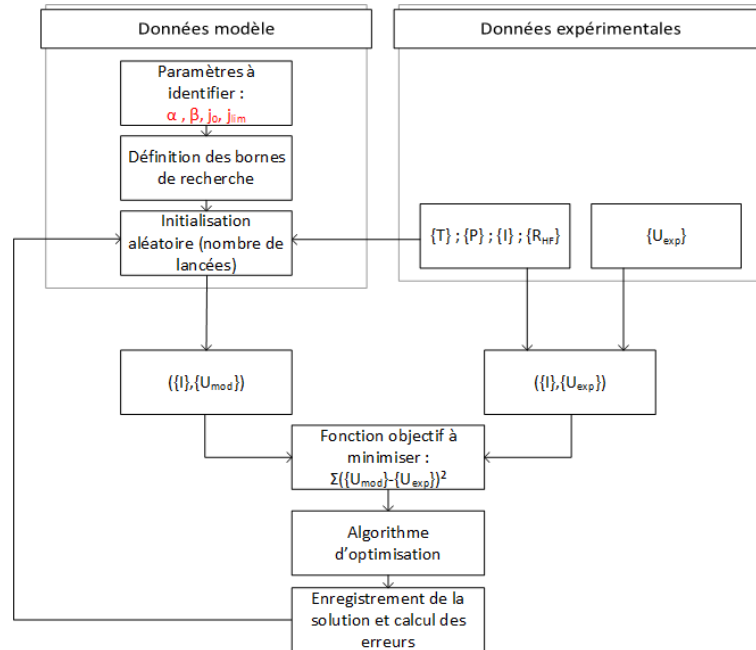


FIGURE 5.1 – Algorithme d'identification des données expérimentales. Les données sont organisées en structure distinctes pour les données expérimentales, les paramètres du modèle et les erreurs. Un algorithme un peu plus détaillé est proposé en annexe B.

TABLEAU 5.2 – Bornes pour l'identification des paramètres du modèle.

	α	j_0	β	j_{lim}
Borne d'identification minimale	1×10^{-1}	1×10^{-14}	1×10^{-8}	1,13
Borne d'identification maximale	1	1×10^{-2}	5×10^{-1}	22,12

Dans la suite de ce chapitre, l'objectif est de confirmer la stratégie proposée dans la thèse de

2. L'algorithme CMA-ES (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy) implémente une méthode d'optimisation stochastique de fonctions numériques sans dérivées.

3. Les 20 processeurs sont des Intel Xeon CPU E5-3630 et sont cadencés à une vitesse de 2,20 GHz sur le serveur de calcul Pieusse, mis à disposition par J. Benaïoun du Service Ingénierie Logicielle et Expérimentations Numériques du laboratoire.

S. Rigal qui consiste à réduire le nombre de paramètres à identifier afin de contraindre le modèle, en partant d'une identification de quatre paramètres (cf. les paramètres en rouge de l'équation 5.6a) jusqu'à une identification de seulement deux paramètres (j_0 et j_{lim}). Les différents résultats sont alors analysés suivant le coût en temps de calcul et la précision de l'identification.

3.2 Modélisation QS des $v(i)$ des différents cycles

3.2.1 Proposition d'une modélisation empirique de R_{HF}

Les résistances hautes fréquences R_{HF} sont relevées sur les diagrammes de Niquyst, grâce aux SIE réalisées sur plusieurs paliers de la courbe de polarisation. La R_{HF} ⁴ correspond à la partie réelle de l'impédance complexe lorsque la partie imaginaire est nulle aux hautes fréquences (c'est donc un point particulier où il n'y a pas d'effet inductif ou capacitif, ce qui justifie par ailleurs son utilisation dans le modèle quasi-statique⁵). Les mesures relevées de R_{HF} sont donc utilisables directement pour modéliser les pertes ohmiques, aux courants des paliers où les SIE sont réalisées. Par contre, ce n'est pas le cas pour les autres paliers de la $v(i)$ qui ne comportent pas d'SIE.

Afin d'extrapoler les valeurs sur l'ensemble de la plage de courant de la $v(i)$, nous proposons deux possibilités. La première, déjà mise en place dans la thèse de S. Rigal, utilise la valeur de la résistance obtenue au courant le plus bas pour tous les paliers inférieurs et utilise la valeur de la résistance obtenue au plus haut courant pour tous les paliers supérieurs. La deuxième méthode se base sur l'identification d'un modèle empirique, spécifique pour chaque $v(i)$. L'identification est réalisée par une équation du second degré, dont les coefficients sont déterminés grâce aux fonctions polyfit et polyval, proposée par le logiciel Matlab (cf. l'exemple d'application sur la figure 5.2). Nous observons une très bonne précision d'identification (un écart de $1 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ pouvant entraîner un écart de tension sur la modélisation de la perte ohmique de 1 mV au maximum à 1 A.cm^{-2}) pour les données de l'ensemble de la plage de courant où nous disposons de mesure. Une étude de sensibilité afin de cartographier complètement ce paramètre sur le domaine fonctionnel de la PàC pourrait permettre d'établir une incertitude de mesure et ainsi valider la précision du modèle. Notons que les points extrapolés, avec l'inflexion de la courbe, sont relativement proches des mesures aux extrémités. Nous utiliserons donc l'identification proposée par cette modélisation pour la suite du chapitre. Notons que l'objectif n'est pas de valider un modèle de R_{HF} , mais de disposer simplement des points nécessaires à la modélisation. Une modélisation linéaire a aussi été proposée mais entraînait une plus grande imprécision suivant les données sur lesquels la modélisation est réalisée. A l'avenir, une étude plus approfondie de ce paramètre pourrait permettre de proposer un modèle plus analytique, en fonction par exemple de la conductivité et de l'épaisseur de la membrane.

3.2.2 Identification des paramètres du modèle

Nous commençons l'identification sur les dernières données collectées dans cette thèse. En effet, suite aux évolutions du matériel, nous accordons un degré de confiance plus important à la fiabilité et la précision de ces derniers résultats. Les dernières données générées sont celles issues de l'essai de cyclage de courbes de polarisation, réalisées avec la méthode la plus aboutie, suite au chapitre 3. Par ailleurs, c'est également la plus complète de par son exploration plus importante de la plage de courant (entre $0,005 \text{ A.cm}^{-2}$ et $1,250 \text{ A.cm}^{-2}$). Les bornes d'identification pour obtenir les paramètres sont les mêmes que celles utilisées dans la thèse de S. Rigal (cf. tableau 5.2).

4. Nous invitons le lecteur, intéressé par l'interprétation des SIE et la méthode des modèles électriques équivalents, à consulter la thèse de G. Fontes.

5. La résistance basses fréquences est difficile à mesurer car elle se trouve à des fréquences très basses où il est difficile de maintenir des conditions opératoires stables. Avec la mesure ou une approximation de cette résistance, il serait alors possible de définir d'autres résistances pour caractériser la PàC dans un modèle dynamique identifié sur les SIE. Une étude bibliographique spécifique est proposée en annexe B.

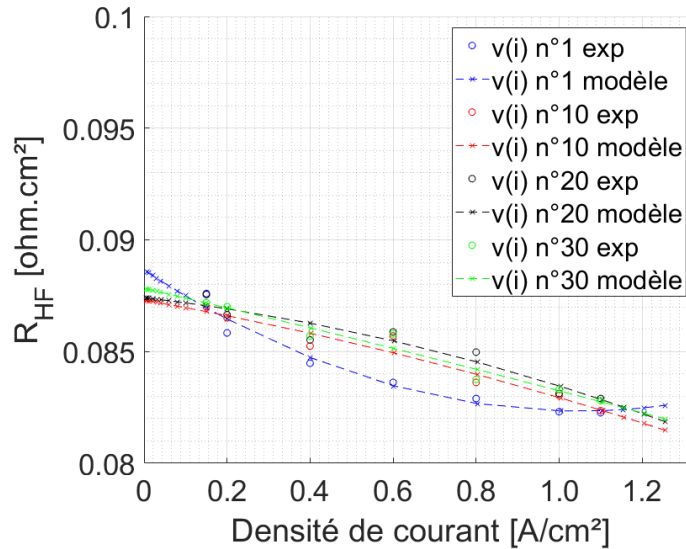


FIGURE 5.2 – Identification d’une équation de second ordre sur les $v(i)$ n° 1, 10, 20 et 30 du cycle $v(i)$ _5. Le comportement du modèle est différent entre la $v(i)$ n° 1 et les autres. Nous pensons qu’il s’agit d’effets de fin de rodage qui impactent les résistances de contacts. L’identification d’une équation du premier ordre pourrait limiter les écarts.

Nous proposons d’analyser temporellement les résultats de l’identification, c’est-à-dire que chaque paramètre est donné à l’instant où la courbe de polarisation est terminée. Les résultats sont proposés sur la figure 5.3. L’objectif de cette modélisation est d’observer l’évolution des paramètres suivant les contraintes apportées au modèle. Tout d’abord, une première identification des quatre paramètres $(\alpha, \beta, j_0, j_{lim})$ est réalisée.

Nous observons des ordres de grandeur différents par rapport à ceux issus des travaux de S. Rigal. En effet, pour une même précision d’identification, il existe différents couples (α, j_0) et (β, j_{lim}) qui peuvent être valides mathématiquement. L’algorithme retient le couple qui apporte le plus de précision alors que le second couple le plus précis pourrait proposer des valeurs largement différentes. En effet, les deux paramètres de chaque couple permettent de dessiner les deux "coudes" (d’activation, aux basses densités de courant et de diffusion, aux hautes densités de courant) comme nous pouvons l’observer en réalisant une étude de sensibilité des paramètres du modèle⁶. Nous pouvons observer le comportement du modèle lorsque nous contraignons la valeur de α à 0,5⁷. Notons que la valeur de 0,5 est choisie pour faciliter les comparaisons avec les autres données analysées dans la suite de ce chapitre et car la valeur de 0,48 (proposé par S. Rigal) n’engendrait pas particulièrement de différences dans l’évolution temporelle des autres paramètres mais par contre permettait de limiter l’erreur relative. Les ordres de grandeur se rapprochent alors de ceux déterminés suite à l’identification proposée dans la thèse de S. Rigal.

Enfin, nous observons que l’application d’une nouvelle contrainte, en fixant le paramètre β à 0,12, n’impacte pas plus particulièrement l’erreur relative moyenne calculée pour chaque densité de courant des $v(i)$. Par contre, nous avons remarqué un effet sur la localisation de l’erreur dans la $v(i)$ mais qui a un impact faible sur la tension modélisée (<3% d’erreur relative) sans considération des très basses densités de courant où l’erreur est la plus importante. En effet, les stœchiométries sont plus importantes en dessous de $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$ car les régulateurs de débits maintiennent leur valeur de débit minimal. De plus, à ces densités de courants, nous ne disposons pas de valeurs mesurées de la R_{HF} et donc nous avons utiliser la modélisation proposée précédemment qui

6. Nous invitons le lecteur, intéressé pour mieux comprendre comment s’ajuste mathématiquement le modèle et les implications pour le travail d’identification à consulter la thèse de Isabelle Labach [Lab16] et Sami El Aabid [El 20]

7. Les valeurs des paramètres sont discutés pour la HT-PEMFC au regard des résultats de la littérature dans la thèse de S. Rigal

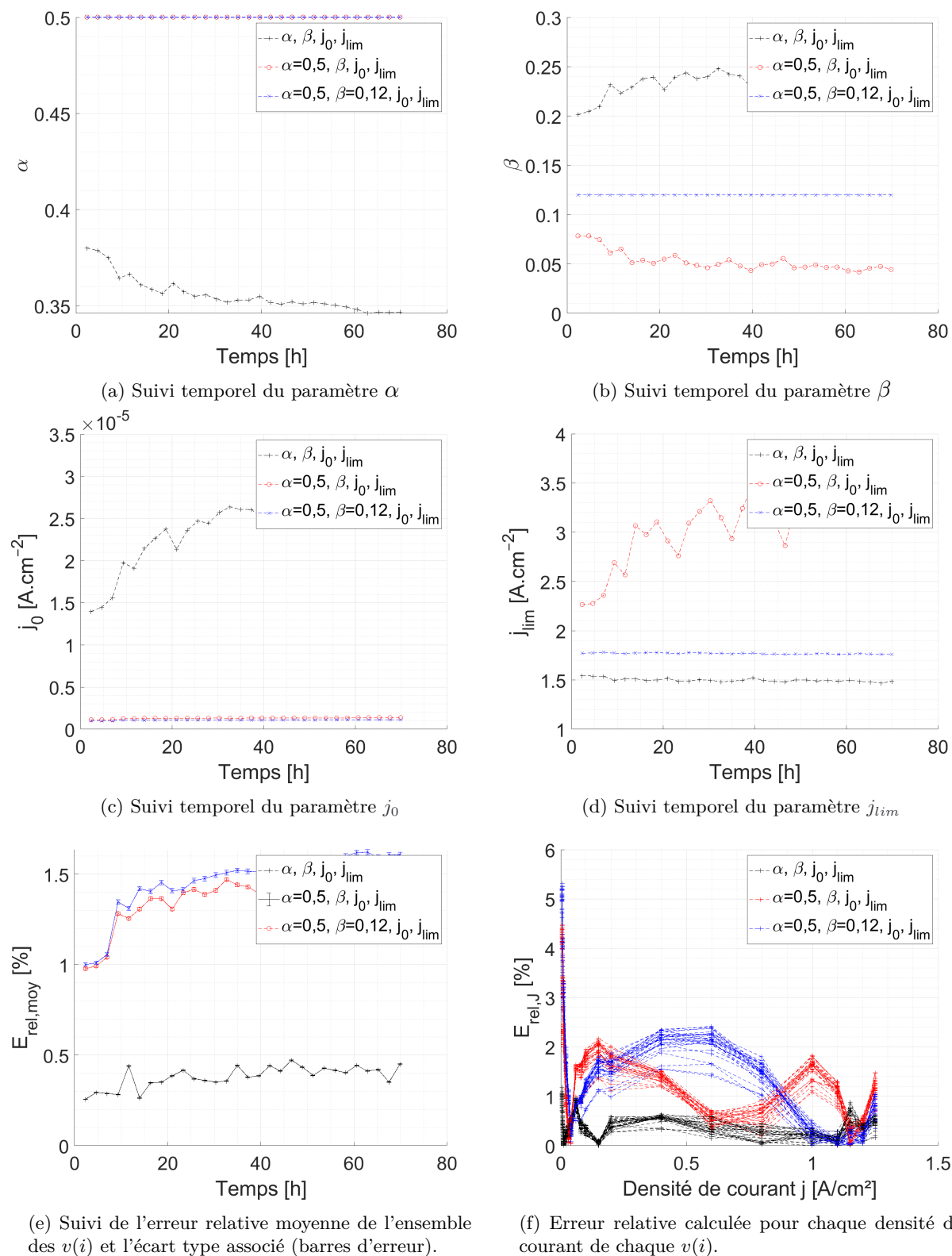


FIGURE 5.3 – Identification de 4, 3 (avec $\alpha=0,5$) et 2 (avec $\alpha=0,5$ et $\beta=0,12$) paramètres sur les données du cycle $v(i)_5$ (cf. chapitre 3). Temps de calcul = 73, 189 et 286 secondes pour 30 $v(i)$.

peut ne pas être valide. Pour vérifier cela, il serait intéressant d'effectuer plusieurs tentatives de modélisation de la R_{HF} et de comparer les impacts sur les erreurs relatives. Ainsi, nous constatons que les paramètres j_0 et j_{lim} sont relativement constants quand on fixe α et β , ce qui est cohérent avec les résultats analysés empiriquement qui n'ont pas montré de dégradation particulière lors de cet essai. En revanche, nous avons observé que les performances de cet AME étaient plus faibles par rapport aux autres AME utilisés pour la campagne de cyclage de $v(i)$ au cours du chapitre 3. Comme nous avons déjà observé des disparités des performances suivant les lots de fabrication des AME, c'est la première hypothèse qui a été faite pour expliquer cette différence.

Nous proposons dans la suite d'effectuer une identification des différents cycles de $v(i)$ dans l'objectif d'analyser les évolutions des paramètres j_0 et j_{lim} , en fixant α et β . Afin d'effectuer une comparaison avec les données de S. Rigal, nous proposons également de les identifier, une nouvelle fois, avec le modèle. Rappelons que dans sa thèse, S. Rigal propose un α constant pris égal à 0,5 et un β différent suivant les AME mais constant pour analyser l'évolution de j_{lim} ⁸.

TABLEAU 5.3 – Valeurs des paramètres identifiés dans la thèse de S. Rigal.

	α	j_0	β	j_{lim}
Multi-conditions opératoires (modèle initial)	0,45	$6,33 \times 10^{-6}$	0,11	1,88
Multi-conditions opératoires (modèle final)	0,48	$3,61 \times 10^{-6}$	0,12	1,69

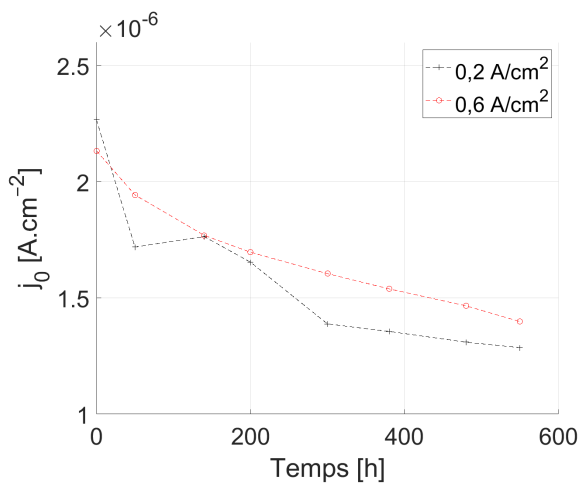
3.2.3 Identification des données de la campagne de vieillissement à courants constants (cf. thèse de S. Rigal)

Afin de pouvoir effectuer une comparaison avec les résultats de la campagne de vieillissement à courants constants (issue de la thèse de S. Rigal), nous proposons de fixer α à 0,5. Cette valeur est particulière pour le modèle car elle permet d'inverser la relation de Butler-Volmer afin de séparer mathématiquement les pertes fortement corrélées d'activation et de diffusion, (permet de les exprimer individuellement en fonction du courant). Dans notre cas, nous appliquons directement l'approximation de Tafel, pour tout $j > j_0$. Nous fixons également β à 0,12 et nous analysons deux essais particuliers issus de la thèse de S. Rigal : un essai à courant constant à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et un essai à courant constant à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ (cf. figure 5.4. Ces deux essais sont effectués avec des caractérisations complètes (c'est-à-dire avec le profil $v(i)$ _3, cf. chapitre 3).

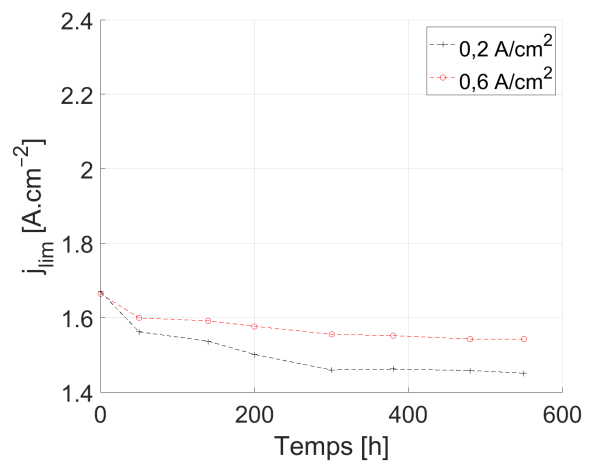
Par comparaison de l'essai de cyclage $v(i)$ _5 avec les essais de vieillissement à courants constants, nous constatons que les évolutions des paramètres sont différents au cours du temps mais ils respectent le même ordre de grandeur dans les heures d'essais pour lesquels les figures sont comparables (première et deuxième $v(i)$ pour le vieillissement à courants constants). En outre, l'extrapolation temporelle du cycle $v(i)$ _5 semblerait plutôt stable comparée aux essais de vieillissement à courants constants qui évoluent largement au cours du temps.

Les courbes de polarisation réalisées au cours du cycle $v(i)$ _5, présenté dans le chapitre 3, sont réalisées avec un AME d'un lot de fabrication plus récent. Pourtant, comme nous allons l'observer dans la suite, cette hypothèse qui pourrait expliquer les performances moins importantes comparées aux autres AME utilisés dans la campagne de cyclage, pourrait être remise en question. En effet, les derniers essais du chapitre 4 sont réalisés avec des AME du même lot de fabrication (mais dans un boîtier différent). Par comparaison, l'identification des données va donc nous permettre de vérifier l'hypothèse réalisée précédemment.

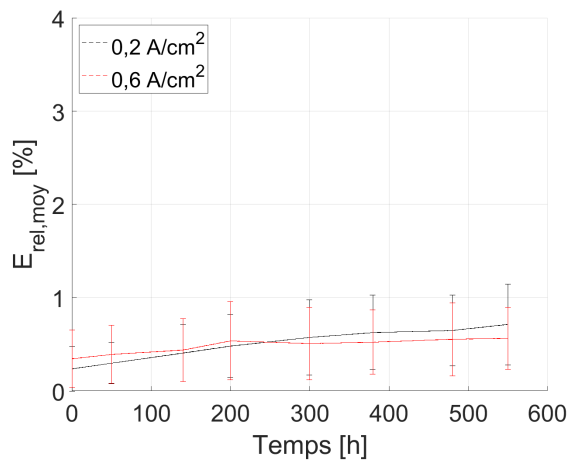
8. Notons que les données ont été validées dans un premier temps avec les mêmes contraintes (sur β particulièrement) et que les mêmes valeurs de paramètres ont été identifiées.



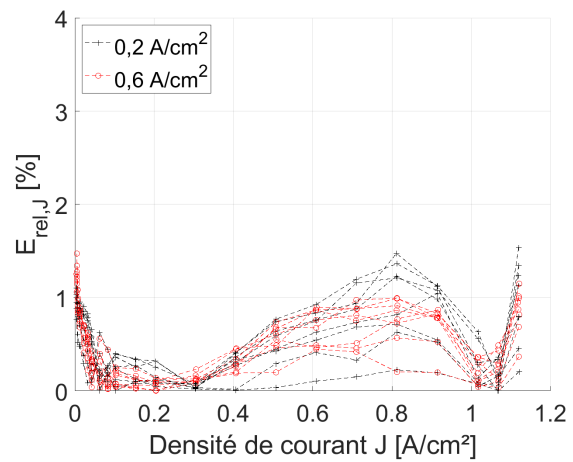
(a) Suivi temporel du paramètre j_0 .



(b) Suivi temporel du paramètre j_{lim} .



(c) Suivi de l'erreur relative moyenne de l'ensemble des $v(i)$ et l'écart type associé (barres d'erreur).



(d) Erreur relative calculée pour chaque densité de courant de chaque $v(i)$.

FIGURE 5.4 – Identification de 2 paramètres (avec $\alpha=0,5$ et $\beta=0,12$) par $v(i)$ sur les données de la campagne de vieillissement à courants constants ($0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$) de S. Rigal. Temps de calcul de 48 secondes pour 24 $v(i)$.

3.2.4 Identification des données de la campagne de vieillissement calendaire (cf. chapitre 4)

Dans cette partie, nous effectuons l'identification des courbes de polarisation, issues des cycles de $v(i)$ effectués pendant la campagne de vieillissement calendaire (cf. chapitre 4). Afin d'établir une comparaison, nous superposons les résultats du cycle réalisé en prolongation de la période de rodage et les résultats du cycle réalisé pour effectuer une des phases de réveil (cf. figure 5.5). Par ailleurs, nous analysons les résultats des deux bancs d'essais⁹. Les paramètres identifiés sont donnés aux temps relatifs de chaque cycle, sachant qu'ils comportent chacun onze $v(i)$.

Nous observons que les évolutions de j_0 et j_{lim} ont tendance à tendre vers une même limite, par extrapolation des données dans le temps. La période de prolongation du rodage par $v(i)$ fait diminuer j_0 sans toutefois arriver jusqu'à sa stabilisation, contrairement à R_{HF} qui évolue peu (cf. chapitre 4). Il aurait été intéressant de poursuivre le cycle de $v(i)$ afin de constater si j_0 se stabilise ou non et ainsi permettre de redéfinir le nombre de $v(i)$ nécessaire à la prolongation de la phase de rodage. La définition d'un critère de stabilité sur le paramètre j_0 pourrait par ailleurs être intéressant afin de valider la répétabilité des $v(i)$ (en vérifiant par ailleurs que les autres paramètres sont également stabilisés). De plus, nous constatons que la période de réveil fait augmenter j_0 et donc diminuer les pertes par activation.

Enfin, effectuons une comparaison avec le cycle $v(i)_5$, dont les paramètres sont identifiés précédemment et qui est réalisé avec un AME du même lot de fabrication mais dans un boîtier différent. Les résultats du chapitre 3 ont permis d'analyser que les performances initiales de cet AME étaient plus faibles que celles des autres AME utilisés pour la campagne de cyclage de $v(i)$. En outre, déjà deux AME (ceux réalisant les cycles $v(i)_4$ sur les bancs H3 et H2 (en reproductibilité) étaient aussi issus d'un lot de fabrication différent. Pourtant, les écarts des tensions sur les $v(i)$ n'étaient pas aussi importants. En comparaison avec les cycles issus de la campagne de vieillissement calendaire, nous constatons que les valeurs des paramètres identifiés lors du cycle $v(i)_5$ semblent similaires pour j_{lim} à celles de la phase de prolongation du rodage (environ 1,8). Ce constat semble donc indiquer que les mécanismes de diffusion s'effectuent de manière similaire. Par contre, nous effectuons un constat différent pour j_0 , étant compris entre 1×10^{-6} et $1,15 \times 10^{-6}$ pour le cycle $v(i)_5$ et entre $1,6 \times 10^{-6}$ et $2,2 \times 10^{-6}$ pour les cycles de prolongation du rodage de l'essai de vieillissement calendaire. Afin de continuer l'investigation, nous proposons de comparer les valeurs de R_{HF} (cf. figure 5.6). Les valeurs sont différentes et les écarts constatés de R_{HF} et de j_0 permettent donc d'établir de nouvelles hypothèses pour expliquer la différence de performances. Nous pouvons nous poser les questions suivantes :

- est-ce que l'utilisation d'un boîtier différent pourrait avoir un effet sur les performances ? Les boîtiers ADVENT sont dans leurs premières utilisations contrairement aux boîtiers BASF.
- est-ce que cette différence peut être dû à un problème de montage de l'AME dans son boîtier ? Un couple de serrage trop faible, suite à une erreur, pourrait par exemple avoir un impact sur les performances (cf. thèse de Kamil Mrozewski [Mro19]).
- est-ce que les performances plus faibles peuvent être attribuées à un défaut de fabrication de l'AME ? Dans ce cas, une étude post-mortem pourrait permettre d'avoir plus d'informations.

Nous proposons de procéder par élimination en comparant les performances avec des essais réalisés sur d'autres AME installées dans le même boîtier et observer comment se comporte les paramètres identifiés du modèle. Nous allons donc poursuivre l'identification sur les résultats des autres essais de la campagne de $v(i)$ (cf. chapitre 3).

3.2.5 Identification des données de la campagne de cyclage de $v(i)$ (cf. chapitre 3)

Dans cette partie, nous proposons l'identification des courbes de polarisation issues de la campagne de cyclage de $v(i)$ (cf. figure 5.7). Seules les identifications des courbes tronquées en

9. Pour rappel, l'objectif de cette campagne d'essais est de comparer l'impact d'une résistance de stockage sur le vieillissement calendaire. Cette résistance est installée sur la PàC du banc H2.

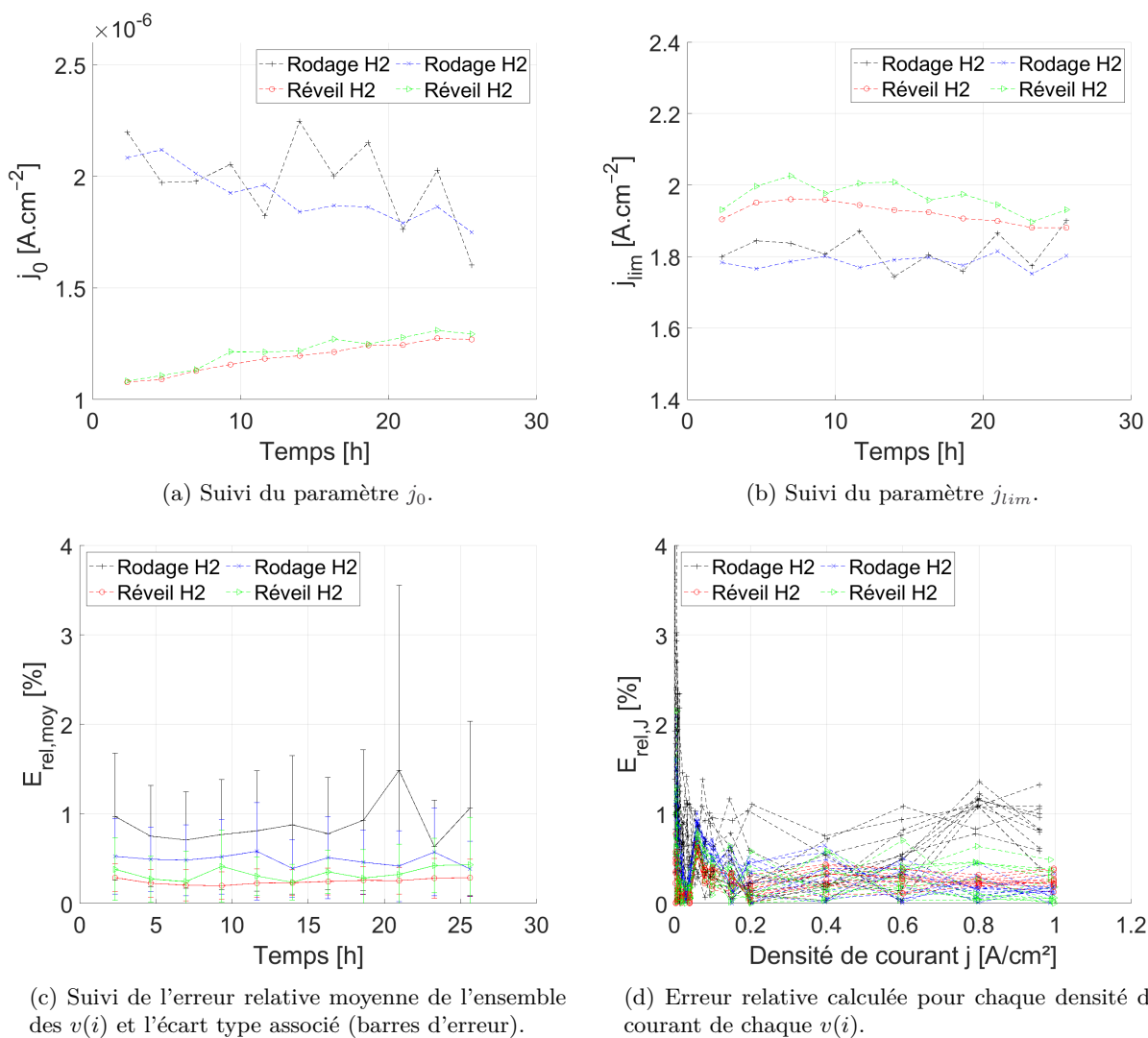


FIGURE 5.5 – Identification de 2 paramètres (avec $\alpha=0,5$ et $\beta=0,12$) sur les données des cycles de $v(i)$ de la campagne de vieillissement calendaire (cf. chapitre 4). Les dernières $v(i)$ réalisées en fin d'essai ne sont pas proposées. Temps de calcul de 109 secondes pour 22 $v(i)$.

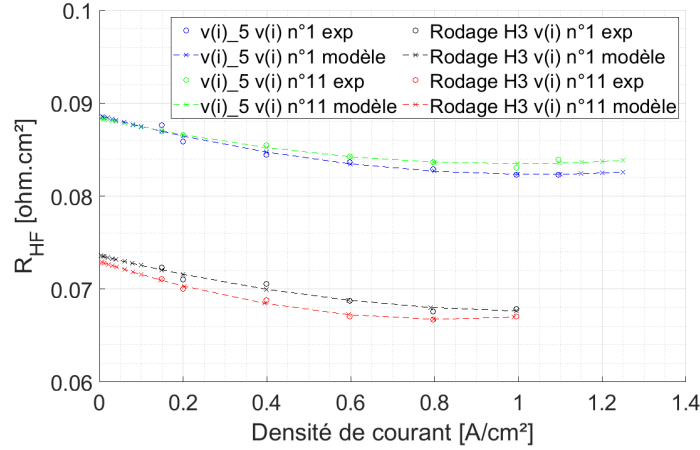


FIGURE 5.6 – Comparaison des valeurs mesurées de R_{HF} et des modèles des des $v(i)$ n° 1 et n° 11 des cycles de $v(i)$ réalisés pour le rodage de la campagne de vieillissement calendaire sur le banc H3 (cf. chapitre 4) et du cycle $v(i)_5$ (cf. chapitre 3).

densité de courant (c'est-à-dire les $v(i)$ issues du cycle $v(i)_4$, réalisées sur les deux bancs d'essais en reproductibilité) ne sont pas présentées car les paramètres identifiés présentent des erreurs relatives trop importantes. Nous pensons que cela peut être dû au fait que le modèle ne dispose pas de points expérimentaux aux basses et aux hautes densités de courant et que le nombre de degrés de liberté est trop important. Ce constat peut être aussi attribué à l'algorithme d'optimisation utilisé. En effet, en utilisant CMA-ES, S. Rigal a réussi à identifier des courbes tronquées en courant¹⁰. Notons également que tous les cycles ne comportent pas 30 $v(i)$, particulièrement ceux des essais réalisés en reproductibilité (sur le banc H2) qui ont subi des problèmes techniques empêchant de terminer complètement les cycles (cf. chapitre 3).

Il est intéressant de constater que les cycles effectués sur le banc H3 et le banc H2 sont identifiés par des paramètres similaires, ce qui permet de conforter que la reproductibilité est bien vérifiée. De plus, les cycles $v(i)_3$ se distinguent des autres cycles par des valeurs plus importantes de j_0 et particulièrement de j_{lim} . C'est ce qui a été constaté au cours de l'analyse du chapitre 3, les effets les plus importants se trouvaient aux fortes densités de courant. Il est intéressant de noter que les autres cycles ont des valeurs très proches et que le modèle ne permet pas vu les valeurs des erreurs relatives d'établir une comparaison fine des cycles entre eux. Un modèle empirique pourrait permettre d'obtenir plus de précisions (cf. chapitre 2).

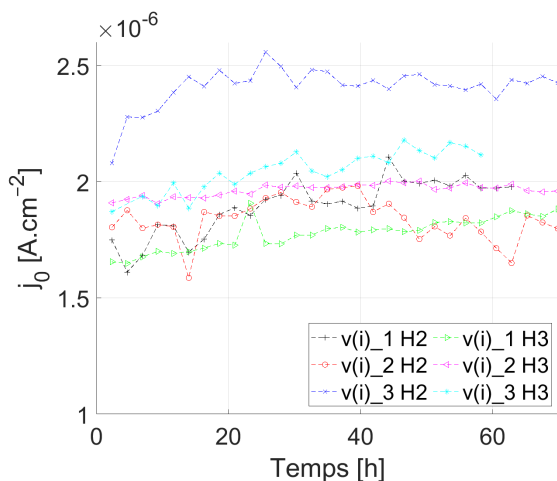
3.3 Discussions

Le modèle semi-empirique permet avec un temps de calcul très court¹¹ de disposer d'indicateurs facilement comparables entre eux. La précision de l'identification est relativement raisonnable (<1,6% en moyenne sur une $v(i)$, c'est-à-dire avec un maximum d'erreurs absolues pouvant aller jusqu'à 15 mV, si on considère un maximum de tension de 865 mV (cf. chapitre 3)).

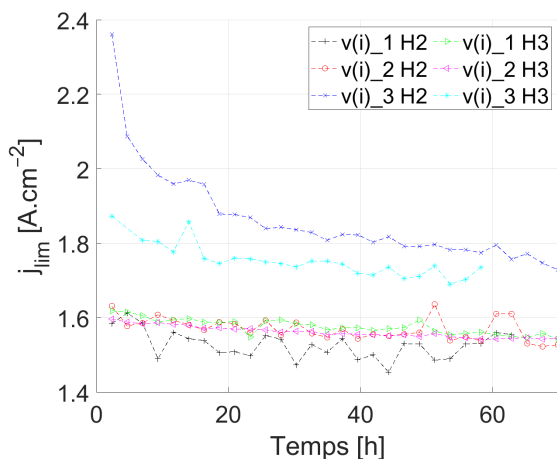
Ce modèle permet donc de rapidement visualiser un défaut ou une dégradation particulièrement s'il est comparé à d'autres évolutions des paramètres. Dans notre cas, c'est le cycle $v(i)_5$ qui semble le moins performant initialement, sans toutefois se dégrader au cours du cycle. En-

10. La convergence vers une solution viable, avec les données ne faisant pas apparaître les "coudes" d'activation et de diffusion, peut s'expliquer par l'identification multi-courbes multi-conditions opératoires de façon simultanées qui peut aider l'algorithme à converger.

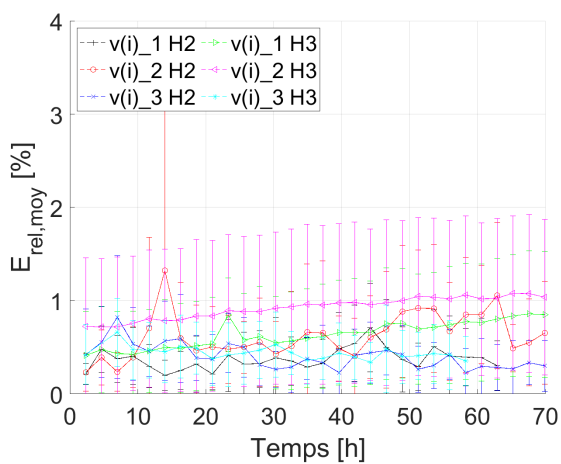
11. Au cours de la thèse, le modèle a été largement repensé dans son organisation et modifié afin d'être optimisé pour effectuer les identifications en moins de temps. Pour indication, le précédent code pour effectuer l'identification, sur un serveur de calcul similaire et en effectuant 1000 lancers, pouvait prendre entre 2 et 3 heures pour identifier environ 27 $v(i)$ (en multi-courbes et multi-conditions opératoires, de façon simultanées et avec une recherche de 4 paramètres). Les identifications étaient plus courtes pour les essais de vieillissement à deux paramètres.



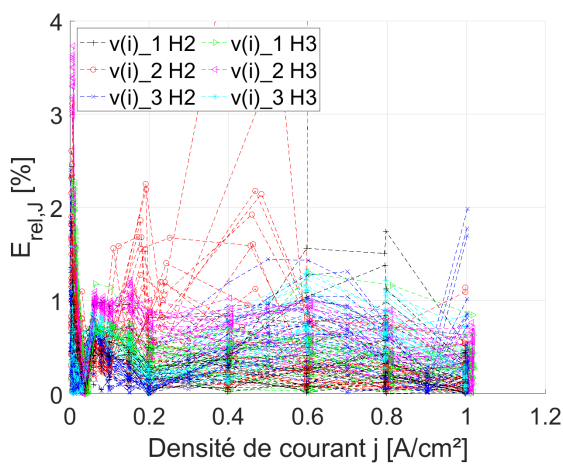
(a) Suivi du paramètre j_0 .



(b) Suivi du paramètre j_{lim} .



(c) Suivi de l'erreur relative moyenne de l'ensemble des $v(i)$ et l'écart type associé.



(d) Suivi de l'erreur relative pour chaque densité de courant de chaque $v(i)$.

FIGURE 5.7 – Identification de 2 paramètres (avec $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,12$) sur les données de la campagne de cyclage de $v(i)$ (cf. chapitre 3). Temps de calcul de 544 secondes pour 185 $v(i)$.

suite, nous retrouvons les essais réalisés par S. Rigal où les performances ont largement diminuées (particulièrement à cause de la corrosion du carbone, cf. chapitre 3) puis enfin, les cycles de courbes de polarisation passant par la TàV de la campagne de cyclage de $v(i)$, proposée dans le chapitre 3.

De plus, la comparaison des cycles de $v(i)$ réalisés pour l'essai de vieillissement calendaire et de l'essai $v(i)_5$ permet de remettre en question l'hypothèse initiale proposée à propos des plus faibles performances constatées lors de l'analyse de l'essai. En effet, les AME sont issus du même lot et elles ont vécu une phase initiale d'essai utilisant des modes opératoires très similaires (cf. chapitre 4). La comparaison avec d'autres données générées sur ce lot de fabrication d'AME pourrait permettre de confirmer ces propos. Par conséquent, nous proposons finalement une nouvelle hypothèse : les plus faibles performances constatées pourraient être liées à un défaut de fabrication ou de montage de l'AME dans son boîtier. Au cours du démontage de l'AME du boîtier, aucune dégradation visible n'a été constatée (une analyse post-mortem pourrait permettre d'établir cette observation à l'échelle du matériau).

4 Perspectives

4.1 Définition d'un modèle de courbe de polarisation de référence

L'ensemble de ces résultats de modélisation constitue une base de données importante de $v(i)$ réalisées avec différents modes opératoires. Comme analysé dans les chapitres précédents ainsi que dans la thèse de S. Rigal, elles ont sollicité différents mécanismes qui ont soit dégradé l'AME, soit permis de retrouver des performances.

Comme les performances ne semblent pas stabilisées sur les courbes de polarisation de la phase de réveil de l'essai de vieillissement calendaire, nous ne disposons donc pas d'autres données dans un état propice à l'identification d'un modèle quasi-statique semi-empirique de la PàC pour servir de référence. A cette fin, il faudrait établir des critères de répétabilité qui permettent de définir, suivant les incertitudes de mesures, quand une $v(i)$ est donnée dans un état stable, c'est-à-dire vérifier qu'elle est non intrusive. Ces réflexions ont été établies au cours de la présente thèse à propos des $v(i)$ (et aussi des SIE) mais elles nécessitent d'être poursuivies.

4.2 Perspectives sur l'identification des transitoires

Les campagnes d'essais réalisées dans cette thèse ont permis de valider les ordres de grandeur des paramètres du modèle "sain", avec différents AME et modes opératoires de $v(i)$ et ainsi de comparer les évolutions des paramètres entre les essais réalisés. Cette modélisation de l'évolution temporelle des $v(i)$ peut être utilisée afin d'identifier d'autres phénomènes qui ont un impact sur l'évolution de la tension et qui peuvent apporter un biais dans l'analyse du vieillissement. En effet, ce potentiel biais a déjà été mis en évidence dans la thèse de S. Rigal par les disparités observées suivant les propositions de calculs des taux de vieillissement qui sont définis, soit à partir des périodes d'endurance, soit par comparaison des $v(i)$.

Nous proposons une hypothèse sur l'origine de ces écarts : l'oxydation du platine (cf. thèse de M. Tognan [Tog18]). En effet, afin d'identifier les phases transitoires générées après les courbes de polarisation, nous avons appliqué le modèle développé par M. Tognan qu'il a adapté de la publication de Darling et al. [Dar03] sur le profil de courant utilisé pour réaliser les courbes de polarisation (pris dans son intégralité, c'est-à-dire comprenant les phases transitoires). La simulation est réalisée à partir d'un modèle dynamique de PàC utilisant les paramètres déterminés pour la $v(i)$ grâce à l'identification proposée dans ce chapitre. Les autres composants dynamiques (inductance de câbles, capacité de double couche et capacité de diffusion) sont définis avec des valeurs constantes identifiées par les caractérisations dynamiques réalisées par S. Rigal (et validées dans la thèse de T. Jarry). Le modèle proposé dépend principalement de la tension. Les premiers résultats sont très encourageants car ils permettent de visualiser les impacts du taux

de recouvrement d'oxyde de platine sur l'électrode (le modèle est à électrodes non dissociées, cf. thèse de G. Fontes) lors de la $v(i)$. Il est intéressant d'observer que suivant l'ordre des paliers effectués, les vitesses des rampes de courant et les différentes stabilisations au cours de la $v(i)$, ce taux de recouvrement évolue avec une certaine latence qui pourrait donc constituer un argument afin de définir des critères de stabilisation des paliers de la courbe de polarisation mais aussi pour les rampes de courant réalisées avant et après la $v(i)$.

Une perspective de ces travaux pourrait donc être de finaliser ce modèle afin de le rendre applicable sur les cycles de $v(i)$, dans le but d'identifier l'évolution du taux de recouvrement d'oxyde de platine et d'améliorer la physique du modèle, tout en permettant une modélisation plus précise des phases transitoires.

5 Conclusion du chapitre

Ce dernier chapitre apporte donc une analyse complémentaire de l'ensemble des données générées et présentées dans cette thèse, en utilisant une modélisation semi-empirique des courbes de polarisation. Cette approche nous a permis d'établir rapidement des comparaisons entre les essais, quels que soit les conditions opératoires et le matériel utilisé. L'application de contraintes sur les paramètres α et β , pour effectuer l'identification des évolutions temporelles de j_0 et j_{lim} , permet de constituer des indicateurs intéressants afin d'établir les évolutions des pertes de tension. Par contre, comme nous avons aussi pu le constater, malgré les erreurs relatives très faibles, elles n'en restent pas moins importantes en comparaison avec un modèle empirique (par exemple, cf. le modèle établi dans le chapitre 2). Ainsi, lorsque les données à comparer sont relativement proches, la précision apportée par le modèle ne permet tout de même pas de les distinguer. Ces analyses doivent donc s'effectuer empiriquement, en prenant en compte les incertitudes de mesures liées au matériel et également aux conditions opératoires.

La modélisation comparative des données à permis d'établir des hypothèses concernant les plus basses performances observées sur le dernier essai de cyclage réalisé au chapitre 3 (mauvais montage ou défaut de fabrication). Ces données avaient à l'origine pour objectif d'être valorisées en établissant un modèle de courbe de polarisation de référence, comme proposé dans les perspectives. En effet, ce cycle a été réalisé avec la $v(i)$ la plus aboutie et la moins dégradante. Ainsi, l'essai en cyclage devait permettre de valider sa stabilité au cours du temps. Malgré cela, ce chapitre constitue une importante base de données pour le modèle quasi-statique en HT-PEMFC. Les paramètres pourront être comparés à l'avenir avec ceux identifiés au cours d'autres campagnes d'essais, particulièrement si les modes opératoires établis dans cette thèse sont utilisés.

Les outils d'identification créés dans la thèse de S. Rigal et optimisés au cours de la présente thèse ne permettent pas, actuellement, de localiser spécifiquement une dégradation. D'autres caractérisations, comme les analyses post-mortem peuvent permettre d'apporter plus d'informations à ce sujet. De cette façon, des améliorations pourront être implémentées au modèle afin d'améliorer la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui régissent une PàC (comme le modèle d'oxydation du platine par exemple). L'objectif proposé pour la suite des modélisations sur la HT-PEMFC au laboratoire est de continuer à contraindre le modèle, avec des données permettant de décrire plus finement la PàC. De notre point de vue, comme la finalité de ces modélisations est avant tout de permettre des simulations à l'échelle du système, les évolutions des paramètres j_0 et j_{lim} semblent, dans un premier temps, suffisantes afin de décrire le vieillissement de la PàC. Ainsi, l'ensemble des résultats peuvent être appliqués au cours d'essais de vieillissement à courants constants et également d'essais dynamiques, afin de proposer un modèle permettant d'effectuer un pronostic de durée de vie des composants et l'appliquer sur des profils de mission spécifiques à l'utilisation du système PàC¹².

12. Nous invitons le lecteur, intéressé par la simulation de profils de mission de type aéronautique, à consulter la thèse de T. Jarry qui propose des simulations de différents systèmes hybridés avec une HT-PEMFC.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux proposés dans la présente thèse a pour objectif principal de répondre aux problématiques établies au cours de celle de Sylvain Rigal. C'est la première direction proposée par Christophe Turpin, Amine Jaafar et Théophile Hordé (anciennement co-encadrant de la thèse pour Safran Power Units, remplacé par la suite par Sofyane Abbou) afin d'assurer une continuité scientifique entre le projet FUCHYA et le projet PIPAA concernant la technologie HT-PEMFC. Dans les travaux de S. Rigal, les premiers essais ont en effet été réalisés sur la HT-PEMFC au sein du laboratoire LAPLACE, en valorisant tout le savoir-faire déjà accumulé sur la LT-PEMFC. Malgré une étude bibliographique conséquente sur la HT-PEMFC, les particularités de cette technologie sont devenues la source de nouveaux questionnements, particulièrement pour l'adaptation des modes opératoires. En outre, les résultats d'essais de S. Rigal ont mis en lumière des disparités dans les performances initiales des AME, ainsi qu'une sensibilité aux dégradations plus importantes. Les taux de vieillissement de la tension de ces essais se sont avérés supérieurs à ceux de la littérature pour le même type d'essais. Ces dégradations sont attribuées en premier lieu à la corrosion du carbone, sollicitée au cours des changements de gaz, particulièrement au cours des arrêts/démarrages et du passage aux hautes tensions (jusqu'à la tension à vide). De plus, en prévention de potentielles fuites d'électrolyte, les essais ont été réalisés à pression ambiante. Les performances étant dépendantes des pressions partielles des gaz, la variation de la pression atmosphérique peut avoir aussi un impact sur l'analyse des résultats. Des essais complémentaires ont alors été effectués afin de commencer à confirmer ces premières hypothèses (caractérisation de la sensibilité à la pression par exemple au cours d'une étude de sensibilité aux conditions opératoires, cf. chapitre 2, réalisée par Mélanie Grignon, ingénieure d'essais au sein du projet PIPAA pendant une certaine période) et aussi pour améliorer les modes opératoires afin de limiter, voire d'éviter certaines dégradations (par exemple, avec l'utilisation d'une résistance de décharge et d'une courbe de polarisation tronquée en courant pour éviter les hautes tensions). Ces nouveaux résultats ont également confirmé que les performances étaient largement moins dégradées sans caractérisation de suivi au cours d'un essai de vieillissement à courant constant (cet essai a duré 2400 h, cf. chapitre 2, réalisé par Antoine Escande, ingénieur d'essais au sein du projet PIPAA pendant une certaine période).

Dans le but de valider rigoureusement ce dernier constat et de déterminer l'origine plus spécifique de la dégradation, une première campagne expérimentale importante a été réalisée dans la présente thèse. Les travaux se sont focalisés sur l'étude des caractérisations et particulièrement des courbes de polarisation (travail effectué conjointement avec S. Rigal, cf. chapitre 3). L'objectif était de définir dans quels cas les courbes de polarisation peuvent être dégradantes pour la PàC, de quantifier cette dégradation et de proposer une méthode pour réaliser une caractérisation non dégradante pour les futurs essais. Des premiers essais préliminaires, qui ont servi de base pour la maîtrise du matériel et des modes opératoires d'essais, ont permis de construire un protocole d'expérimentation spécifique afin de comparer les courbes de polarisation, protocole qui peut être utilisé pour d'autres caractérisations ou spécimen d'essais. L'objectif in fine est de garantir que les caractérisations ne sont pas intrusives à l'égard des performances de la PàC et donc qu'elles peuvent être utilisées régulièrement pour effectuer le suivi d'un essai de vieillissement. Les résultats montrent que, suivant les points de fonctionnement précédant une caractérisation, la PàC peut se trouver dans un état différent, propice à une dégradation comme la corrosion du carbone,

qui est par ailleurs catalysée par un passage à la tension à vide. Ils montrent aussi que la stratégie proposée de réaliser des caractérisations tronquées peut être sujette à l'accumulation de pertes réversibles, un passage aux hautes tensions permettant de régénérer les performances. Ces essais sont aussi les premiers en mono-cellule avec l'utilisation d'un capteur de CO₂, nouveau matériel mis en place par Maël Durand (un des autres doctorants du projet PIPAA) sur la plateforme d'essais, qui a permis d'établir des résultats à propos de la corrosion du carbone. **Ainsi, comme résultat principal, nous confirmons qu'il faut éviter complètement la mesure de la tension à vide pour un AME Advent^{PBI}.** L'ensemble des analyses réalisées dans le chapitre 3 a permis également de montrer la nécessité de maîtriser une caractérisation de référence complète et initiale de la PàC, afin de garantir et valider la bonne réalisation des premières phases de vie. C'est dans ce but que la phase initiale des essais proposés est conçue : il s'agit de limiter toute potentielle dégradation et tendre vers la validation systématique de la reproductibilité de cette phase d'essai. Les résultats sont très encourageants, vu les performances initiales obtenues sur deux lots différents d'AME et cela, malgré une légère disparité entre les deux lots. La mise en place d'un essai en reproductibilité a d'ailleurs permis d'établir les différences inhérentes au matériel, c'est-à-dire les incertitudes des mesures et des régulations, qui ont un impact non négligeable sur les performances.

L'analyse des résultats a aussi démontré que les conditions opératoires non régulées, particulièrement la pression atmosphérique, pouvaient être à l'origine d'un biais dans la comparaison des résultats. En effet, au cours d'un essai, la pression atmosphérique a diminué jusqu'à atteindre une valeur très basse à la dernière caractérisation. Comme les résultats étaient très proches, nous devons donc analyser les incertitudes apportées par cette variation sur une courbe de polarisation. Les travaux réalisés juste après la thèse de S. Rigal sur l'étude de sensibilité à la pression et à la température ont abouti à l'élaboration d'un modèle empirique et à la définition de coefficients de réajustement de la tension (méthodologie proposée par Olivier Rondeau, ingénieur à Safran Power Units, et inspirée par son expérience en turbine à gaz au sein de Safran Power Units, autour des essais réalisés par M. Grignon). Ces réflexions ont été prolongées par A. Escande qui a proposé et mis en place l'idée d'utiliser des moyens de post-traitement basés sur les plans de régression (cf. chapitre 2). Afin d'analyser les résultats de la campagne de cyclage de $v(i)$, ces méthodes ont été vérifiées, complétées et finalement valorisées dans deux conférences internationales puis dans une publication de revue scientifique. **Nous avons ainsi validé l'utilité de connaître la sensibilité aux conditions opératoires spécifique à un essai pour déterminer l'incertitude qu'elle peut amener dans une comparaison entre plusieurs essais.** Après cette campagne (cyclage de $v(i)$), les modes opératoires proposés pour le début de vie ont donc été confirmés pour la suite du projet et une nouvelle perspective a été également établie : **le cyclage de courbes de polarisation peut aider à diminuer les pertes ohmiques et stabiliser l'état de la PàC!** A cette fin, le suivi de la résistance hautes fréquences grâce aux mesures des SIE peut constituer un indicateur pour valider, par exemple, la fin d'une période de rodage. Une nouvelle étude a été alors initiée afin de définir les moyens de vérification de la répétabilité d'une caractérisation et donc de la stabilité du système. En effet, une caractérisation qui solliciterait une dégradation par exemple, à la fin de celle-ci, perturberait le système pour la suite de l'essai même si cette dégradation était légère. **La seule possibilité pour s'en assurer est donc au moins de réaliser deux caractérisations en répétabilité et de vérifier la stabilité du système.**

Les essais effectués en reproductibilité sur un second banc d'essai ont révélé les limites du matériel. C'est particulièrement par les réalisations des SIE que de nombreuses questions ont vu le jour par des constats de fortes disparités dans les mesures de résistances hautes fréquences (valeurs et fréquences de coupure) et particulièrement pour les hautes fréquences. La difficulté de garantir un état stable de la PàC aux basses fréquences n'a pour l'instant pas été étudiée. En effet, nous avons pu mettre en évidence l'impact des amplitudes des SIE sur le système afin d'établir des mesures fiables. Des simulations ont alors été réalisées afin d'analyser le comportement d'un MFC (régulateur de débit) piloté par le courant d'une SIE et donc l'importance du choix de l'amplitude.

Cette étude a entraîné plusieurs questions sur la mise en œuvre des SIE, particulièrement autour de la sensibilité à stœchiométrie d'air qui, comme l'a mis en évidence S. Rigal dans sa thèse, pourrait être ajustée à 2,5 voire 3 pour être stable à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Ce constat doit être éprouvé pour les autres courants. Les SIE se réalisant sur les paliers de la courbe de polarisation, il n'est pas évident de venir modifier la stœchiométrie au cours de la $v(i)$ si le pilotage du banc n'est pas centralisé et séquençable automatiquement, comme sur les bancs de vieillissement utilisés par M. Durand.

Le sujet des SIE a été ainsi abordé comme une autre ouverture des travaux de S. Rigal, qui avait montré qu'il était nécessaire de se concentrer tout particulièrement sur le sujet de leur interprétation en HT-PEMFC. Les réflexions ont entraîné des travaux importants sur le matériel. En effet, en partant de l'analyse des disparités entre les bancs d'essais, nous avons pu déterminer les différentes configurations et surtout la bonne mise en œuvre d'une SIE sur une HT-PEMFC. Nous avons spécifiquement identifié des problèmes de mode commun ou encore de référencement de la mesure de potentiel à l'anode. Ces constats ont conduit à des travaux de rétro-ingénierie sur le matériel nous permettant de réaliser ces caractérisations (conjointement avec Olivier Abassie, ingénieur de la plateforme d'essais au LAPLACE) afin de comprendre l'établissement des données et surtout le calcul des indicateurs fournis par ce matériel, comme le taux de distorsion harmonique.

Nous avons alors choisi d'adapter le matériel pour la réalisation de SIE plus précises. C'est ce qui a entraîné des phases de conception, de commande et d'installation du matériel, portées par Sylvain Rigal (au cours de son post doctorat), améliorations inspirées fortement du travail mené par Thomas Jarry (et Eric Bru, ingénieur d'études au LAPLACE) lors de la conception du banc d'essai utilisé pour les travaux de sa thèse au sein du projet PIPAA. Ces améliorations ont été déterminantes pour les études réalisées par la suite. En effet, face aux résultats encourageants sur la stabilité des courbes de polarisation et les analyses proposées pour répondre aux problématiques des dégradations établies par S. Rigal (dans sa thèse), les travaux de la thèse ont été logiquement orientés par C. Turpin, A. Jaafar et S. Abbou vers l'interprétation des SIE. Dans cet objectif, avec S. Rigal (post doctorant), nous avons commencé à définir des indicateurs de répétabilité des SIE et surtout mis en place l'organisation d'une véritable base de données, structurée pour faciliter la valorisation des résultats. Le but était de proposer en réalisant une analyse statistique des différentes SIE (et également des courbes de polarisation) établies depuis la thèse de S. Rigal en HT-PEMFC, une caractérisation de référence complète, statique et dynamique, non dégradante suite à la phase initiale d'essai de l'AME Advent^{PBI} en mono-cellule. Nous pensons que le modèle établi dans la thèse de S. Rigal et l'ensemble des données présentées dans la présente thèse, particulièrement les données modélisées au chapitre 5, constituent cette première base de données. **La réalisation d'un essai de cyclage comme proposé en fin de chapitre 3 (cet essai a eu lieu à la fin de la thèse) doit être mis en place avec une caractérisation du CO₂, la réalisation de la reproductibilité et le contrôle de la pression atmosphérique pour valider cette caractérisation de référence.** La finalisation de ces travaux pourra donc constituer une première perspective.

L'application des derniers modes opératoires, avec le nouveau matériel et aussi des AME et des boîtiers fraîchement fabriqués, a été alors proposée pour poursuivre les premières réflexions sur le vieillissement calendaire. En effet, ce sujet a été défini comme une étude à réaliser dès le début du projet PIPAA, par Safran Power Units, sachant qu'il a constitué une thématique collective entre la présente thèse et celle de M. Durand, portant sur les arrêts et démarrages. Comme pour la campagne de cyclage de $v(i)$, des essais préliminaires ont été réalisés. Afin d'établir rigoureusement les premiers constats effectués, la seconde campagne expérimentale importante en HT-PEMFC de cette thèse (cf. chapitre 4) a été mise en place. **L'utilisation du nouveau matériel et des derniers modes opératoires ont démontré qu'une excellente reproductibilité entre les résultats expérimentaux des deux bancs d'essais était obtenue.** Pourtant, contrairement à la campagne expérimentale pour l'étude des $v(i)$, les performances ne se sont pas stabilisées suite au cyclage de $v(i)$, effectué pour prolonger le rodage et dans l'objectif de valider leur répétabilité.

bilité. Cette phase mérite donc une plus grande étude qui doit mener à l'élaboration d'indicateurs pour valider et garantir cet état initial reproductible en début de vie. Une seconde perspective est donc de commencer par prolonger le cyclage jusqu'à la stabilisation. L'atteinte de la répétabilité, en mono-cellule, permettra alors de disposer de données pour les stacks et d'établir des études comparatives par facteur d'échelle ; le stack pouvant être défini comme un empilement de cellules de référence, générant une tension à laquelle est soustraite des pertes spécifiques. Les essais en stack ont été réalisés dans deux thèses (S. Rigal et M. Durand) et sont déjà maîtrisés par Safran depuis un certain temps. En outre, nous pensons que ces indicateurs pourront servir comme une base de comparaison. **Si nous poursuivons dans cette optique, nous pensons que nous pourrions concrétiser la phase d'assemblage et de rodage pour atteindre une qualité industrielle.** C'est pour cela qu'également, dès le début de la thèse, l'étude du vieillissement calendaire, conjointement avec M. Durand, devait servir à établir une première base de réflexion sur le stockage non dégradant. En effet, garantir un stockage non dégradant est utile à la fois pour une phase de début de vie et également au cours de l'utilisation d'un système PàC, par exemple, en attente entre deux missions. **Une piste de dégradation potentielle au cours du stockage, liée à l'établissement d'une tension, est proposée dans la présente thèse. Cette tension ne semble pas être la source d'une dégradation malgré qu'elle puisse exister un certain temps.** Nous observons tout de même une dégradation mais qui ne semble pas irréversible. **L'application de protocoles de réveil, afin de régénérer la tension, permet de retrouver un état proche des performances initiales. Cette étude constitue une première base de réflexion.** Elle doit être approfondie pour valider qu'un stockage non dégradant est possible et que les travaux doivent se focaliser sur les pertes réversibles et l'élaboration d'un protocole de réveil avant d'être validés sur stack (des résultats ont déjà été proposés dans la thèse de M. Durand) et de réaliser des stockages en environnement embarqué. Un objectif secondaire, dans cette thèse, a été également de valoriser les travaux du projet PIPAA, réalisés parallèlement aux travaux des différentes thèses. C'est particulièrement le chapitre 2 qui est rédigé dans ce but et dont nous avons précédemment discuté les origines et son application. Les sensibilités aux conditions opératoires établies permettent de considérer les résultats des campagnes de S. Rigal avec un nouveau point de vue. En effet, si nous considérons respectivement un taux de vieillissement de $25 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ à $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $100 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ à $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, calculé sur 600 h, la dégradation sur la tension est respectivement de l'ordre de 15 mV et de 60 mV. Il est donc envisageable que la pression ait eu un effet non négligeable sur ces essais (40 mbar de variation de la pression atmosphérique peut entraîner une variation de l'ordre de 2,5 mV à $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de 6,5 mV à $1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et ainsi potentiellement diminuer respectivement les taux à $20 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ et $89 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$). Notons que les dégradations analysées dans la thèse de S. Rigal ont été particulièrement importantes en début d'essai et qu'il ait été possible en extrapolant les résultats sur des durées supérieures que les taux de vieillissement aient diminué (la dégradation de la tension n'est pas linéaire). **L'impact est donc plutôt léger pour les dégradations aux fortes densités de courant, mais peut changer l'ordre établi pour les basses densités de courant où les taux calculés sont plus proches entre eux (particulièrement entre $0,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).** Au regard des analyses de la présente thèse, nous confirmons également l'hypothèse proposée concernant la dégradation due aux caractérisations. Nous avons pu établir ce résultat pour les courbes de polarisation, mais il faudrait étendre l'étude aux autres caractérisations réalisées pour le suivi d'un essai de vieillissement, comme le balayage en courant BF de forte amplitudes et les voltammétries¹³.

13. Des voltammétries ont été réalisées au cours de la thèse mais n'ont pas été spécifiquement valorisées. En effet, les résultats de la thèse de S. Rigal ont montré la difficulté de déterminer des paramètres comme la surface électro active ou encore le courant de perméation, couramment exploités en LT-PEMFC. Dans la présente thèse, les voltammétries ont été seulement observées pour analyser si des variations étaient visibles et apporter des informations complémentaires. La réalisation des voltammétries, l'étude de leur potentielle dégradation et leur interprétation doivent être poursuivies. Nous invitons le lecteur intéressé à consulter les perspectives proposées à ce sujet dans la thèse de M. Durand [Dur22]. Nous invitons également le lecteur intéressé par les balayages BF à lire la thèse de T. Jarry [Jar22] qui exploite les paramètres issus de ces caractérisations dans un modèle dynamique.

Afin d'élaborer un nouvel indicateur, la fin du chapitre 2 propose de réaliser un plan d'expériences réduit au début et à la fin de chaque essai. Cette proposition a été expérimentée dans le chapitre 4 pour la campagne de vieillissement calendaire. Cette campagne a permis d'utiliser les derniers matériels et modes opératoires. Elle était donc l'occasion de mettre en place les dernières propositions d'amélioration du rodage, mais aussi de caractérisation de sensibilité de début et fin d'essai. Nous pensons que l'établissement d'une base de donnée de ces sensibilités permettrait d'en apprendre plus sur l'impact de la pression et de la température. Dans le futurs, nous pensons qu'il serait intéressant de continuer à réaliser les caractérisations proposées en début et fin d'essai pour établir les coefficients et continuer d'analyser de quelles manières elles peuvent constituer un indicateur du vieillissement ou de diagnostic. C'est une question posée dans le chapitre 4, où une variation de pression non souhaitée à la cathode pourrait avoir permis de recouvrer les performances initiales. On peut légitimement se poser la question, vu les allures des sensibilités déterminées pour la pression, si un diagnostic aurait pu être appliqué.

De plus, nous sommes convaincus qu'une régulation de la pression aux sorties des gaz couplée avec un étage de condensation peut être utilisé systématiquement sur les bancs d'essais sans risque de d'obstruction en cas de fuite d'électrolyte. En effet, cela servira autant pour effectuer les plan d'expériences réduits de début et de fin d'essais, que pour réaliser de potentielles tentatives de montée et descente en pression, seconde piste d'une potentielle action à réaliser pour régénérer les performances en cas de pertes réversibles (cf. chapitre 4; la première étant le cyclage de $v(i)$ et particulièrement le passage aux hautes tensions sans toutefois atteindre la tension à vide).

Enfin, les perspectives de la modélisation sont très encourageantes et nous pensons qu'une attention particulière doit y être portée pour la suite. Le modèle peut être complété si une validation rigoureuse de l'implémentation réalisée sur l'oxydation du platine peut être effectuée. Nous pensons que la connaissance de la tension d'émission du CO_2 (par exemple grâce à la proposition de la méthode dans le chapitre 3) peut constituer un indicateur permettant potentiellement de localiser la dégradation (ce qui reste délicat car le volume des canaux est négligeable devant celui des autres équipements). D'autres indicateurs pourraient être identifiés par l'utilisation d'une électrode de référence de type NPL, couplée au capteur de CO_2 (comme proposé dans l'étude bibliographique de l'annexe B). De cette façon, le calcul de la masse de carbone pourrait être réalisé. Il faudra déterminer quelle masse perdue de carbone est critique (par exemple en s'inspirant de l'essai de vieillissement à la tension à vide de S. Rigal) et à quelle tension exacte le CO_2 commence à être émis suivant l'évolution de cette tension dans le temps ou par rapport à l'état de santé de la PàC. En effet, il est possible qu'avec le vieillissement, la corrosion du carbone survienne malgré les précautions prises. Nous sommes donc à l'heure actuelle en mesure d'essayer de l'intégrer dans nos modèles de pronostic de durée de vie si bien évidemment cette réaction ne peut pas être évitée (suivant les missions par exemple). Finalement, nous considérons que la poursuite des travaux amorcés sur la réalisation d'échantillons en vue d'analyses post-mortem pourra, dans le futur, apporter de nouvelles informations pour caractériser les dégradations et les implémenter dans un modèle de durée de vie.

Annexes

Annexe A

Compléments d'études bibliographiques

Figures

A.1 Montage d'une électrode de référence dans une pile à combustible, figure issue de [Hin12].	153
A.2 Comparaison de plusieurs configuration de mesures de potentiel local, figure issue de [Pie07].	154
A.3 Montage NPL en LT-PEMFC, figure issue de [Hin12].	154
A.4 Montage NPL en HT-PEMFC, figure issue de [Kas13a].	155
A.5 Caractérisation du potentiel anodique d'une HT-PEMFC, figure issue de [Kas13a].	155
A.6 Cartographies des fronts de potentiels d'une LT-PEMFC grâce à plusieurs mesures NPL, figure issue de [Hin12].	155
A.7 Utilisation d'un capteur de CO ₂ avec des mesures de potentiels locaux, figure issue de [Bri14]	156
A.8 Réalisation de SIE locales pour cartographier spatialement la résistance aux hautes fréquences, figure issue de [Eng18].	156
A.9 Réalisation et interprétation par circuit électrique équivalent des SIE.	157
A.10 Interprétation d'une SIE réalisée sur un AME BASF Celtec®-P1100-W et Dapozol®-G55, figure issue de [Li16].	157
A.11 Calcul du THD. La fréquence de plus haute amplitude est détectée comme étant la fréquence fondamentale V_1 et les V_i sont alors définis comme les harmoniques. Figure issue de [Tho14].	158
A.12 Utilisation du taux de distorsion harmonique pour détecter des appauvrissements de réactifs.	159
A.13 Comparaison de SIE réalisée avec un effet de l'inductance du câble important et avec un système spécifique pour le compenser, figure issue de [Van14].	160
A.14 Fonction qui permet de réaliser l'analyse DRT, figure issue de [Sch16].	161
A.15 SIE et application des relations de Kramers-Kronig avec le calcul du résidu, figure issue de [Sch16].	161
A.16 Comparaison des spectres avec différentes conditions opératoires.	162
A.17 Comparaison des SIE et DRT avec différents gaz à la cathode.	162
A.18 Schéma d'une électrode de référence en sandwich entre deux AME et installation, figure issue de [Bev20].	163
A.19 Distinction des contributions anodiques et cathodiques par analyse DRT avec une électrode de référence, figure issue de [Bev20].	163
A.20 Contribution des différents pics représentés sur le diagramme de Nyquist d'une SIE, figure issue de [Sch16].	164
A.21 Attribution des pics de la DRT aux mécanismes physico-chimiques qui se déroulent dans une LT-PEMFC, figure issue de [Hei18].	164

1 Modélisation thermique : résultats d'études CFD

En réalisant une modélisation de Computational Fluid Dynamics (CFD) avec le logiciel ANSYS Fluent, en 2008, Peng et al. [Pen08] montrent que le maximum de température est localisé au niveau de la couche catalytique de la cathode et que la température moyenne d'une PàC augmente avec le courant. L'objectif est de prédire le comportement en transitoire d'une HT-PEMFC, en implémentant l'effet de la capacité double couche aux modèles précédemment développés en LT-PEMFC. Dans cette simulation, la variation de la capacité double couche avec le potentiel est ignoré. La capacité double couche provoque une variation plus douce du courant en réponse à un changement des conditions opératoires. En considérant la chaleur produite par la réaction électrochimique à la couche catalytique cathodique et les pertes ohmiques, une augmentation de $0,8\text{ °C}$ en $0,1\text{ s}$ et à $1,1\text{ °C}$ en 1 s est observée dans la membrane lorsque la tension évolue de $0,6\text{ V}$ ($0,075\text{ A.cm}^{-2}$) à $0,4\text{ V}$ ($1,025\text{ A.cm}^{-2}$). Cette augmentation de température entraîne celle de la conductivité ionique de la membrane et donc des performances de la PàC. Ces données n'ont pas été vérifiées expérimentalement.

Notons que le même groupe de recherche, en 2006 [Pen06], a également montré en effectuant une simulation non-isotherme (étude CFD avec ANSYS Fluent) qu'il existe un maximum de différence de température de $1,6\text{ °C}$ à $0,4\text{ V}$ ($1,025\text{ A.cm}^{-2}$) par rapport à $0,8\text{ V}$ ($0,075\text{ A.cm}^{-2}$). A forte densité de courant, ce maximum change de localisation, partant de la couche catalytique cathodique près des canaux de gaz pour aller vers la région qui se situe auprès de la surface du collecteur de courant. Ces résultats sont toutefois fortement dépendants de la géométrie et des dimensions de la surface du collecteur de courant.

En 2016, Caglayan et al. [Cag16] montrent qu'à haute tension la densité de courant locale est presque uniforme et que la diminution de cette tension engendre des non-uniformités dans la distribution de courant (étude CFD avec le logiciel Comsol). En 2018, la même équipe de recherche [Cag18], réalise un modèle non-isotherme afin de le comparer à son modèle précédent et à d'autres de la littérature. Ce modèle prend en compte la variation de la concentration d'hydrogène à l'anode, contrairement aux autres modèles, même si sa variation est faible (car l'hydrogène est pur contrairement à la cathode où l'air est mélangé avec de l'azote). Cette prise en compte entraîne une variation de la pression de 200 Pa dans les canaux anodiques contre 6400 Pa à la cathode avec des réactifs à 165 °C . La densité de courant lors du passage de $0,6\text{ V}$ à $0,45\text{ V}$ est plus importante à l'entrée cathodique et elle décroît le long des canaux avec la consommation de l' O_2 . C'est à l'entrée cathodique qu'il y a une plus grande concentration d'oxygène. La pression est aussi plus haute à cet endroit du fait de la production de l'eau. La variation de température dans la cellule est de $0,18\text{ °C}$ à $0,6\text{ V}$ ($0,224\text{ A.cm}^{-2}$ en moyenne) et de $0,31\text{ °C}$ à $0,45\text{ A.cm}^{-2}$ ($0,313\text{ A.cm}^{-2}$).

La simulation CFD (avec ANSYS Fluent) de Oh et al. [Oh14] en 2014, permet d'observer une différence de température de 2 °C tout au long de la CD cathodique. Cette étude est réalisée avec des conditions opératoires de $0,6\text{ A.cm}^{-2}$ et 160 °C ,

En 2015, Sun et al [Sun15] établie par simulation que la distribution de température n'est pas homogène. Elle diminue dans le sens de l'écoulement du réactif tout en augmentant de l'anode vers la cathode. L'élévation de la température entraîne de meilleures performances. Cela s'explique par l'augmentation de l'activité catalytique qui entraîne l'augmentation du potentiel réversible (potentiel de Nernst) et diminue les pertes d'activations tout en augmentant la conductivité protonique et en générant une meilleure uniformité de la densité de courant le long des canaux. Cette étude montre également qu'une CD plus poreuse améliore les performances en raison d'un transfert de masse d'oxygène favorisé vers les sites de réaction. Par ailleurs, une CD plus fine augmente également les performances en raison d'une diminution de la résistance au transfert de masse d'oxygène. L'augmentation de la température de la PàC et de la porosité de la CD ainsi que la diminution de l'épaisseur de la CD améliorent les performances des HT-PEMFC. Parmi ces trois facteurs, c'est la porosité qui a un effet plus significatif sur les performances.

Une simulation de CFD avec le logiciel Fluent, réalisée en 2012 par Kvesic et al. [Kve12]

atteste que la différence maximale de température dans un stack est approximativement de 1%. La validation expérimentale avec un stack utilisant 5 AME BASF Celtec[®]-P 1000 de 200 cm² refroidi à l'huile et avec des plaques d'écoulement en graphite montre que la différence maximale de température dans le stack ne dépasse pas 10 °C (2 °C à 0,3 A.cm⁻² et 5 °C à 0,6 A.cm⁻²). Notons qu'en 2012, Lüke et al. [Lük12] montrent expérimentalement un maximum de différence de 3 °C à 0,4 A.cm⁻² pour un stack de 5 cellules de BASF Celtec[®]-P 1000 de 200 cm².

2 Etudes expérimentales avec une électrode de référence

Dès 2004, on trouve dans la littérature des résultats de travaux utilisant une électrode de référence installée dans une LT-PEMFC. Les premières difficultés techniques sont principalement dues au fait que les mesures peuvent être affectées par la géométrie et l'alignement des deux autres électrodes qui constituent la PàC. Par conséquent, afin de réaliser une mesure avec une électrode de référence (pour une configuration de cellule à trois électrodes), il faut :

- une densité de courant uniforme à l'électrode de travail, ce qui signifie que la géométrie de la cellule doit assurer une distribution uniforme du potentiel sur toute l'électrode de travail ;
- que la cathode et l'anode soient parfaitement alignées l'une par rapport à l'autre (configuration symétrique) afin d'éviter une distribution inégale du courant.

Malgré une conception géométrique d'une cellule avec un alignement optimal, il y aura toujours de petites erreurs de mesure liées à la distribution du potentiel à cause du caractère intrusif de la mesure.

On retrouve dans la littérature plusieurs façons courantes de mettre en œuvre une électrode de référence (cf. figure A.1) :

- en configuration interne (aussi appelée sandwich) entre deux membranes et compressée à chaud ;
- en configuration externe (aussi appelée "de bord", correspondant à la majorité des montages réalisés) connectée par un pont salin (en LT-PEMFC : le Nafion) à la membrane.

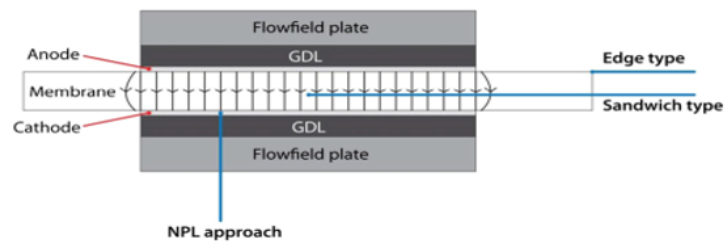


FIGURE A.1 – Montage d'une électrode de référence dans une pile à combustible, figure issue de [Hin12].

Lorsque l'électrode de référence est positionnée sur le bord de la membrane, le potentiel mesuré est souvent dominé par l'électrode la plus proche en raison d'un léger désalignement des électrodes. En revanche, les électrodes de référence internes présentent l'inconvénient de perturber le transport de charge dans la membrane en raison de la présence de l'électrode et de ses fils de connexion.

Une mise en œuvre originale d'une électrode de référence est aussi proposée dans la littérature. Les premières réflexions qui ont initié cette approche sont portées au Mexique en 2007 [Pie07] (cf. figure A.2). En 2012, cette approche est expérimentée par Hinds et al. [Hin12] sur une LT-PEMFC (cf. figure A.3). En 2013, elle est testée par Kaserer et al. [Kas13a] sur une HT-PEMFC (cf. figure A.4 qui mettent en évidence le potentiel de l'anode (cf. figure A.5).

Cette configuration permet de surmonter les principales limitations des électrodes de référence conventionnelles utilisées sur des PàC. En effet, elle permet de fortement limiter le caractère

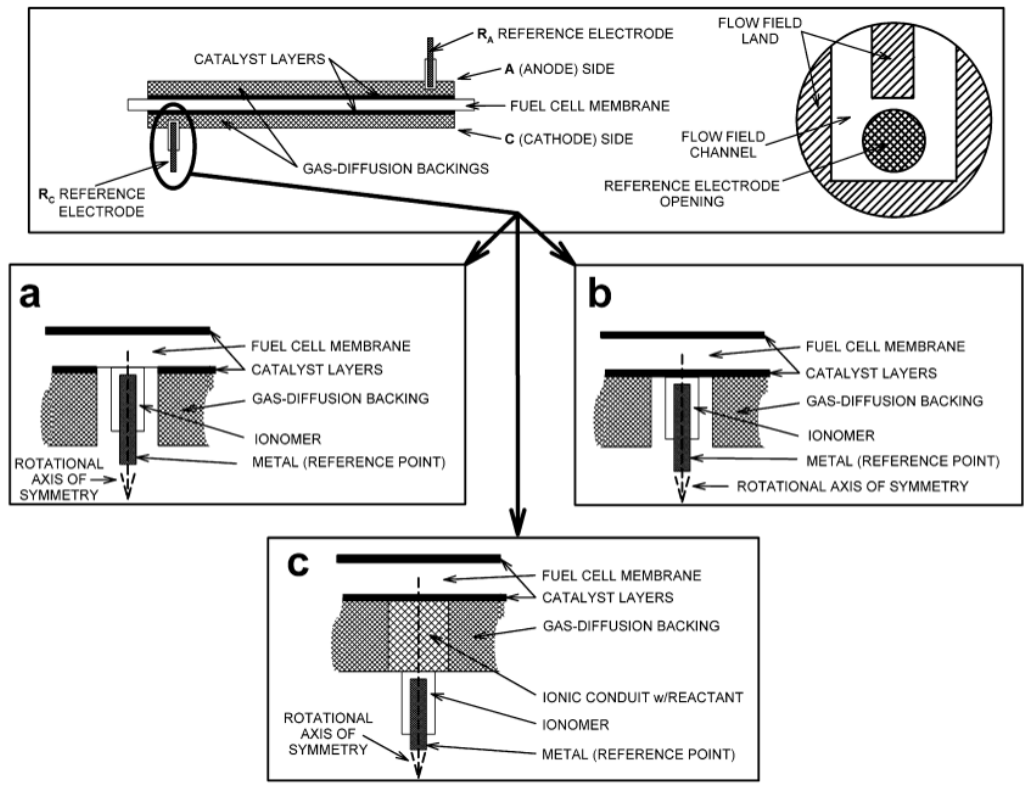


Figure 1. Reference electrode configurations (see the experimental section). In a given test, both R_A and R_C had the same configuration, i.e., a, b, or c. All three configurations are locally cylindrically symmetric with the rotational axes of symmetry indicated.

FIGURE A.2 – Comparaison de plusieurs configuration de mesures de potentiel local, figure issue de [Pie07].

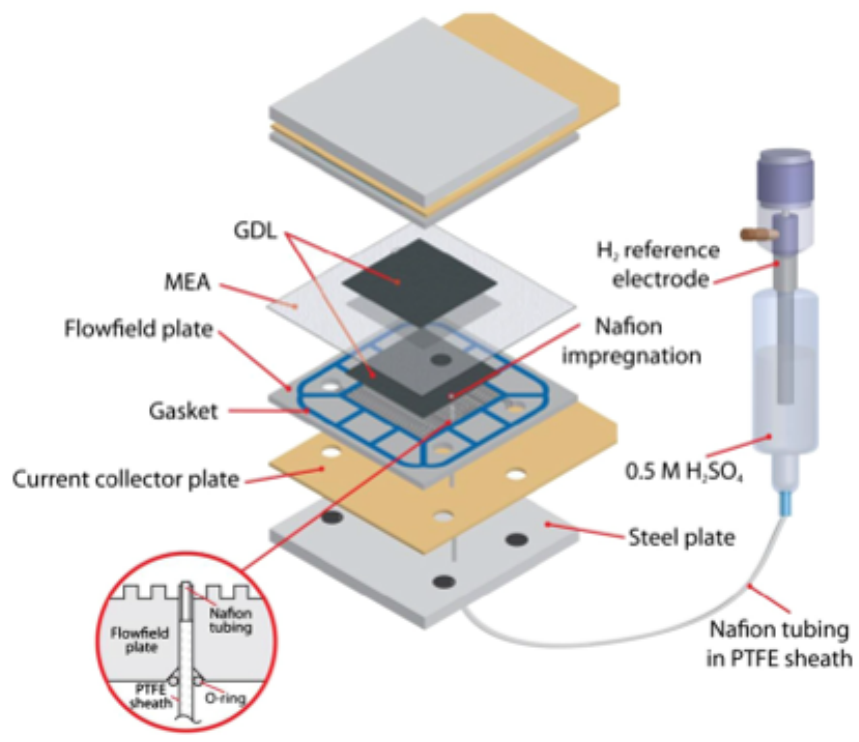


FIGURE A.3 – Montage NPL en LT-PEMFC, figure issue de [Hin12].

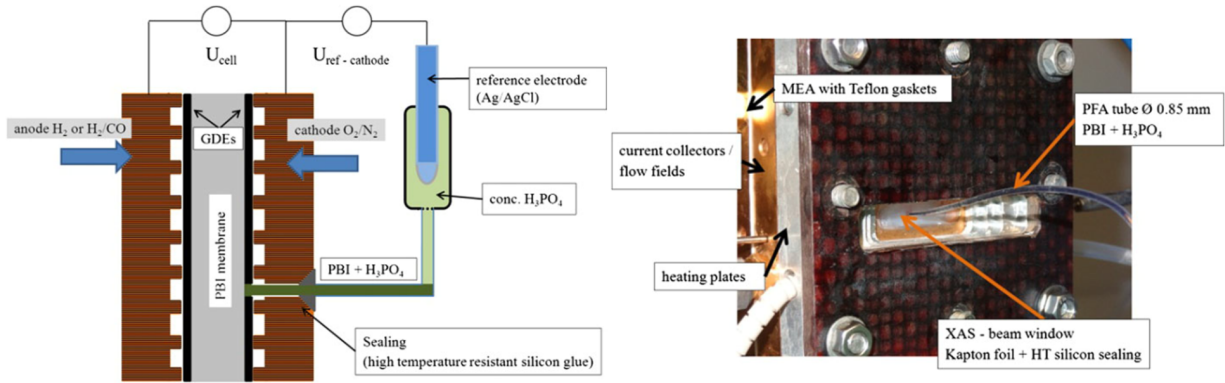


FIGURE A.4 – Montage NPL en HT-PEMFC, figure issue de [Kas13a].

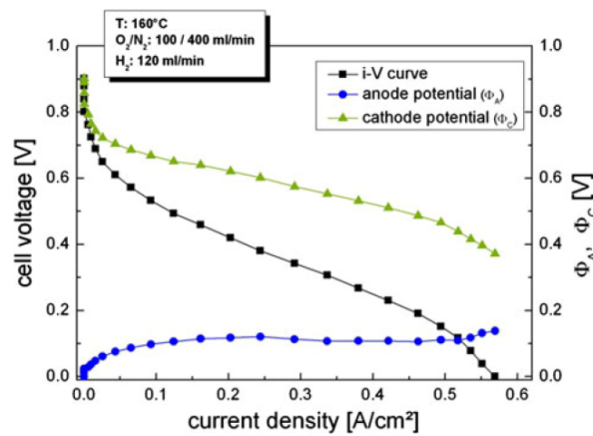


FIGURE A.5 – Caractérisation du potentiel anodique d'une HT-PEMFC, figure issue de [Kas13a].

intrusif. La chute ohmique, la distribution du potentiel et les effets de bord des électrodes dans la membrane ne posent plus de problème particulier ce qui permet d'effectuer une mesure avec un degré de confiance plus important.

En LT-PEMFC, plusieurs prises de mesures sont installées pour cartographier les fronts de potentiels (cf. figure A.6). Couplées avec un capteur de CO₂, cela peut permettre de localiser les dégradations (cf. figure A.7) L'utilisation avec des SIE peut aussi être un bon indicateur de l'hydratation de la membrane comme on peut l'observer à la figure A.8.

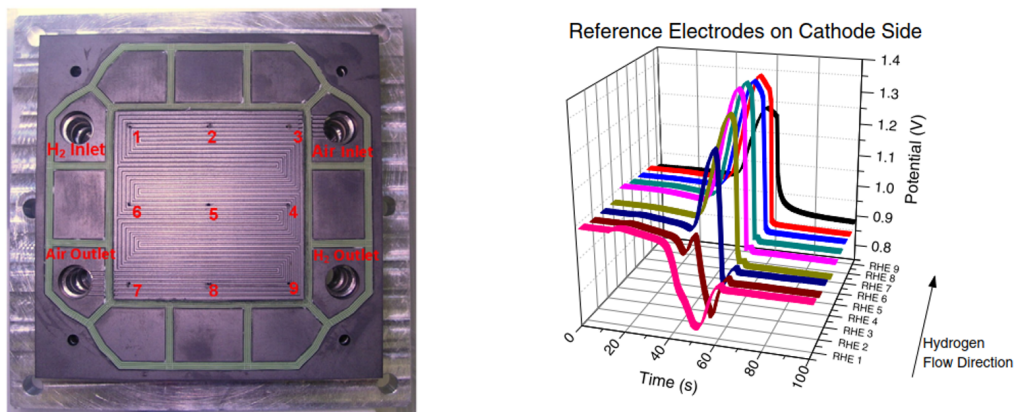


FIGURE A.6 – Cartographies des fronts de potentiels d'une LT-PEMFC grâce à plusieurs mesures NPL, figure issue de [Hin12].

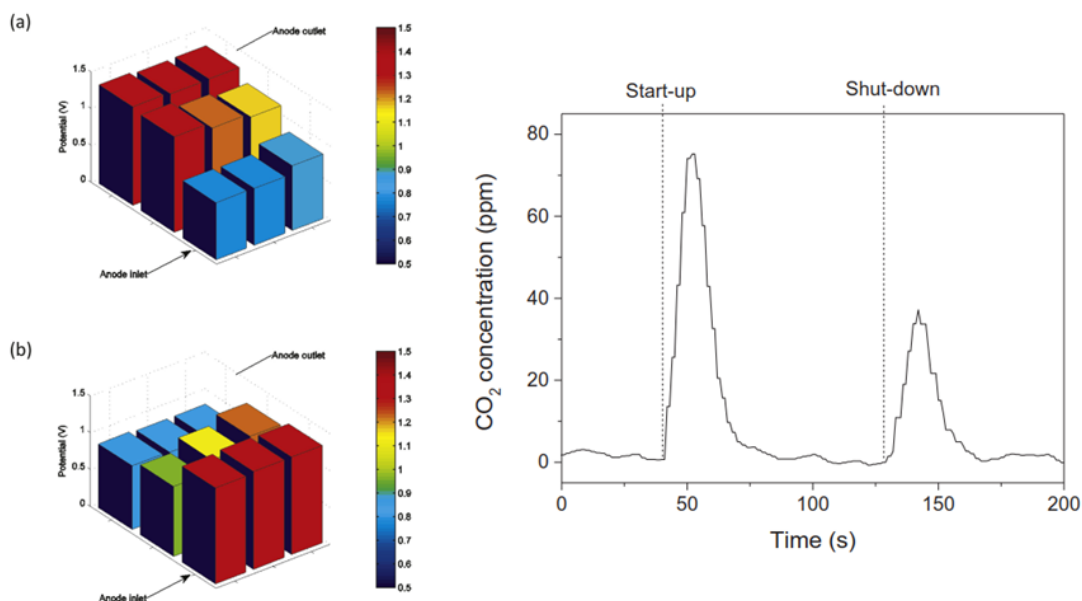


FIGURE A.7 – Utilisation d'un capteur de CO₂ avec des mesures de potentiels locaux, figure issue de [Bri14]

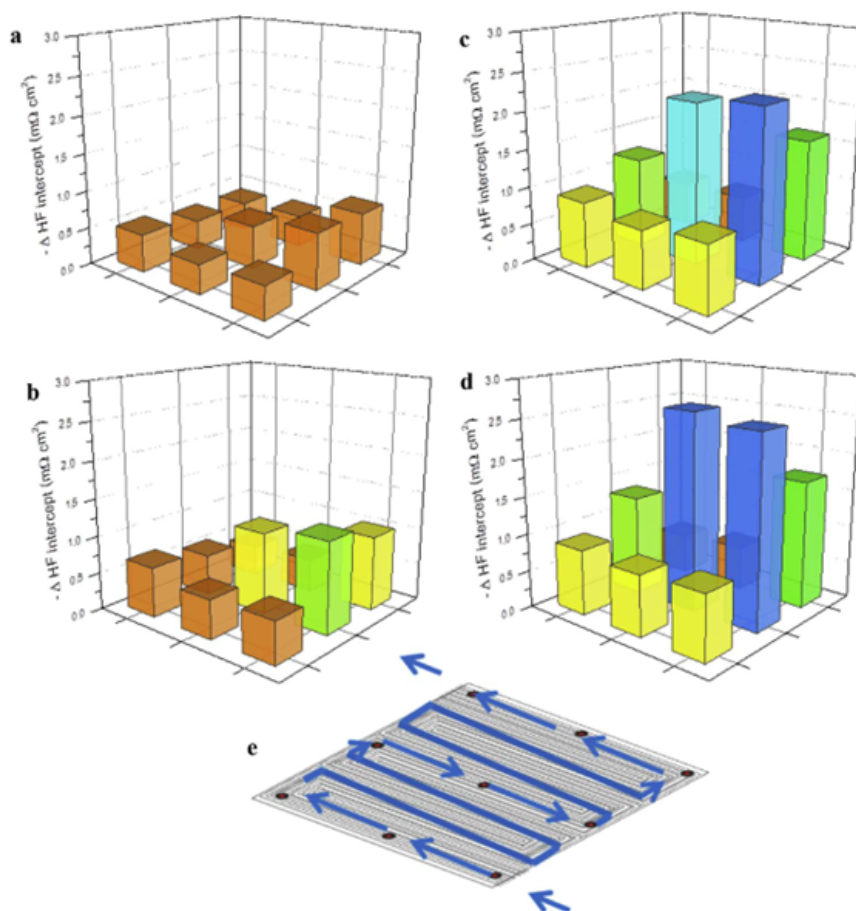


FIGURE A.8 – Réalisation de SIE locales pour cartographier spatialement la résistance aux hautes fréquences, figure issue de [Eng18].

3 Complément bibliographique sur les SIE

3.1 Généralités sur les SIE

La SIE est une technique non intrusive, pouvant servir à l'analyse en ligne et au diagnostic des piles à combustibles. Les SIE peuvent être modélisées par des circuits électriques équivalents. Les composants les plus couramment utilisés sont : les résistances R, les inductances L, les capacités C, les éléments à phase constante et les impédances de Warburg. En LT-PEMFC, les SIE sont utilisées, par exemple, pour pronostiquer des problèmes d'engorgement ou d'assèchement par l'analyse du statut hydrique. Cette technique permet de déterminer si une humidification avant un démarrage est nécessaire. En HT-PEMFC, les SIE pourraient être utilisées afin d'analyser l'appauvrissement en gaz, la qualité de l'acide phosphorique ou encore la conductivité de la membrane dans le but de connaître l'état de santé de la PàC ou bien d'intégrer des informations dans des algorithmes de durée de vie.

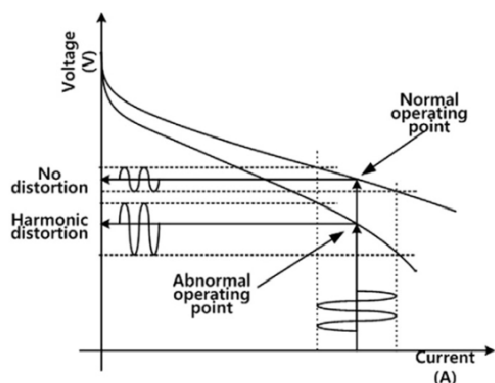
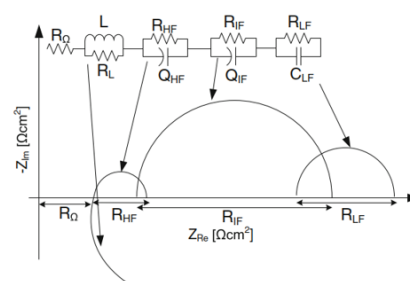


Fig. 21.24 Example of current and voltage behavior on polarization curve in different situations. Reproduced from [67] with permission of Elsevier

(a) Principe de réalisation d'une SIE, figure issue de [Li16].

Fig. 21.23 Example of impedance spectrum for the shown equivalent electrical circuit. Reproduced from [13] with permission of Elsevier



(b) Présentation du diagramme de Nyquist d'une SIE, représentant l'impédance complexe d'une HT-PEMFC et modélisation par circuit électrique équivalent, figure issue de [Li16].

FIGURE A.9 – Réalisation et interprétation par circuit électrique équivalent des SIE.

3.2 Interprétation des SIE en HT-PEMFC

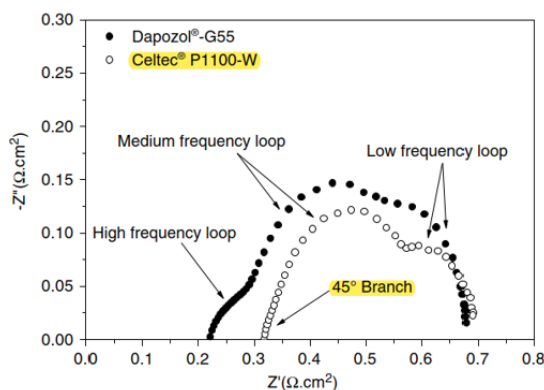


Fig. 17.3 Nyquist plot for HT-PEMFC operating with MEAs from different suppliers at 0.2 A/cm². H₂/Air ($\lambda_{H_2}/\lambda_{Air} = 1.2/2$). T = 160 °C, p = 1 atm, fivefold serpentine flow fields, contact pressure = 0.75 MPa

FIGURE A.10 – Interprétation d'une SIE réalisée sur un AME BASF Celtec®-P1100-W et Dapozol®-G55, figure issue de [Li16].

Nous proposons de décomposer, suivant les fréquences, une SIE et d'analyser les interprétations issues de la littérature en HT-PEMFC :

– Hautes fréquences (HF) :

- l'intersection avec l'axe des réels : somme des résistances de conductivité des protons et des électrons, utilisée pour quantifier la résistance entre les câbles et les interfaces de contact plaques bipolaires/CD et CD/CA.
- après l'intersection, si on considère deux AME commerciales (cf. figure A.10), on trouve soit :
 - une boucle HF pour les AME Dapozol[®]-G55 ;
 - cette boucle HF est indépendante du potentiel. Elle est couramment attribuée à une résistance de transfert de charge à l'anode (reliée aux pertes d'activation de la ROH) ;
 - une branche à 45 degrés pour les AME BASF Celtec[®]-P1100-W ;
 - la branche à 45 degrés est un semi-cercle incomplet qui ressemble à une impédance de Warburg. Généralement elle est attribuée à une limite de transport protonique dans la couche catalytique ¹.

– Moyennes fréquences :

- une boucle associée au transfert de charge cathodique, liée aux pertes d'activation de l'RRO ;
- plus importante que la boucle HF car RRO est la réaction limitante avec de l'H₂ pur à l'anode ;

– Basses fréquences :

- une boucle caractéristique de la limite de diffusion des gaz dans la CD ² ;
- cette boucle disparaît en utilisant des réactifs H₂ et O₂ pur.

La précision d'une SIE peut s'analyser à l'aide d'un indicateur nommé le taux de distorsion harmonique THD (en anglais, Total Harmonic Distortion Analysis). Le calcul de cet indicateur est présenté à la figure A.11.

$$\%THD = \sqrt{\frac{V_2^2 + V_3^2 + \dots + V_n^2}{V_1^2}} \times 100\%$$

FIGURE A.11 – Calcul du THD. La fréquence de plus haute amplitude est détectée comme étant la fréquence fondamentale V_1 et les V_i sont alors définis comme les harmoniques. Figure issue de [Tho14].

En état d'appauvrissement de gaz, la fonction de transfert de la cellule devient non-linéaire et cause une distorsion harmonique du signal qui permet de détecter selon [Tho14] (cf. figure A.12) :

- un appauvrissement en H₂ si des pics sont observés en-dessous de 15 Hz ;
- un appauvrissement en air si des pics sont observés en dessous de 100 Hz.

Si des pics sont observés à 25 et 15 Hz, cela implique que c'est l'air qui est en appauvrissement alors que si seulement des pics sont observés à 15 Hz, c'est l'H₂ qui est en appauvrissement. De plus, au-delà de 5% d'amplitude du signal imposé, des fluctuations sur la tension sont observées. En deçà de 1%, la réponse en tension est instable.

1. La différence observée entre ces deux type d'AME peut être due à la composition de leur CD, à la quantité de catalyseur ou encore à la quantité d'électrolyte dans la CA.

2. Andreasen et al. [And09] proposent l'hypothèse d'oscillation des concentrations des réactifs dans les canaux d'écoulement.

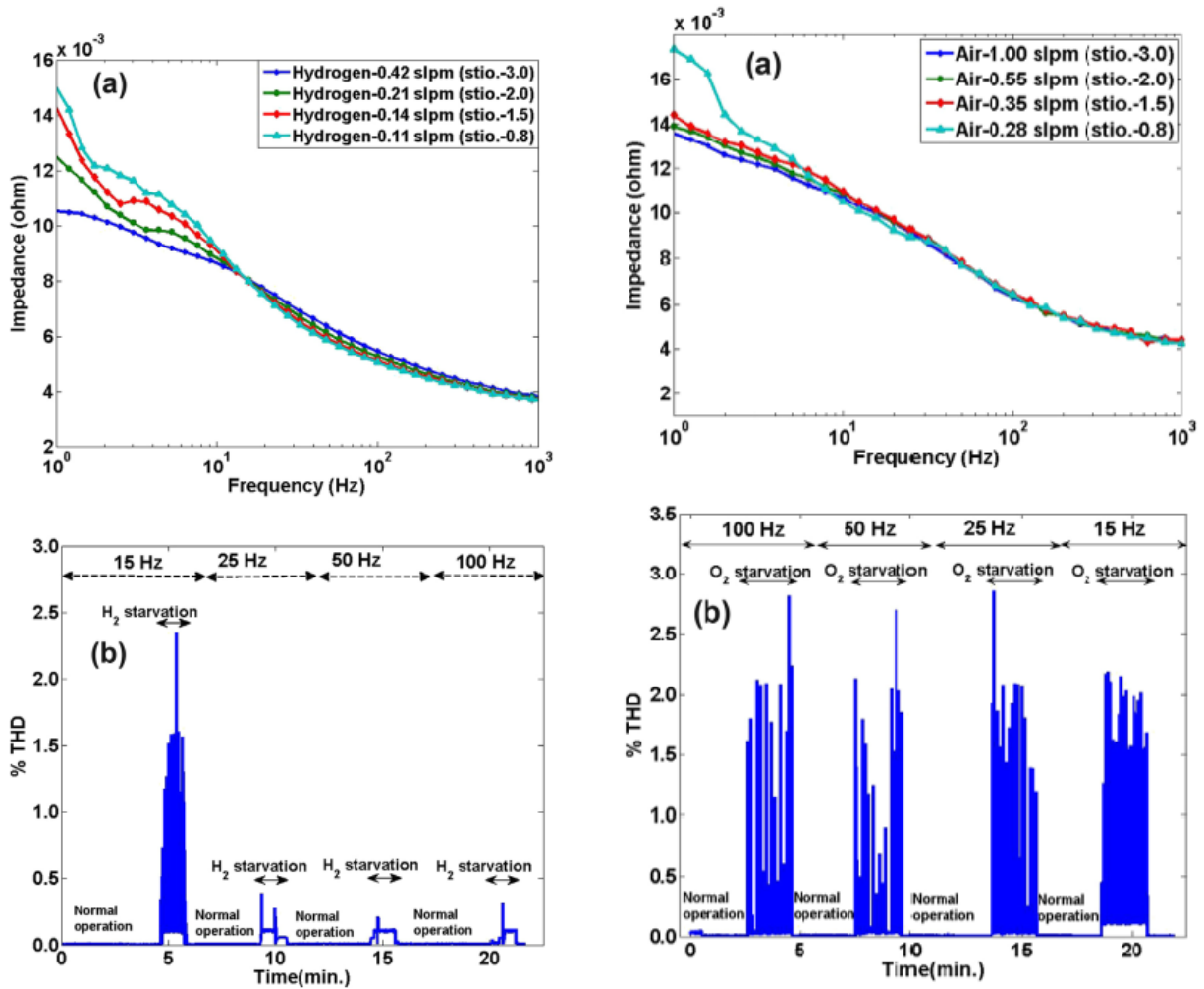


Fig. 8 – (a) Impedance under varying fuel flow rates and (b) % THD under fuel starvation with different frequency signals.

(a) Détection d'un appauvrissement en H₂ par le THD, figure issue de [Tho14].

Fig. 7 – (a) Impedance under varying oxidant flow rates and (b) % THD under oxidant starvation with different frequency signals.

(b) Détection d'un appauvrissement en air par le THD, figure issue de [Tho14].

FIGURE A.12 – Utilisation du taux de distorsion harmonique pour détecter des appauvrissements de réactifs.

3.3 Approches pour l'interprétation des SIE en HT-PEMFC

Les différents travaux réalisés au laboratoire LAPLACE sont répertoriés dans la thèse de Thomas Genevé [Gén16]. De multiples modélisations sont réalisées en LT-PEMFC mais n'ont pas encore été appliquées à la HT-PEMFC. Au cours de la présente thèse, les codes utilisés ont été optimisés (principalement, pour gagner en temps de calcul) mais des améliorations sont encore nécessaires afin de les appliquer en HT-PEMFC et particulièrement modéliser la branche à 45 degrés d'un AME Advent^{PBI}. De plus, des travaux initiés par S. Rigal au cours du projet PIPAA sur le développement d'indicateurs pour vérifier la répétabilité des SIE ont permis de valider les améliorations réalisés sur le matériel pour améliorer les précisions de mesure (particulièrement pour réaliser les SIE) au cours de cette thèse. Une approche pour effectuer le suivi temporel (Dynamic Time Warping, [Dur21]) des SIE est aussi proposée dans la thèse PIPAA de M. Durand [Dur22]. D'autres travaux du laboratoire sont présentés dans la thèse de J. Lesmayoux [Les20] sur les méthodes d'extraction des SIE qui ont permis d'améliorer la compréhension des méthodes utilisées afin de définir des impédances à partir des données issues de ces caractérisations.

Intéressons-nous maintenant aux travaux réalisés à Aalborg University (au Danemark). La thèse de Vang [Van14] propose une approche mécanistique. Des expérimentations sont réalisées sur 2 bancs d'essais. Il constate l'effet de l'inductance des câbles en HF qui est compensée par un système Gamry FC350 sur un des bancs³ (cf. figure A.13. Vang discute des limites de la modélisation par système électrique équivalent afin de faire de l'interprétation et introduit un modèle mécanistique 1D qui permet de lier les données des $v(i)$ et celles des SIE en modélisant le transport de matière, la cinétique des réactions aux électrodes, la distribution de potentiel et l'effet du contenu en eau dans l'acide phosphorique.

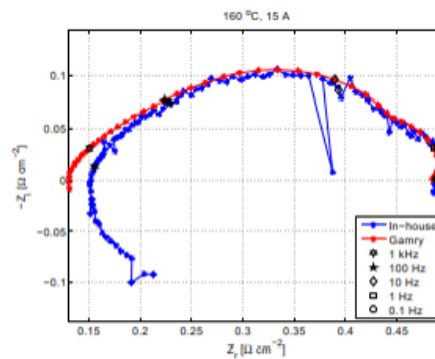


Figure 3.4 – Comparison between impedance spectra recorded using a Gamry FC350™ Fuel Cell Monitor and the in-house developed LabVIEW based impedance system.

FIGURE A.13 – Comparaison de SIE réalisée avec un effet de l'inductance du câble important et avec un système spécifique pour le compenser, figure issue de [Van14].

Analysons à présent les travaux du Karlsruhe Institute of Technology (KIT, en Allemagne)⁴. Cette équipe utilise la méthode DRT (en anglais, Distribution of Relaxation Time) pour analyser les PàC [Wan15].

L'objectif de la DRT est d'obtenir une estimation de la fonction $\gamma(\ln\tau)$. Pour cela, il faut réaliser une discrétisation de l'impédance (cf. figure A.14). Pour de plus amples informations sur la réalisation de la DRT et pour découvrir un outil qui permet de faire ces analyses à partir de SIE (DRT Tools), nous invitons le lecteur à consulter [Wan15 ; Die20].

Les SIE doivent impérativement respecter les critères de linéarité⁵, de causalité et de stabilité, ce qui peut se vérifier par l'application des relations de Kramers-Kronig (cf. figure A.15).

Le moindre bruit, en particulier à des fréquences où sont réalisées les SIE, peut avoir un impact important sur l'analyse DRT. Le choix du paramètre de régularisation (paramètre qui définit certaines propriétés l'analyse) doit être adapté suivant le spécimen, le matériel et les

3. Au début de la présente thèse, nous avons observé des problèmes similaires sur les SIE ce qui a entraîné des caractérisations du matériel utilisé ainsi que des modifications.

4. L'équipe de recherche allemande de R. Zeis a été rencontré en 2019 suite à une présentation à la conférence Carisma (International Conference on Medium and High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells) portant sur la HT-PEMFC, conférence initiée en 2008 par Pr. Deborah Jones [Liu18]. Après cette conférence, Dr. Théophile Hordé (à ce moment-là, ingénieur à Safran Power Units), s'est intéressé de près aux analyses réalisées avec des AME avec électrode de référence et particulièrement aux travaux du KIT et a initié l'achat d'électrodes de référence auprès de la société Advent Technologies. Ces AME devaient être mises en service au cours de cette thèse mais cela n'a pas été possible à cause de contrainte temporelle et de la nécessité de l'évolution du matériel préalablement à leur mise en place. Comme le matériel est maintenant prêt à être utilisé (les mesures sont fiabilisées), il serait intéressant de mettre en place ce nouveau matériel dans les futurs projets.

5. Afin de vérifier ce critère, les SIE ne doivent pas dépasser une valeur de différence de potentiel appelée la tension thermique. Cette tension est définie à la page 6 du livre "Impedance Spectroscopy" écrit par J. Ross Macdonald qui établit le critère de linéarité pour un système électrochimique. Si V_m (différence de potentiel électrique) $< V_t$ (tension thermique) avec $V_t(25\text{ °C}) = RT/F = kT/e = 25\text{ mV}$ à 25 °C soit $V_t(160\text{ °C}) = 25 \times (160 + 273,15)/(25 + 273,15) = 36,32\text{ mV}$ à 160 °C alors les équations différentielles basiques qui gouvernent la réponse d'un système deviennent linéaires, ce qui constitue une excellente approximation.



FIGURE A.14 – Fonction qui permet de réaliser l’analyse DRT, figure issue de [Sch16]..

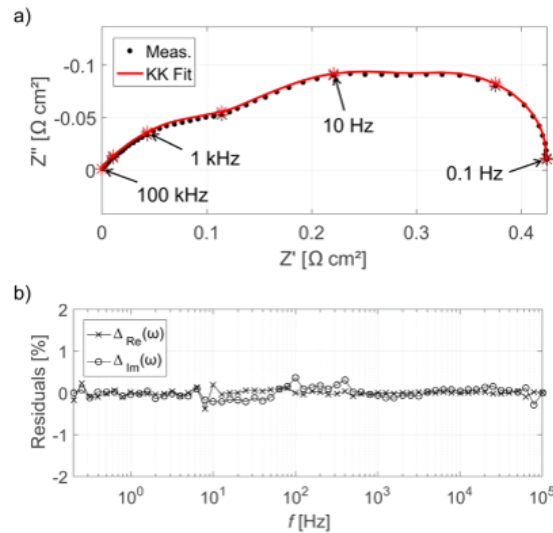


Fig. 2. (a) EIS spectra recorded at $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 300 \text{ mA cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.8$, $\lambda_{\text{air}} = 2.5$ and (b) computational residuals of Kramers-Kronig reconstruction as a function of frequency. With the * symbol dimensions of frequencies are indicated. For comparison, R_0 has been subtracted in all the shown EIS spectra, therefore the intercept with the real axis is at 0.

FIGURE A.15 – SIE et application des relations de Kramers-Kronig avec le calcul du résidu, figure issue de [Sch16].

conditions d’essai. Cela nécessite un retour d’expérience important car il n’existe pas de définition mathématique à appliquer [Hei18].

Dès 2016, des expérimentations sont réalisées en HT-PEMFC [Sch16] pour étudier l’impact de la variation des conditions opératoires, par exemple, avec le changement de gaz à la cathode : AIR, O_2 et H_2 . Les performances sont analysées par la méthode DRT sur plusieurs densités de courant, avant de se focaliser sur un point à $0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ où la stœchiométrie en air et observent que l’amplitude des pics issus des analyses varie sur des fréquences comprise entre 1 et 100 Hz. D’autres essais sont effectués avec différentes opérations comme par exemple, l’humidification, la dilution avec de l’azote ou encore la pollution au monoxyde de carbone de l’anode.

D’autres expérimentations sont réalisées pour localiser les pics en effectuant des changements de gaz particulièrement à la cathode A.17. Les pics au delà de 100 Hz sont alors attribués au processus anodique.

En HT-PEMFC, l’utilisation d’une électrode référence (cf. figure A.18) permet également de confirmer les contributions de l’anode et de la cathode A.19).

L’ensemble de ces caractérisations est utilisé afin de reconstituer les cercles du diagrammes de Nyquist, comme proposé à la figure A.20.

Enfin, la comparaison avec la LT-PEMFC permet de mettre en évidence que 5 à 7 mécanismes avec des constantes de temps différentes sont impliqués dans la dynamique d’une PEMFC (cf. figure A.21).

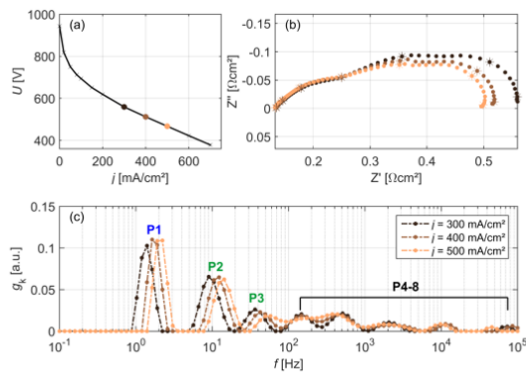


Figure 3 (a) Polarization curve, (b) impedance and (c) DRT plots at different current densities ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.8$, $\lambda_{\text{air}} = 2.5$, 0 % relative humidity)

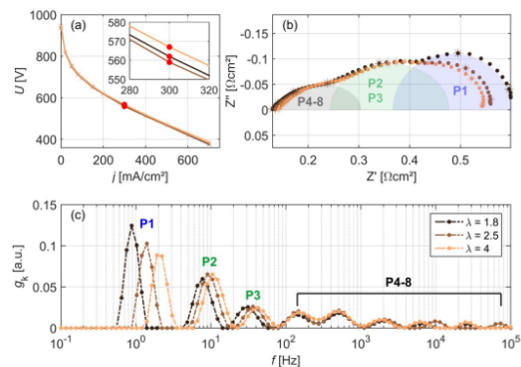


Figure 2 (a) Polarization curves, (b) impedance and (c) DRT plots at $j = 300\text{ mAcm}^{-2}$ ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.8$, 0 % relative humidity)

(a) Comparaison des spectres en utilisation à différentes densités de courant, figure issue de [Sch16].

(b) Comparaison des spectres en faisant varier la stœchiométrie cathodique.

FIGURE A.16 – Comparaison des spectres avec différentes conditions opératoires.

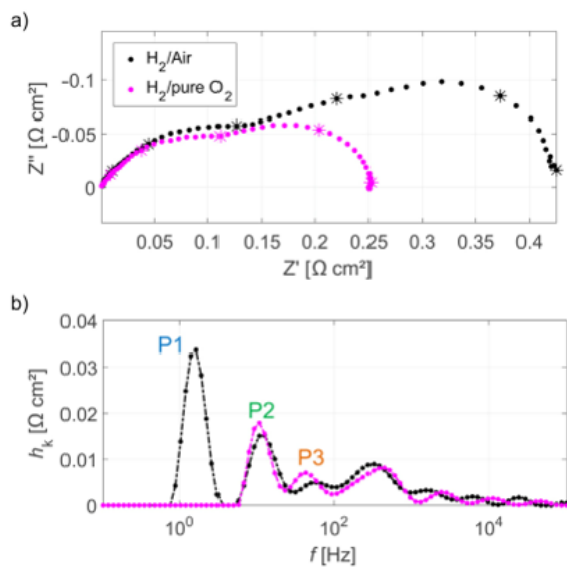


Fig. 4. Impedance spectra (a) and the corresponding DRT plot (b) for a HT-PEMFC operated with pure oxygen and $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 300\text{ mA cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.8$, $\lambda_{\text{O}_2} = 10$ (pink data). Data of regular cell operation are also included (black data). The peak P1 located at 1 Hz is absent and can therefore be assigned to mass transport related process.

(a) Comparaison des spectres en utilisation avec de l'air et de l'O₂ à la cathode, figure issue de [Sch16].

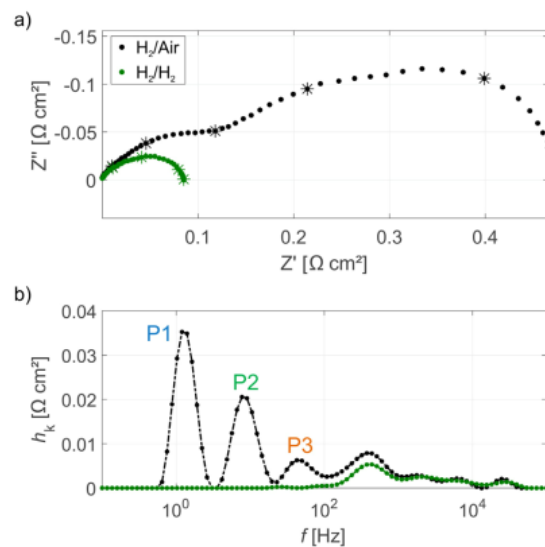


Fig. 5. Impedance spectra (a) and the corresponding DRT plot (b) for a HT-PEMFC operated in hydrogen pumping mode at $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 300\text{ mA cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.8$, λ_{H_2} , Cathode = 15 mL min^{-1} (green data). Data of regular cell operation are also included (black data). In addition to P1, the two peaks P2 and P3 at median frequencies are also absent and are therefore assigned to ORR related processes.

(b) Comparaison des spectres en utilisation avec de l'air et de l'H₂ à la cathode, figure issue de [Sch16].

FIGURE A.17 – Comparaison des SIE et DRT avec différents gaz à la cathode.

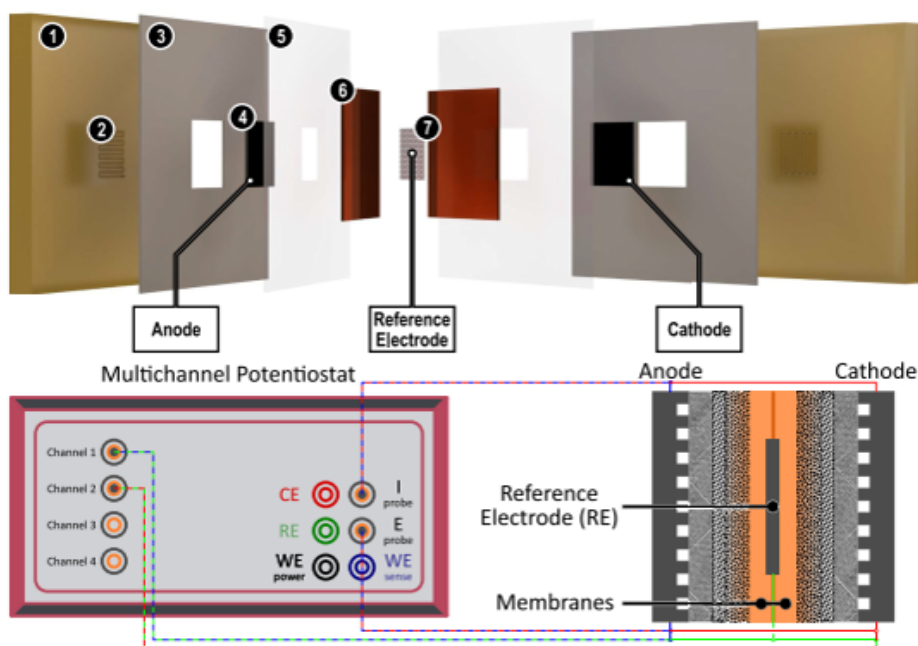


Fig. 1. Schematic representation of the setup of the cell containing a reference electrode (Pt mesh). (1) bipolar plate, (2) serpentine flow field, (3) PTFE gasket, (4) Pt electrode, (5) PEEK subgasket, (6) doped PBI membrane, (7) reference electrode. The reference electrode was placed between two doped PBI membranes to avoid electrical contact with the electrodes.

FIGURE A.18 – Schéma d'une électrode de référence en sandwich entre deux AME et installation, figure issue de [Bev20].

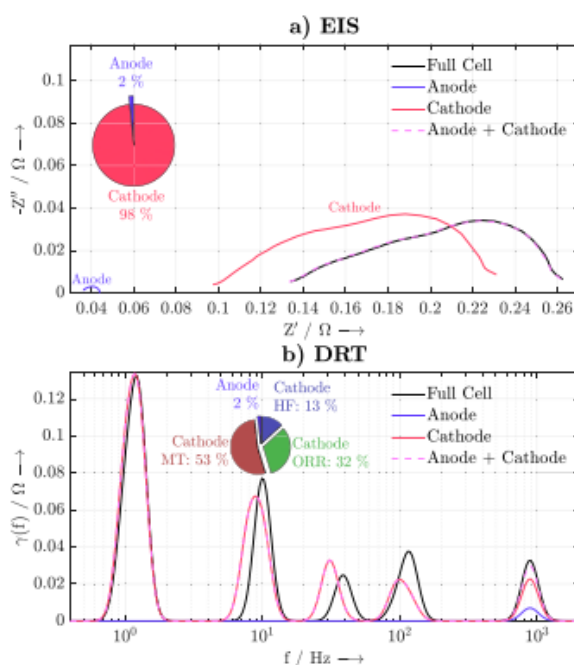


Fig. 6. (a) Nyquist plot and (b) DRT analysis of the impedance recorded using the reference cell setup with a dynamic reference electrode. Pie charts display the individual shares of the polarization contributions.

FIGURE A.19 – Distinction des contributions anodiques et cathodiques par analyse DRT avec une électrode de référence, figure issue de [Bev20].

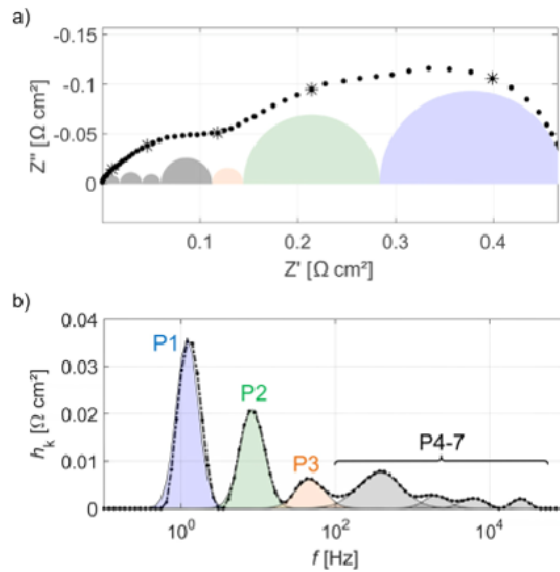


Fig. 6. Final assignment of the peaks and representation of the single contributions of each process. The example is based on Impedance (a) and DRT plot (b) obtained during HT-PEMFC operation at $T = 160^\circ\text{C}$, $j = 300 \text{ mA cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.8$, $\lambda_{\text{O}_2} = 2.5$.

FIGURE A.20 – Contribution des différents pics représentés sur le diagramme de Nyquist d'une SIE, figure issue de [Sch16].

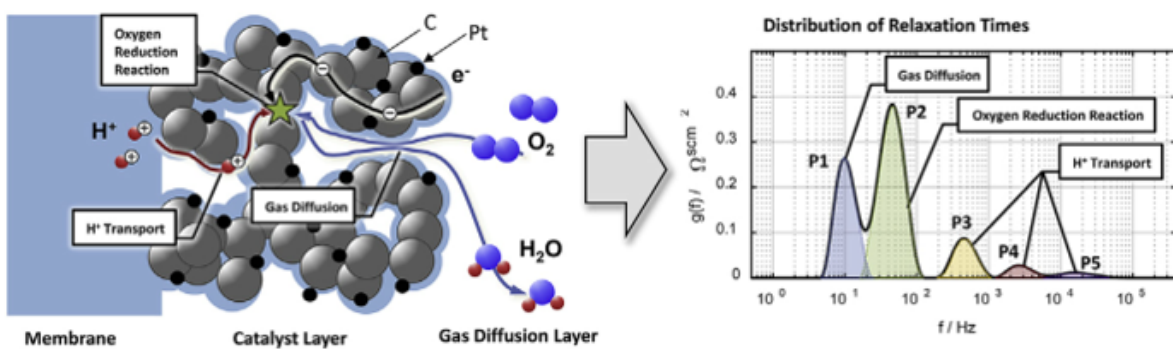


FIGURE A.21 – Attribution des pics de la DRT aux mécanismes physico-chimiques qui se déroulent dans une LT-PEMFC, figure issue de [Hei18].

Annexe B

Compléments sur les outils utilisés

Figures

B.1	Fuites d'électrolyte observées dans des mono-cellules après le démontage de l'AME après la réalisation d'essais préliminaires. Il est possible que cela provienne d'une compression non uniforme de l'AME lors du montage.	166
B.2	Caractéristiques géométriques des AME Advent ^{PBI} utilisés pour la thèse.	167
B.3	Schéma du boîtier de test mono-cellule BASF avec ses différents constituants, issu de [Hen07]. Les boîtiers BASF utilisés dans cette thèse ne disposent pas des feuillets graphites (entre la plaque collectrice et la plaque d'écoulement sur la figure). Ces feuillets sont installés sur les boîtiers fabriqués par Advent (qui sont similaires au boîtier présenté sur cette figure).	167
B.4	Schéma du banc mono-cellule H3 réalisé avec un outil de conception de banc d'essai par L. Tourdin, ingénieur sur le projet PIPAA (outil développé sur MS Visio par M. Durand et amélioré par M. Baudy).	168
B.5	Schéma du banc mono-cellule H2 réalisé avec un outil de conception de banc d'essai par L. Tourdin, ingénieur sur le projet PIPAA (outil développé sur MS Visio par M. Durand et amélioré par M. Baudy).	169
B.6	Premières images d'analyse post-mortem réalisées au microscope à balayage électronique (MEB) sur AME Advent ^{PBI} (22/01/20) au centre Castaing (Toulouse). Plusieurs difficultés ont été mises en évidence pour la réalisation de l'échantillon (mise en résine). La vue en coupe s'obtient rapidement au MEB une fois l'échantillon découpé. Les différentes couches de l'AME sont difficiles à identifier. Ceci pourrait peut-être s'expliquer par une dégradation importante de la membrane ou par une mauvaise préparation de l'échantillon (découpage trop grossier ou mauvais angle de visualisation par exemple). Par ailleurs, ces tests peuvent être intrusifs puisque des dégradations ont pu être visualisées sur l'échantillon (formes plutôt rectangulaires qui s'arrondissent ou matériau qui se gonfle localement).	170
B.7	Exemple d'exploitation des images aux rayons X permettant de connaître la répartition des différents composants dans un AME. Plusieurs résultats d'analyse post-mortem pouvant servir d'exemple pour les futurs travaux ont été référencés dans les publications suivantes : [Har11 ; Oon12 ; Hu06 ; Zha07].	170
B.8	Développement fonctionnel de l'algorithme d'identification des données.	171

Tableaux

B.1	Débits utilisés en mono-cellule HT-PEMFC (calculés pour une SEA de 45 cm ² en fonction de la densité de courant et pour des stoechiométries de 1 à 1,6 pour l'hydrogène et de 1 à 5 pour l'air.	166
B.2	Caractéristiques des AME Advent ^{PBI} utilisés pour la thèse.	167

1 Compléments sur le matériel

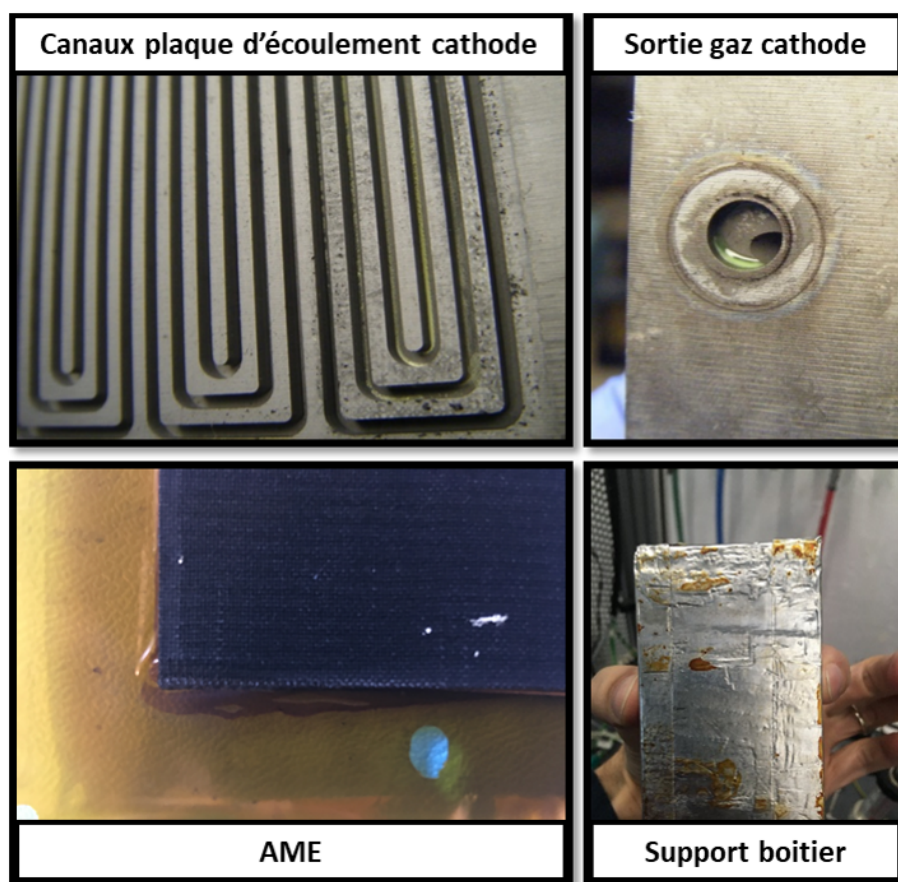


FIGURE B.1 – Fuites d'électrolyte observées dans des mono-cellules après le démontage de l'AME après la réalisation d'essais préliminaires. Il est possible que cela provienne d'une compression non uniforme de l'AME lors du montage.

Densité de courant [A/cm ²]	Courant [A]	Débit H ₂ [NL/min]						Débit Air [NL/min]					
		1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6	1	1,6	2	3	4	5
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,01	0,5	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	0,008	0,012	0,014	0,022	0,03	0,038
0,02	0,9	0,006	0,006	0,008	0,008	0,008	0,01	0,014	0,024	0,03	0,044	0,06	0,074
0,05	2,3	0,016	0,018	0,018	0,02	0,022	0,026	0,038	0,06	0,074	0,112	0,15	0,188
0,1	4,5	0,032	0,034	0,038	0,04	0,044	0,05	0,074	0,12	0,15	0,224	0,3	0,374
0,15	6,8	0,048	0,052	0,056	0,062	0,066	0,076	0,112	0,18	0,224	0,336	0,45	0,562
0,2	9	0,062	0,068	0,076	0,082	0,088	0,1	0,15	0,24	0,3	0,45	0,598	0,748
0,3	13,5	0,094	0,104	0,112	0,122	0,132	0,15	0,224	0,36	0,45	0,674	0,898	1,122
0,4	18	0,126	0,138	0,15	0,164	0,176	0,2	0,3	0,48	0,598	0,898	1,198	1,496
0,5	22,5	0,156	0,172	0,188	0,204	0,22	0,25	0,374	0,598	0,748	1,122	1,496	1,872
0,6	27	0,188	0,206	0,226	0,244	0,264	0,302	0,45	0,718	0,898	1,348	1,796	2,246
0,7	31,5	0,22	0,242	0,264	0,286	0,308	0,352	0,524	0,838	1,048	1,572	2,096	2,62
0,8	36	0,25	0,276	0,302	0,326	0,352	0,402	0,598	0,958	1,198	1,796	2,396	2,994
0,9	40,5	0,282	0,31	0,338	0,366	0,396	0,452	0,674	1,078	1,348	2,02	2,694	3,368
1	45	0,314	0,344	0,376	0,408	0,44	0,502	0,748	1,198	1,496	2,246	2,994	3,742

TABLEAU B.1 – Débits utilisés en mono-cellule HT-PEMFC (calculés pour une SEA de 45 cm² en fonction de la densité de courant et pour des stœchiométries de 1 à 1,6 pour l'hydrogène et de 1 à 5 pour l'air.

TABLEAU B.2 – Caractéristiques des AME Advent^{PBI} utilisés pour la thèse.

Nom commercial	AME Advent ^{PBI}
Fabricant	Advent Technologies
Electrolyte	PBI PPA/H ₃ PO ₄
Température [°C] (min/nom/max)	120/160/180
Tension minimum [V]	0,3
Différence de pression maximale entre anode et cathode [bara]	0,5
Compression [%] (min/max)	15/20
CD	Fibres de carbones tissées
Catalyseur (anode/cathode)	Pt/Alliage à base de Pt
Surface active [cm ²]	45

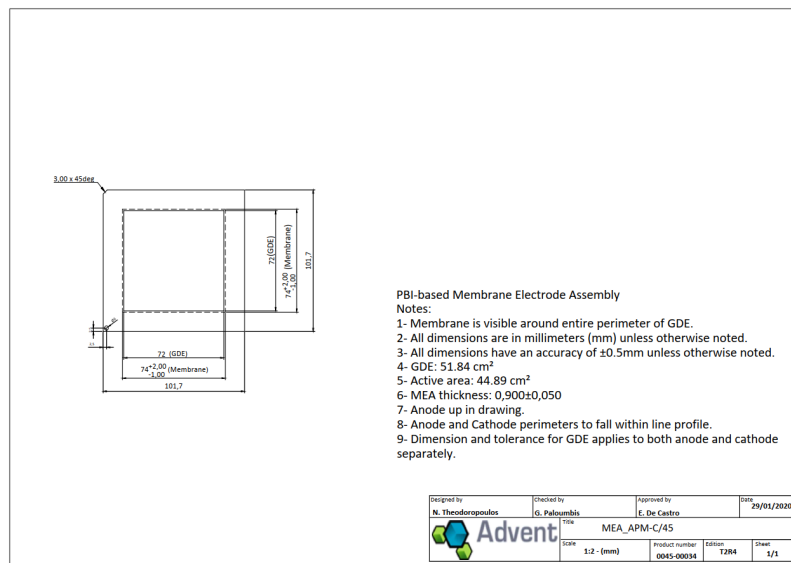
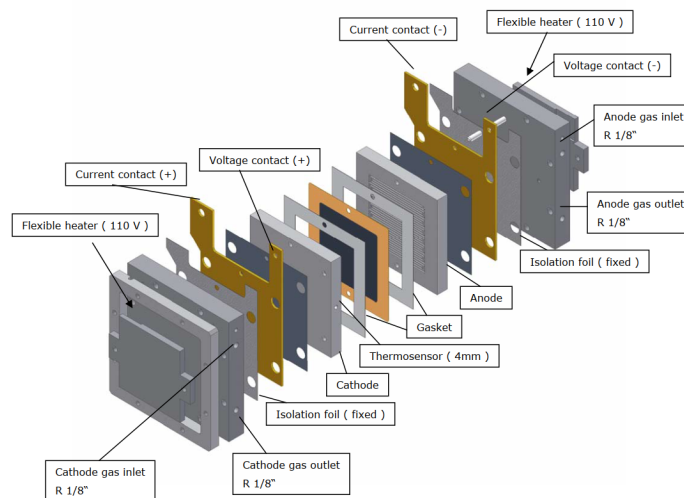
FIGURE B.2 – Caractéristiques géométriques des AME Advent^{PBI} utilisés pour la thèse.

FIGURE B.3 – Schéma du boîtier de test mono-cellule BASF avec ses différents constituants, issu de [Hen07]. Les boîtiers BASF utilisés dans cette thèse ne disposent pas des feuillets graphites (entre la plaque collectrice et la plaque d'écoulement sur la figure). Ces feuillets sont installés sur les boîtiers fabriqués par Advent (qui sont similaires au boîtier présenté sur cette figure).

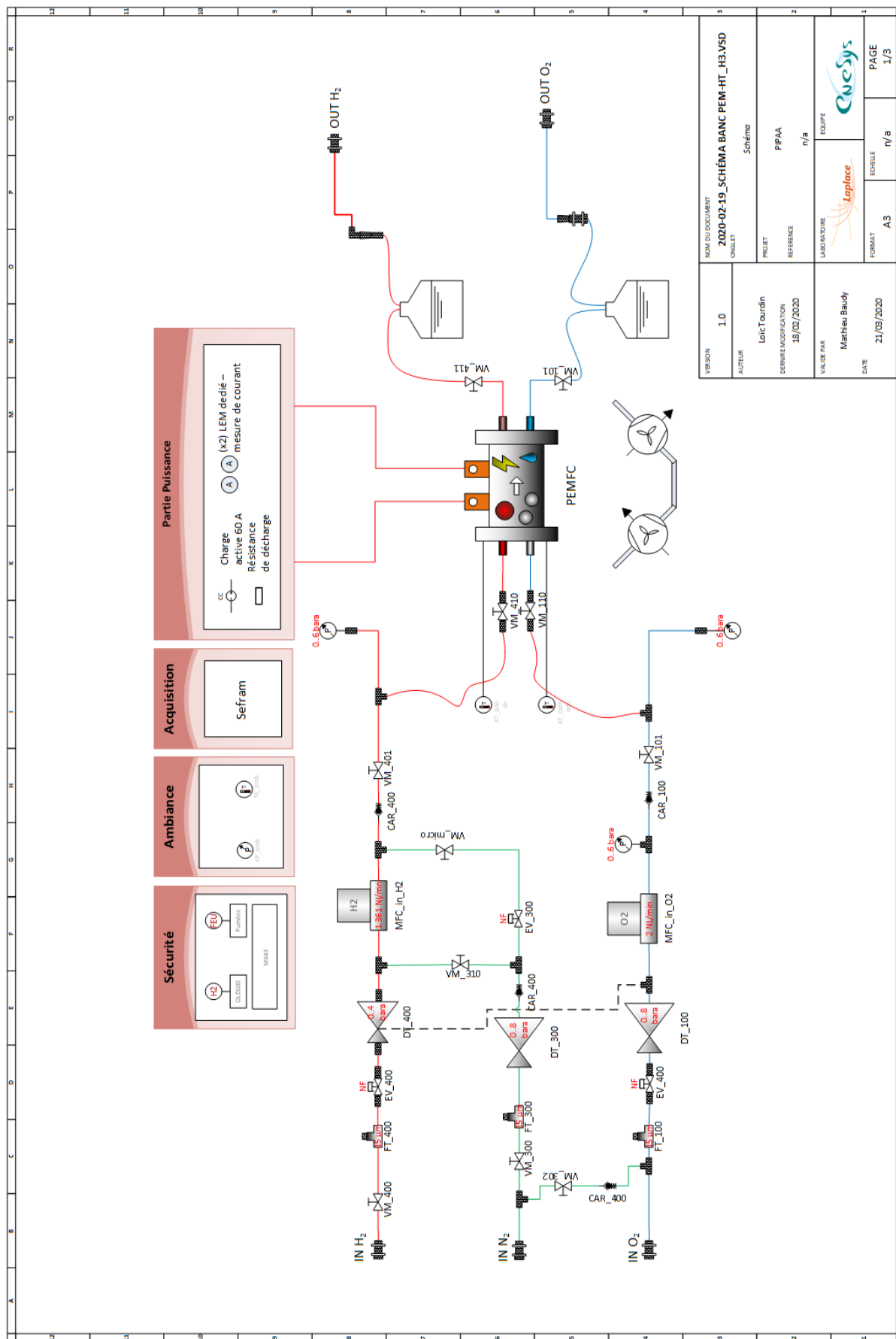


FIGURE B.4 – Schéma du banc mono-cellule H3 réalisé avec un outil de conception de banc d’essai par L. Tourdin, ingénieur sur le projet PIPAA (outil développé sur MS Visio par M. Durand et amélioré par M. Baudy).

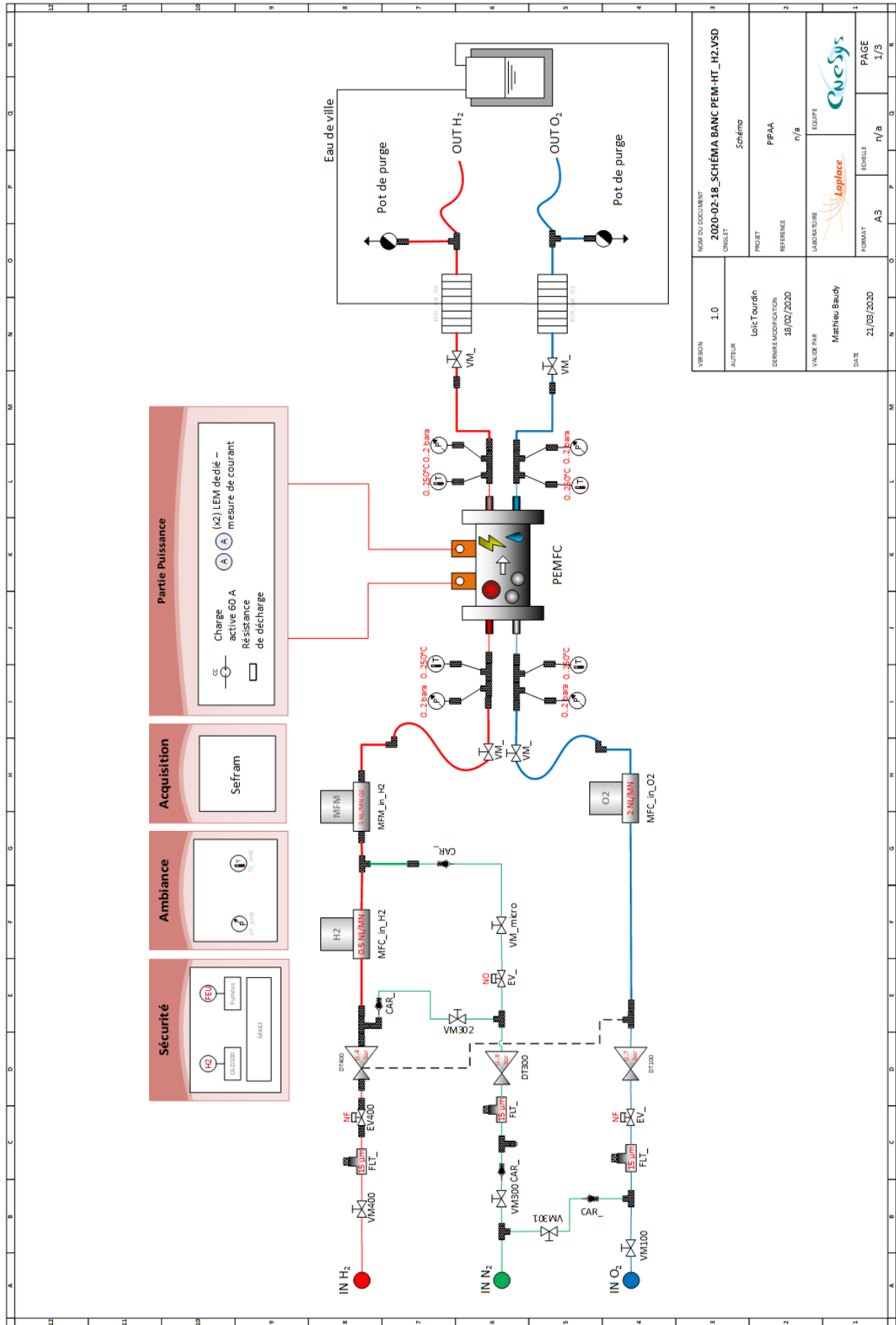


FIGURE B.5 – Schéma du banc mono-cellule H₂ réalisé avec un outil de conception de banc d’essai par L. Tourdin, ingénieur sur le projet PIPAA (outil développé sur MS Visio par M. Durand et amélioré par M. Baudy).

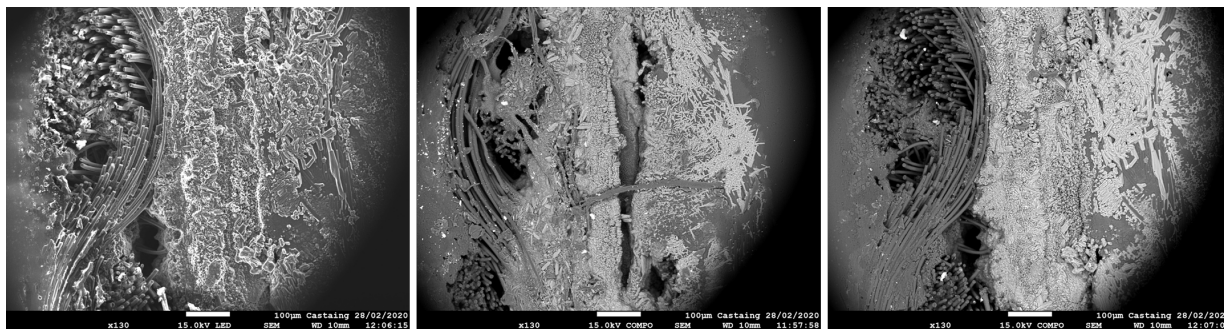


FIGURE B.6 – Premières images d’analyse post-mortem réalisées au microscope à balayage électronique (MEB) sur AME Advent^{PBI} (22/01/20) au centre Castaing (Toulouse). Plusieurs difficultés ont été mises en évidence pour la réalisation de l’échantillon (mise en résine). La vue en coupe s’obtient rapidement au MEB une fois l’échantillon découpé. Les différentes couches de l’AME sont difficiles à identifier. Ceci pourrait peut-être s’expliquer par une dégradation importante de la membrane ou par une mauvaise préparation de l’échantillon (découpage trop grossier ou mauvais angle de visualisation par exemple). Par ailleurs, ces tests peuvent être intrusifs puisque des dégradations ont pu être visualisées sur l’échantillon (formes plutôt rectangulaires qui s’arrondissent ou matériau qui se gonfle localement).

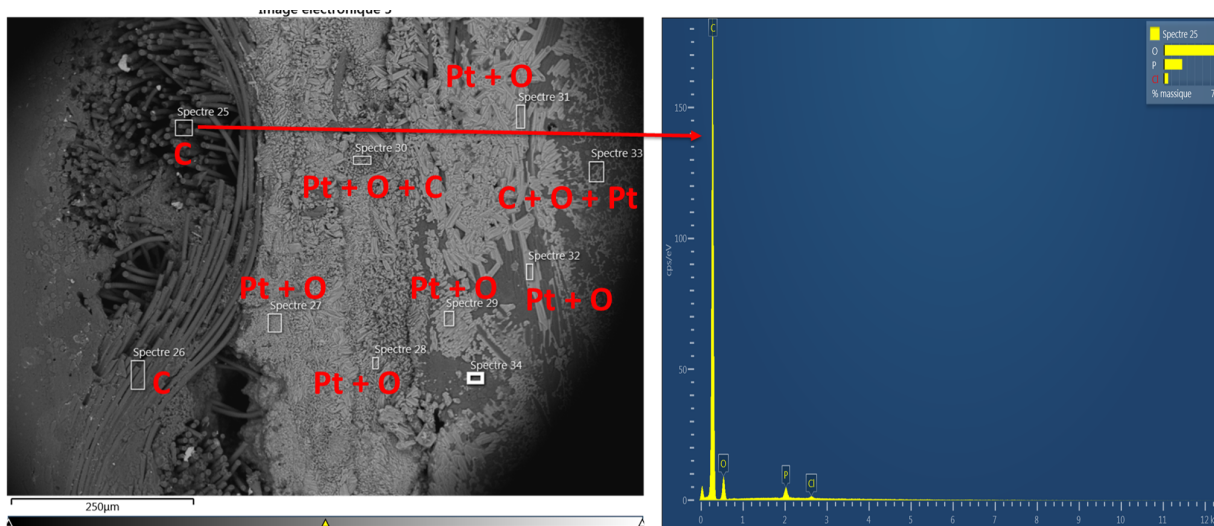


FIGURE B.7 – Exemple d’exploitation des images aux rayons X permettant de connaître la répartition des différents composants dans un AME. Plusieurs résultats d’analyse post-mortem pouvant servir d’exemple pour les futurs travaux ont été référencés dans les publications suivantes : [Har11 ; Oon12 ; Hu06 ; Zha07].

2 Algorithme utilisé pour l'identification des données des courbes de polarisations de polarisations

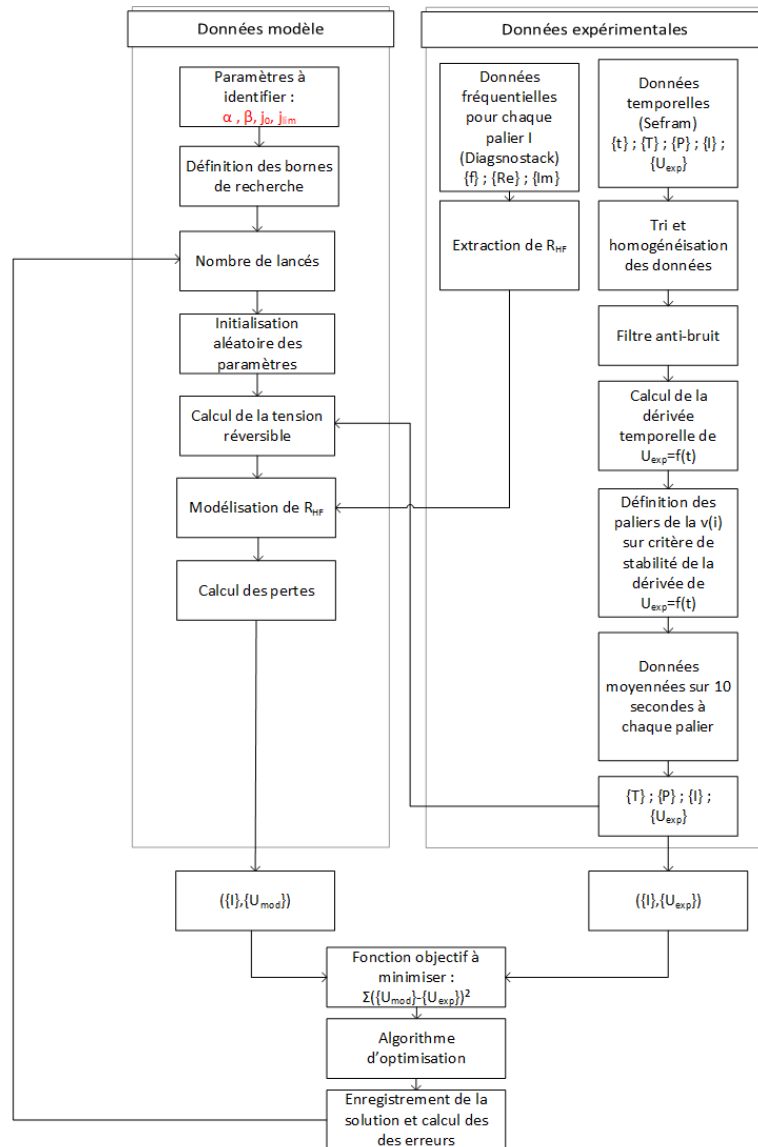


FIGURE B.8 – Développement fonctionnel de l'algorithme d'identification des données.

Références bibliographiques globales

- [1Po22] L. 1POINT5. *Laboratoire 1Point5*. <https://labos1point5.org/>. 2022.
- [Abd17] R. K. ABDUL RASHEED, Q. LIAO, Z. CAIZHI et S. H. CHAN. “A Review on Modelling of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (HT-PEMFCs)”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 42.5 (fév. 2017), p. 3142-3165.
- [Act21] ACTU. *Construction de nouveaux réacteurs nucléaires : où, quand, comment ? Voici les pistes*. https://actu.fr/economie/construction-de-nouveaux-reacteurs-nucleaires-ou-quand-comment-voici-les-pistes_46332763.html. 2021.
- [Act15] ACTUENVIRONNEMENT. www.actu-environnement.com/media/pdf/news-26748-rapport-cgedd-cgeiet-hydrogene.pdf. 2015.
- [ADE22a] ADEME. *Calculer les émissions de carbone de vos trajets*. <https://agirpouurlatransition.ademe.fr/particuliers/bureau/deplacements/calculer-emissions-carbone-trajets>. 2022.
- [ADE22b] ADEME. *Documentation Base Carbone*. https://bilans-ges.ademe.fr/documentation/UPLOAD_DOC_FR/index.htm?aerien.htm. 2022.
- [ADE22c] ADEME. *Mon Convertisseur CO2*. <https://monconvertisseurco2.fr>. 2022.
- [Age21] I. E. AGENCY. “Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector”. In : (2021), p. 224.
- [Air21a] AIRBUS. *Airbus implante à Nantes un centre de développement sur l'hydrogène - Agence API*. <https://agence-api.ouest-france.fr/article/airbus-implante-a-nantes-un-centre-de-developpement-sur-lhydrogene>. 2021.
- [Air21b] AIRBUS. *Global Market Forecast | Airbus*. <https://www.airbus.com/en/products-services/commercial-aircraft/market/global-market-forecast>. Juin 2021.
- [All22] O. ALLAL-CHÉRIF. *Vers Une Aéronautique Durable : La Transition Écologique Des Avionneurs et Des Compagnies Aériennes*. theconversation.com/vers-une-aeronautique-durable-la-transition-ecologique-des-avionneurs-et-des-compagnies-aeriennes-178122. 2022.
- [Aln16] P. ALNEGREN, J. G. GROLOG, J. EKBERG, G. GÖRANSSON et J.-E. SVENSSON. “Metallic Bipolar Plates for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”. In : *Fuel Cells* 16.1 (2016), p. 39-45.
- [And09] S. J. ANDREASEN, J. L. JESPERSEN, E. SCHALTZ et S. K. KÆR. “Characterisation and Modelling of a High Temperature PEM Fuel Cell Stack Using Electrochemical Impedance Spectroscopy”. In : *Fuel Cells* 9.4 (2009), p. 463-473.
- [Ara12] S. S. ARAYA, S. J. ANDREASEN et S. K. KÆR. “Experimental Characterization of the Poisoning Effects of Methanol-Based Reformate Impurities on a PBI-Based High Temperature PEM Fuel Cell”. In : *Energies* 5.11 (nov. 2012), p. 4251-4267.
- [Ass22] ASSEMBLÉE DES COMMUNAUTÉS DE FRANCE. *6è rapport du Giec : les principales conclusions*. <https://www.adcf.org/articles-6e-rapport-du-giec-les-principales-conclusions-6632>. 2022.

- [ATA08] ATAG. *Climate Change*. <https://www.atag.org/our-activities/climate-change.html>. 2008.
- [ATE20] ATECOPOL. *Avion à hydrogène : quelques éléments de désenfumage*. blogs.media-part.fr/atelier-decologie-politique-de-toulouse/blog/290920/avion-hydrogene-quelques-elements-de-desenfumage. 2020.
- [Bac17] M. L. BACCI, F. CHELI, E. SABBIONI, D. TARSITANO et M. VIGNATI. “Aging Models for High Capacity LiFePO₄ Cells”. In : *2017 International Conference of Electrical and Electronic Technologies for Automotive*. Juin 2017, p. 1-6.
- [Ban18] V. BANDLAMUDI, P. BUJLO, C. SITA et S. PASUPATHI. “Study on Electrode Carbon Corrosion of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell”. In : *Materials Today : Proceedings*. 1st Africa Energy Materials Conference, 28-31 March 2017 5.4, Part 2 (jan. 2018), p. 10602-10610.
- [BAS11] BASF. “Manufacturing Barriers to High Temperature PEM Commercialization”. In : (2011), p. 19.
- [Bau20] N. BAUMANN, A. BLANKENSHIP, M. DORN et C. CREMERS. “Evaluating Current Distribution and Influence of Defect Sites for Graphitic Compound Bipolar Plate Materials”. In : *Fuel Cells* 20.1 (2020), p. 40-47.
- [BAZ20] BAZL. *Faktenmaterial Wege Zu Fossilfreiem Fliegen.Pdf*. https://www.bazl.admin.ch/dam/bazl/fr/dokumente/Politik/Umwelt/faktenblatt_wege_fossilfreiem_fliegen.pdf.download.pdf/Faktenmaterial%20Wege%20zu%20fossilfreiem%20Fliegen.pdf. 2020.
- [Bev20] N. BEVILACQUA, M. A. SCHMID et R. ZEIS. “Understanding the Role of the Anode on the Polarization Losses in High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using the Distribution of Relaxation Times Analysis”. In : *Journal of Power Sources* 471 (sept. 2020), p. 228469.
- [Bez14] D. BEZMALINOVI, S. STRAHL, V. RODA et A. HUSAR. “Water Transport Study in a High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.20 (juill. 2014), p. 10627-10640.
- [Big20] A. BIGO. “Les transports face au défi de la transition énergétique”. In : (2020), p. 340.
- [Boe21] BOEING. *Boeing : Commercial Market Outlook*. <https://www.boeing.com/commercial/market/commercial-market-outlook/>. 2021.
- [Bri14] E. BRIGHTMAN et G. HINDS. “In Situ Mapping of Potential Transients during Start-up and Shut-down of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”. In : *Journal of Power Sources* 267 (déc. 2014), p. 160-170.
- [Büs19] J. BÜSSELMANN, M. RASTEDT, V. TULLIUS, K. YEZERSKA, A. DYCK et P. WAGNER. “Evaluation of HT-PEM MEAs : Load Cycling versus Start/Stop Cycling”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. A Special Issue with the Papers Selected from the 7th World Hydrogen Technologies Convention 44.35 (juill. 2019), p. 19384-19394.
- [Büs20] J. BÜSSELMANN, M. RASTEDT, T. KLICPERA, K. REINWALD, H. SCHMIES, A. DYCK et P. WAGNER. “Analysis of HT-PEM MEAs’ Long-Term Stabilities”. In : *Energies* 13.3 (jan. 2020), p. 567.
- [Cag18] D. G. CAGLAYAN, B. SEZGIN, Y. DEVRIM et I. EROGLU. “Three-Dimensional Non-Isothermal Model Development of High Temperature PEM Fuel Cells”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. The 2nd International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2017) 43.23 (juin 2018), p. 10834-10841.

- [Cag16] D. G. CAGLAYAN, B. SEZGIN, Y. DEVRIM et I. EROGLU. “Three-Dimensional Modeling of a High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell at Different Operation Temperatures”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Special Issue : 1st International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (ESC-IS 2015) 41.23 (juin 2016), p. 10060-10070.
- [Can07] J. G. CANADELL, C. LE QUÉRÉ, M. R. RAUPACH, C. B. FIELD, E. T. BUITENHUIS, P. CIAIS, T. J. CONWAY, N. P. GILLETT, R. A. HOUGHTON et G. MARLAND. “Contributions to Accelerating Atmospheric CO₂ Growth from Economic Activity, Carbon Intensity, and Efficiency of Natural Sinks”. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104.47 (nov. 2007), p. 18866-18870.
- [Car21] CARBONE4. *Fit for 55, le bond en avant de la Commission Européenne, à la hauteur des ambitions ? | Carbone 4*. <https://carbone4.com/fr/analysis-fit-for-55>. 2021.
- [CEO21] CEOBS. *Report : Under the Radar : The Carbon Footprint of the EU’s Military Sectors*. Fév. 2021.
- [Che16] S. CHEVALIER, M. FAZELI, F. MACK, S. GALBIATI, I. MANKE, A. BAZYLAK et R. ZEIS. “Role of the Microporous Layer in the Redistribution of Phosphoric Acid in High Temperature PEM Fuel Cell Gas Diffusion Electrodes”. In : *Electrochimica Acta* 212 (sept. 2016), p. 187-194.
- [CNR19] CNRS. *Piles à Combustible : Mieux Comprendre l’instabilité Des Catalyseurs sans Platine | INC*. <https://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/piles-combustible-mieux-comprendre-linstabilite-des-catalyseurs-sans-platine>. 2019.
- [Con21] CONNAISSANCEDESENERGIES. *Arrêt de Centrales à Charbon Dans Le Monde : État Des Lieux | Connaissances Des Énergies*. <https://www.connaissancedesenergies.org/arret-de-centrales-charbon-dans-le-monde-etat-des-lieux-220218>. 2021.
- [Con14] CONSOGLOBE. *L’épuisement des ressources : le platine patine*. <https://www.conso-globe.com/le-platine-patine-epuisement-des-ressources-cg>. Mars 2014.
- [Dal13] M. K. DALETOU, M. GEORMEZI, E. VOGLI, G. A. VOYIATZIS et S. G. NEOPHYTIDES. “The Interaction of H₃PO₄ and Steam with PBI and TPS Polymeric Membranes. A TGA and Raman Study”. In : *Journal of Materials Chemistry A* 2.4 (déc. 2013), p. 1117-1127.
- [Dar03] R. M. DARLING et J. P. MEYERS. “Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 150.11 (2003), A1523.
- [Dev18] Y. DEVRIM, A. ALBOSTAN et H. DEVRIM. “Experimental Investigation of CO Tolerance in High Temperature PEM Fuel Cells”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. The 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS2017) 43.40 (oct. 2018), p. 18672-18681.
- [Die20] S. DIERICKX, A. WEBER et E. IVERS-TIFFÉE. “How the Distribution of Relaxation Times Enhances Complex Equivalent Circuit Models for Fuel Cells”. In : *Electrochimica Acta* 355 (sept. 2020), p. 136764.
- [Dub02] L. DUBAU. “Electrocatalyseurs Platine-Ruthénium Nanodispersés Pour Une Pile à Combustion Directe de Méthanol”. These de Doctorat. Poitiers, jan. 2002.
- [Duc16] L. DUCLOS. “Vers l’éco-conception des piles à combustible : développement d’un procédé de recyclage des catalyseurs des systèmes de PEMFC à base de platine”. In : (2016), p. 226.

- [Dur21] M. DURAND, A. PICOT, J. RÉGNIER, C. TURPIN, O. CRASSOUS, M. SCOHY, R. STEPHAN, O. ABASSIE et C. ANDRIEUX. “Automated Analysis of EIS Curves for PEM Fuel Cells Using Dynamic Time Warping”. In : *2021 IEEE 13th International Symposium on Diagnostics for Electrical Machines, Power Electronics and Drives (SDEMPED)*. T. 1. Août 2021, p. 303-309.
- [Dur22] M. DURAND. “Etude et Optimisation Des Phases de Démarrage et d’arrêt Des Piles à Combustible de Type PEM Haute Température En Vue de Maximiser Leur Durée de Vie.” These de Doctorat. Toulouse, INPT, 2022.
- [Ebe16] S. H. EBERHARDT, F. MARONE, M. STAMPANONI, F. N. BÜCHI et T. J. SCHMIDT. “Operando X-ray Tomographic Microscopy Imaging of HT-PEFC : A Comparative Study of Phosphoric Acid Electrolyte Migration”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 163.8 (juin 2016), F842.
- [Ebe15] S. H. EBERHARDT, M. TOULEC, F. MARONE, M. STAMPANONI, F. N. BÜCHI et T. J. SCHMIDT. “Dynamic Operation of HT-PEFC : In-Operando Imaging of Phosphoric Acid Profiles and (Re)Distribution”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 162.3 (jan. 2015), F310-F316.
- [El 20] S. EL AABID. “Méthode Basée Modèle Pour Le Diagnostic de l’état de Santé d’une Pile à Combustible PEMFC En Vue de Sa Maintenance”. These de Doctorat. Toulouse, INPT, jan. 2020.
- [Eng18] E. ENGBRETSSEN, G. HINDS, Q. MEYER, T. MASON, E. BRIGHTMAN, L. CASTANHEIRA, P. R. SHEARING et D. J. L. BRETT. “Localised Electrochemical Impedance Measurements of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using a Reference Electrode Array to Give Cathode-Specific Measurements and Examine Membrane Hydration Dynamics”. In : *Journal of Power Sources* 382 (avr. 2018), p. 38-44.
- [Eng16] T. ENGL, L. GUBLER et T. J. SCHMIDT. “Fuel Electrode Carbon Corrosion in High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells Crucial or Irrelevant ?” In : *Energy Technology* 4.1 (2016), p. 65-74.
- [Eur20] C. EUROPÉENNE. *Updated Analysis of the Non-CO2 Effects of Aviation*. https://ec.europa.eu/clima/news-your-voice/news/updated-analysis-non-co2-effects-aviation-2020-11-24_en. 2020.
- [Fon05] G. FONTES. “Modélisation et Caractérisation de La Pile PEM Pour l’étude Des Interactions Avec Les Convertisseurs Statiques”. In : (2005), p. 219.
- [Foo22] FOOTPRINTNETWORK. *Home - Global Footprint Network*. <https://www.footprintnetwork.org/>. 2022.
- [Fra22a] R. FRANCE. *éCO2mix - Les émissions de CO2 par kWh produit en France*. www.rte-france.com/eco2mix/les-emissions-de-co2-par-kwh-produit-en-france. 2022.
- [Fra19] FRANCECULTURE. *Taxe Sur Le Kérosène : La Grande Évasion de l’aviation*. <https://www.radiofrance.fr/franceculture/podcasts/les-nouvelles-de-l-eco/taxe-sur-le-kerosene-la-grande-evasion-de-l-aviation-6444366>. 2019.
- [Fra22b] FRANCEINFO. *VRAI OU FAKE. "La France Représente 1% Des Émissions de CO2" : On Vous Explique Les Limites de l’argument d’Eric Zemmour Sur Le Dérèglement Climatique*. https://www.francetvinfo.fr/meteo/climat/vrai-ou-fake-la-france-represente-1-des-emissions-de-co2-on-vous-explique-les-limites-de-l-argument-d-eric-zemmour-sur-le-dereglement-climatique_4952091.html. 2022.
- [Fut20] FUTURA-SCIENCES. *Avion à Hydrogène En 2035 : Bonne Ou Mauvaise Idée ? Décryptage d’un Expert*. <https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/avion-avion-hydrogene-2035-bonne-mauvaise-idee-decryptage-expert-83339/>. 2020.

- [Fut22] l. rédaction de FUTURA-SCIENCES. *Pourquoi limiter le réchauffement climatique à 2 °C et pas plus ?* www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/rechauffement-climatique-limiter-rechauffement-climatique-2-c-pas-plus-930/. 2022.
- [Gal13] S. GALBIATI, A. BARICCI, A. CASALEGNO et R. MARCHESI. “Degradation in Phosphoric Acid Doped Polymer Fuel Cells : A 6000 h Parametric Investigation”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.15 (mai 2013), p. 6469-6480.
- [Gén16] T. GÉNEVÉ, J. RÉGNIER et C. TURPIN. “Fuel Cell Flooding Diagnosis Based on Time-Constant Spectrum Analysis”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.1 (jan. 2016), p. 516-523.
- [GIE21] GIEC. *Working Group I IPCC*. 2021.
- [GIE22a] GIEC. *Climate Change 2022 : Mitigation of Climate Change*. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/>. 2022.
- [GIE22b] GIEC. *Working Group II IPCC*. <https://www.ipcc.ch/working-group/wg2/>. 2022.
- [Glo21] GLOBALCLIMAT. *Rapport AR6 du GIEC : le point sur la température globale*. Sept. 2021.
- [Gor06] R. B. GORDON, M. BERTRAM et T. E. GRAEDEL. “Metal Stocks and Sustainability”. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103.5 (jan. 2006), p. 1209-1214.
- [Gu10] T. GU, S. SHIMPALEE, J. W. VAN ZEE, C. -. CHEN et C. -. LIN. “A Study of Water Adsorption and Desorption by a PBI-H₃PO₄ Membrane Electrode Assembly”. In : *Journal of Power Sources* 195.24 (déc. 2010), p. 8194-8197.
- [Har11] C. HARTNIG et T. J. SCHMIDT. “Simulated StartStop as a Rapid Aging Tool for Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes”. In : *Journal of Power Sources* 196.13 (juill. 2011), p. 5564-5572.
- [He13] Q. HE, B. SHYAM, M. NISHIJIMA, D. RAMAKER et S. MUKERJEE. “Mitigating Phosphate Anion Poisoning of Cathodic Pt/C Catalysts in Phosphoric Acid Fuel Cells”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 117.10 (mars 2013), p. 4877-4887.
- [Hei18] M. HEINZMANN, A. WEBER et E. IVERS-TIFFÉE. “Advanced Impedance Study of Polymer Electrolyte Membrane Single Cells by Means of Distribution of Relaxation Times”. In : *Journal of Power Sources* 402 (oct. 2018), p. 24-33.
- [Hen07] HENSCHEL. *Hen07 Celtec-P 1000 MEA BASF Vue Éclatée Monocellule.Pdf*. 2007.
- [Hen10] HENSCHEL. *Hen10 C. Henschel BROCHURE Celtec-P Series MEA BASF.Pdf*. 2010.
- [Hen15] D. C. HENSCHEL, R. AGRAWAL, Y. TAKEMOTO, H. YU et P. CHEN. “Want to Know More? Please Contact Us:” in : (2015), p. 2.
- [Hin12] G. HINDS et E. BRIGHTMAN. “In Situ Mapping of Electrode Potential in a PEM Fuel Cell”. In : *Electrochemistry Communications* 17 (avr. 2012), p. 26-29.
- [Hu06] J. HU, H. ZHANG, Y. ZHAI, G. LIU et B. YI. “500h Continuous Aging Life Test on PBI/H₃PO₄ High-Temperature PEMFC”. In : *International Journal of Hydrogen Energy. Fuel Cells* 31.13 (oct. 2006), p. 1855-1862.
- [Hyd21] F. HYDROGÈNE. s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/4/2021/11/Fiche_20Platine_20V2.pdf. 2021.
- [IFR22] IFRAP. *Nucléaire : il faudra construire 20 EPR d'ici 2050*. www.ifrap.org/agriculture-et-energie/nucleaire-il-faudra-construire-20-epr-dici-2050. 2022.
- [Ind22] INDEXMUNDI. *Carburant aviation vs Diesel - Price Rate of Change Comparison - IndexMundi*. <https://www.indexmundi.com/fr/matieres-premieres/?marchandise=carburant-aviation&mois=60&marchandise=diesel>. 2022.

- [Jan20] JANCOVICI. *Que Peut-on Espérer Des Piles à Combustible et de l'hydrogène ?* Jean-Marc Jancovici. <https://jancovici.com/transition-energetique/transports/que-peut-on-espérer-des-piles-a-combustible-et-de-l-hydrogene/>. 2020.
- [Jar22] T. JARRY. "Dimensionnement Optimal d'un Système Hybride Direct Pile à Combustible PEM Haute Température (PEM-HT) - Batterie et Impact d'un Tel Système Sur Les Interactions Avec Le Convertisseur de Puissance Associé". These En Préparation. Toulouse, INPT, 2022.
- [Kan18] A. KANNAN, Q. LI, L. N. CLEEMANN et J. O. JENSEN. "Acid Distribution and Durability of HT-PEM Fuel Cells with Different Electrode Supports". In : *Fuel Cells* 18.2 (2018), p. 103-112.
- [Kas13a] S. KASERER, K. M. CALDWELL, D. E. RAMAKER et C. ROTH. "Analyzing the Influence of H₃PO₄ as Catalyst Poison in High Temperature PEM Fuel Cells Using In-Operando X-ray Absorption Spectroscopy". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 117.12 (mars 2013), p. 6210-6217.
- [Kas13b] S. KASERER, C. RAKOUSKY, J. MELKE et C. ROTH. "Design of a Reference Electrode for High-Temperature PEM Fuel Cells". In : *Journal of Applied Electrochemistry* (mai 2013).
- [Kas12] M. KASSEM, J. BERNARD, R. REVEL, S. PÉLISSIER, F. DUCLAUD et C. DELACOURT. "Calendar Aging of a Graphite/LiFePO₄ Cell". In : *Journal of Power Sources* 208 (juin 2012), p. 296-305.
- [Kre19] A. KREGAR, G. TAVAR, A. KRAVOS et T. KATRANIK. "Predictive Virtual Modelling Framework for Performance and Platinum Degradation Modelling of High Temperature PEM Fuel Cells". In : *Energy Procedia*. Innovative Solutions for Energy Transitions 158 (fév. 2019), p. 1817-1822.
- [Kve12] M. KVESI, U. REIMER, D. FRONING, L. LÜKE, W. LEHNERT et D. STOLTEN. "3D Modeling of an HT-PEFC Stack Using Reformate Gas". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. 12th CHEC 37.17 (sept. 2012), p. 12438-12450.
- [Lab16] I. LABACH. "CARACTERISATION ET MODELISATION DE PILES A COMBUSTIBLE ET D'ELECTROLYSEURS PEM A CONDITIONS OPERATOIRES VARIABLES EN VUE DE LEUR ASSOCIATION". These de Doctorat. Toulouse, INPT, 2016.
- [LaT15] LATRIBUNE. *L'aviation s'engage Pour Le Climat*. <https://www.latribune.fr/opinions/tribunes/l-aviation-s-engage-pour-le-climat-485083.html>. 2015.
- [Le 18] C. LE QUÉRÉ, R. M. ANDREW, P. FRIEDLINGSTEIN, S. SITCH, J. HAUCK, J. PONGRATZ, P. A. PICKERS, J. I. KORSBAKKEN, G. P. PETERS, J. G. CANADELL, A. ARNETH, V. K. ARORA, L. BARBERO, A. BASTOS, L. BOPP, F. CHEVALLIER, L. P. CHINI, P. CIAIS, S. C. DONEY, T. GKRTZALIS, D. S. GOLL, I. HARRIS, V. HAVERD, F. M. HOFFMAN, M. HOPPEMA, R. A. HOUGHTON, G. HURTT, T. ILYINA, A. K. JAIN, T. JOHANNESSEN, C. D. JONES, E. KATO, R. F. KEELING, K. K. GOLDEWIJK, P. LANDSCHÜTZER, N. LEFÈVRE, S. LIENERT, Z. LIU, D. LOMBARDOZZI, N. METZL, D. R. MUNRO, J. E. M. S. NABEL, S.-i. NAKAOKA, C. NEILL, A. OLSEN, T. ONO, P. PATRA, A. PEREGON, W. PETERS, P. PEYLIN, B. PFEIL, D. PIERROT, B. POULTER, G. REHDER, L. RESPLANDY, E. ROBERTSON, M. ROCHER, C. RÖDENBECK, U. SCHUSTER, J. SCHWINGER, R. SÉFÉRIAN, I. SKJELVAN, T. STEINHOFF, A. SUTTON, P. P. TANS, H. TIAN, B. TILBROOK, F. N. TUBIELLO, I. T. VAN DER LAAN-LUIJKX, G. R. VAN DER WERF, N. VIOVY, A. P. WALKER, A. J. WILTSHIRE, R. WRIGHT, S. ZAEHLE et B. ZHENG. "Global Carbon Budget 2018". In : *Earth System Science Data* 10.4 (déc. 2018), p. 2141-2194.

- [Lee16] C.-Y. LEE, F.-B. WENG, Y.-W. KUO, C.-H. TSAI, Y.-T. CHENG, C.-K. CHENG et J.-T. LIN. “In-Situ Measurement of High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Using Flexible Five-in-One Micro-Sensor”. In : *Sensors* 16.10 (oct. 2016), p. 1731.
- [Lee22] C.-Y. LEE, F.-B. WENG, C.-Y. YANG, C.-W. CHIU et S.-M. NAWALE. “Real-Time Monitoring of HT-PEMFC”. In : *Membranes* 12.1 (jan. 2022), p. 94.
- [LeM19] LEMONDE. *Le Principe de Compensation Carbone Est-Il Efficace ?* https://www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2019/03/06/le-principe-de-compensation-carbone-est-il-efficace_5432105_4355770.html. 2019.
- [LeM21] LEMONDE. “Les biocarburants peuvent-ils vraiment améliorer le bilan écologique des avions ?” In : *Le Monde.fr* (juin 2021).
- [Les22] LESECHOS. *Mines, métaux, transition climatique. Métal hurlant*. <https://www.lesechos.fr/idees-debats/crible/mines-metaux-transition-climatique-metal-hurlant-1385470>. Fév. 2022.
- [Les20] J. LESMAYOUX. “Caractérisation et Modélisation En Régimes Statique et Dynamique d’un Stack Pile à Combustible à Oxyde Solide de Température Intermédiaire (IT-SOFC)”. Thèse de doct. Toulouse, INPT, 2020.
- [Li16] Q. LI, D. AILI, H. A. HJULER et J. O. JENSEN. *High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : Approaches, Status, and Perspectives*. 2016.
- [Lim09] K. H. LIM, H.-S. OH, S.-E. JANG, Y.-J. KO, H.-J. KIM et H. KIM. “Effect of Operating Conditions on Carbon Corrosion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”. In : *Journal of Power Sources* 193.2 (sept. 2009), p. 575-579.
- [Liu19] S. LIU, M. RASINSKI, Y. RAHIM, S. ZHANG, K. WIPPERMANN, U. REIMER et W. LEHNERT. “Influence of Operating Conditions on the Degradation Mechanism in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells”. In : *Journal of Power Sources* 439 (nov. 2019), p. 227090.
- [Liu18] X. (LIU et J. FRIEDL. “High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells On the Way to Commercial Maturity”. In : *Fuel Cells* 18.2 (2018), p. 102-102.
- [Lük12] L. LÜKE, H. JANSSEN, M. KVESI, W. LEHNERT et D. STOLTEN. “Performance Analysis of HT-PEFC Stacks”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 37.11 (juin 2012), p. 9171-9181.
- [Mai10] W. MAIER, T. ARLT, C. WANNEK, I. MANKE, H. RIESEMEIER, P. KRÜGER, J. SCHOLTA, W. LEHNERT, J. BANHART et D. STOLTEN. “In-Situ Synchrotron X-ray Radiography on High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells”. In : *Electrochemistry Communications* 12.10 (oct. 2010), p. 1436-1438.
- [McK20a] MCKINSEY. *Climate Risk and Decarbonization : What Every Mining CEO Needs to Know | McKinsey*. <https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability/our-insights/climate-risk-and-decarbonization-what-every-mining-ceo-needs-to-know>. 2020.
- [McK20b] MCKINSEY. *Here’s How the Mining Industry Can Respond to Climate Change | McKinsey & Company*. <https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability/our-insights/sustainability-blog/here-is-how-the-mining-industry-can-respond-to-climate-change>. 2020.
- [McK20c] MCKINSEY. *Hydrogen-Powered Aviation | Www.Fch.Europa.Eu*. <https://www.fch.europa.eu/publications/hydrogen-powered-aviation>. 2020.
- [Men08] MENCH. *Men08 M.M. Mench BOOK Fuel Cell Engines.Pdf*. 2008.

- [Min15] MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE. agriculture.gouv.fr/sites/minagri/files/cgaer_15098_cgedd_010298-01_2015_rapport.pdf. 2015.
- [Min19] MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE. *¿ Fit for 55 ¿ : un nouveau cycle de politiques européennes pour le climat*. <https://www.ecologie.gouv.fr/fit-55-nouveau-cycle-politiques-europeennes-climat>. 2019.
- [Min20] MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE. *2020-03-25_MTES_SNBC2.Pdf*. https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/2020-03-25_MTES_SNBC2.pdf. 2020.
- [Min21] MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE. *Comprendre le GIEC*. www.ecologie.gouv.fr/comprendre-giec. 2021.
- [Mod09] A. D. MODESTOV, M. R. TARASEVICH, V. Y. FILIMONOV et N. M. ZAGUDAeva. "Degradation of High Temperature MEA with PBI-H3PO4 Membrane in a Life Test". In : *Electrochimica Acta* 54.27 (nov. 2009), p. 7121-7127.
- [Mro19] K. J. MROZEWSKI. "Diagnosis of Mechanical Tightening of a Single Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (LT-PEM and HT-PEM) in Aeronautical Applications". These de Doctorat. Toulouse, INPT, avr. 2019.
- [Ngu16] G. NGUYEN, S. SAHLIN, S. J. ANDREASEN, B. SHAFFER et J. BROUWER. "Dynamic Modeling and Experimental Investigation of a High Temperature PEM Fuel Cell Stack". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.8 (mars 2016), p. 4729-4739.
- [Oh14] K. OH, P. CHIPPAR et H. JU. "Numerical Study of Thermal Stresses in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HT-PEMFC)". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.6 (fév. 2014), p. 2785-2794.
- [OMM22] OMM. *Bulletin de l'OMM Température moyenne mondiale : probabilité de 50 % d'un dépassement du seuil de 1,5 °C au cours des cinq prochaines années*. public.wmo.int/fr/medias/communiqu%C3%A9s-de-presse/bulletin-de-l%E2%80%99omm-%E2%80%93-temp%C3%A9rature-moyenne-mondiale-probabilit%C3%A9-de-50-d%E2%80%99un. Mai 2022.
- [Oon09] Y. OONO, A. SOUNAI et M. HORI. "Influence of the Phosphoric Acid-Doping Level in a Polybenzimidazole Membrane on the Cell Performance of High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 189.2 (avr. 2009), p. 943-949.
- [Oon12] Y. OONO, A. SOUNAI et M. HORI. "Long-Term Cell Degradation Mechanism in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 210 (juill. 2012), p. 366-373.
- [Pah21] E. PAHON, S. JEMEI, J. -. CHABRIAT et D. HISSEL. "Impact of the Temperature on Calendar Aging of an Open Cathode Fuel Cell Stack". In : *Journal of Power Sources* 488 (mars 2021), p. 229436.
- [Pap18] D. D. PAPADIAS, R. K. AHLUWALIA, N. KARIUKI, D. MYERS, K. L. MORE, D. A. CULLEN, B. T. SNEED, K. C. NEYERLIN, R. MUKUNDAN et R. L. BORUP. "Durability of Pt-Co Alloy Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode Catalysts under Accelerated Stress Tests". In : *Journal of The Electrochemical Society* 165.6 (mars 2018), F3166.
- [Pen08] J. PENG, J. Y. SHIN et T. W. SONG. "Transient Response of High Temperature PEM Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 179.1 (avr. 2008), p. 220-231.
- [Pen06] J. PENG et S. J. LEE. "Numerical Simulation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells at High Operating Temperature". In : *Journal of Power Sources*. Special Issue Including Selected Papers from the International Power Sources Symposium 2005 Together with Regular Papers 162.2 (nov. 2006), p. 1182-1191.

- [Pes20] A. PESSOT, C. TURPIN, A. JAAFAR, E. SOYEZ, O. RALLIÈRES, J. D'ARBIGNY et N. CHADOURNE. "Development of an Aging Estimation Tool for a PEM Fuel Cell Submitted to a Mission Profile". In : *Fuel Cells* 20.3 (2020), p. 253-262.
- [Ph109] V. PHILIPPOTEAU. "Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible". In : (2009), p. 201.
- [Pie07] P. PIELA, T. E. SPRINGER, J. DAVEY et P. ZELENAY. "Direct Measurement of iR -Free Individual-Electrode Overpotentials in Polymer Electrolyte Fuel Cells". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.17 (mai 2007), p. 6512-6523.
- [Pl018] A. PLONER, A. HAGEN et A. HAUCH. "Classical Statistical Methodology for Accelerated Testing of Solid Oxide Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 395 (août 2018), p. 379-385.
- [Pol19] B. G. POLLET, S. S. KOCHA et I. STAFFELL. "Current Status of Automotive Fuel Cells for Sustainable Transport". In : *Current Opinion in Electrochemistry*. Electrochemical Materials and Engineering Sensors and Biosensors 16 (août 2019), p. 90-95.
- [Pro20a] M. PROKOP, T. BYSTRON, P. BELSKY, O. TUCEK, R. KODYM, M. PAIDAR et K. BOUZEK. "Degradation Kinetics of Pt during High-Temperature PEM Fuel Cell Operation Part III : Voltage-dependent Pt Degradation Rate in Single-Cell Experiments". In : *Electrochimica Acta* 363 (déc. 2020), p. 137165.
- [Pro16] M. PROKOP, T. BYSTRON, M. PAIDAR et K. BOUZEK. "H₃PO₃ Electrochemical Behaviour on a Bulk Pt Electrode : Adsorption and Oxidation Kinetics". In : *Electrochimica Acta* 212 (sept. 2016), p. 465-472.
- [Pro22a] M. PROKOP, P. CAPEK, M. VESELY, M. PAIDAR et K. BOUZEK. "High-Temperature PEM Fuel Cell Electrode Catalyst Layers Part 2 : Experimental Validation of Its Effective Transport Properties". In : *Electrochimica Acta* (fév. 2022), p. 140121.
- [Pro20b] M. PROKOP, R. KODYM, T. BYSTRON, M. DRAKSELOVA, M. PAIDAR et K. BOUZEK. "Degradation Kinetics of Pt during High-Temperature PEM Fuel Cell Operation Part II : Dissolution Kinetics of Pt Incorporated in a Catalyst Layer of a Gas-Diffusion Electrode". In : *Electrochimica Acta* 333 (fév. 2020), p. 135509.
- [Pro19] M. PROKOP, R. KODYM, T. BYSTRON, M. PAIDAR et K. BOUZEK. "Degradation Kinetics of Pt during High-Temperature PEM Fuel Cell Operation Part I : Kinetics of Pt Surface Oxidation and Dissolution in Concentrated H₃PO₄ Electrolyte at Elevated Temperatures". In : *Electrochimica Acta* 313 (août 2019), p. 352-366.
- [Pro22b] M. PROKOP, M. VESELY, P. CAPEK, M. PAIDAR et K. BOUZEK. "High-Temperature PEM Fuel Cell Electrode Catalyst Layers Part 1 : Microstructure Reconstructed Using FIB-SEM Tomography and Its Calculated Effective Transport Properties". In : *Electrochimica Acta* (mars 2022), p. 140133.
- [Pro20c] PROMOTELEC. *Électricité Décarbonée : La France Figure En Bonne Place*. www.promotelec.com/actualite/electricite-decarbonee-la-france-figure-en-bonne-place/. 2020.
- [Qi06] Z. QI et S. BUELTE. "Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBIH₃PO₄ Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1126-1132.
- [Rah17] Y. RAHIM, H. JANSSEN et W. LEHNERT. "Characterizing Membrane Electrode Assemblies for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using Design of Experiments". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 42.2 (jan. 2017), p. 1189-1202.
- [Ras16] M. RASTEDT, F. J. PINAR, N. PILINSKI, A. DYCK et P. WAGNER. "Effect of Operation Strategies on Phosphoric Acid Loss in HT-PEM Fuel Cells". In : *ECS Transactions* 75.14 (août 2016), p. 455-469.

- [Res22] RESEAU ACTION CLIMAT. *Etude-Report-Modal-Web.Pdf*. reseauactionclimat.org/wp-content/uploads/2021/06/etude-report-modal-web.pdf. 2022.
- [Rig19] S. RIGAL, C. TURPIN, A. JAAFAR, N. CHADOURNE, T. HORDÉ et J.-B. JOLLYS. “Steady-State Modelling of a HT-PEMFC under Various Operating Conditions”. In : *2019 IEEE 12th International Symposium on Diagnostics for Electrical Machines, Power Electronics and Drives (SDEMPED)*. Août 2019, p. 439-445.
- [Rig20a] S. RIGAL, C. TURPIN, A. JAAFAR, T. HORDÉ, J.-B. JOLLYS et N. CHADOURNE. “Ageing Tests at Constant Currents and Associated Modeling of High Temperature PEMFC MEAs”. In : *Fuel Cells* 20.3 (2020), p. 272-284.
- [Rig20b] S. RIGAL. “Etude Du Vieillissement et Modélisation Des Piles à Combustible PEM Hautes Températures (PEM-HT)”. Thèse de Doctorat. Toulouse, INPT, 2020.
- [rte22] RTE. *Futurs Énergétiques 2050 : Les Scénarios de Mix de Production à l'étude Permettant d'atteindre La Neutralité Carbone à l'horizon 2050 | RTE*. www.rte-france.com/analyses-tendances-et-prospectives/bilan-previsionnel-2050-futurs-energie-tiques. 2022.
- [Sch16] S. SCHINDLER, A. WEISS, S. GALBIATI, F. MACK, M. A. DANZER et R. ZEIS. “Identification of Polarization Losses in High-Temperature PEM Fuel Cells by Distribution of Relaxation Times Analysis”. In : *ECS Transactions* 75.14 (août 2016), p. 45.
- [Sch09] T. J. SCHMIDT. “High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights”. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. BÜCHI, M. INABA et T. J. SCHMIDT. New York, NY : Springer, 2009, p. 199-221.
- [Sch08] T. J. SCHMIDT et J. BAURMEISTER. “Properties of High-Temperature PEFC Celtecö-P 1000 MEAs in Start/Stop Operation Mode”. In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers Presented at The 10th ULM ElectroChemical Days 176.2 (fév. 2008), p. 428-434.
- [Sol18] S. SOLOMON, R. B. ALLEY, A. CHIDTHAISONG, J. M. GREGORY, G. C. HEGERL, M. HEIMANN, B. HEWITSON, J. JOUZEL, V. KATTSOV, U. LOHMANN, T. MATSUNO, M. MOLINA, J. ARBLASTER, K. L. DENMAN, D. W. FAHEY, P. D. JONES, R. KNUTTI, H. L. TREUT, P. LEMKE, G. MEEHL, K. BOONPRAGOB, F. GIORGI, B. P. JALLOW, D. QIN, M. MANNING, R. B. ALLEY, T. BERNTSEN, N. L. BINDOFF, Z. CHEN, A. CHIDTHAISONG, J. M. GREGORY, G. C. HEGERL, M. HEIMANN, B. HEWITSON, B. J. HOSKINS, F. JOOS, J. JOUZEL, V. KATTSOV, U. LOHMANN, T. MATSUNO, M. MOLINA, N. NICHOLLS, G. RAGA, V. RAMASWAMY, J. REN, M. RUSTICUCCI, R. SOMERVILLE, T. F. STOCKER, P. WHETTON, R. A. WOOD et D. WRATT. “Auteurs coordonnateurs principaux :” in : (2018), p. 80.
- [Søn18] T. SØNDERGAARD, L. N. CLEEMANN, H. BECKER, T. STEENBERG, H. A. HJULER, L. SEERUP, Q. LI et J. O. JENSEN. “Long-Term Durability of PBI-Based HT-PEM Fuel Cells : Effect of Operating Parameters”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 165.6 (jan. 2018), F3053-F3062.
- [Soc12] R. SOOD. “Electrolytes polymère nano-structurés à base de liquides ioniques pour les piles à combustible hautes températures”. Thèse de doct. Université de Grenoble, déc. 2012.
- [Sta22] STATISTIQUES.DEVELOPPEMENT-DURABLE.GOUV.FR. *Causes Du Changement Climatique | Chiffres Clés Du Climat 2022*. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat-2022/2-causes-du-changement-climatique>. 2022.
- [Str20] F. STRATÉGIE. *Fs-2020-Na96-Externalite-Carbone-Metaux-Octobre.Pdf*. www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/fs-2020-na96-externalite-carbone-metaux-octobre.pdf. 2020.

- [Su17] H. SU, Q. XU, J. CHONG, H. LI, C. SITA et S. PASUPATHI. “Eliminating Micro-Porous Layer from Gas Diffusion Electrode for Use in High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”. In : *Journal of Power Sources* 341 (fév. 2017), p. 302-308.
- [Sun15] H. SUN, C. XIE, H. CHEN et S. ALMHEIRI. “A Numerical Study on the Effects of Temperature and Mass Transfer in High Temperature PEM Fuel Cells with Ab-PBI Membrane”. In : *Applied Energy* 160 (déc. 2015), p. 937-944.
- [The19] THECONVERSATION. *Impact Du Transport Aérien Sur Le Climat : Pourquoi Il Faut Refaire Les Calculs*. <https://theconversation.com/impact-du-transport-aerien-sur-le-climat-pourquoi-il-faut-refaire-les-calculs-116534>. 2019.
- [Tho14] S. THOMAS, S. C. LEE, A. K. SAHU et S. PARK. “Online Health Monitoring of a Fuel Cell Using Total Harmonic Distortion Analysis”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.9 (mars 2014), p. 4558-4565.
- [Tin09] T. TINGELÖF et J. K. IHONEN. “A Rapid Break-in Procedure for PBI Fuel Cells”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 34.15 (août 2009), p. 6452-6456.
- [Tog18] M. TOGNAN. “Etude de Dégradations Des Performances de Piles à Combustible PEM BT Alimentées En H₂/O₂ Lors de Campagnes d’endurance : Du Suivi de l’état de Santé En Opération à La Modélisation Du Vieillissement”. These de Doctorat. Toulouse, INPT, sept. 2018.
- [Uni12] E. UNIVERSALIS. *DÉCROISSANCE*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/decroissance/>. 2012.
- [Van14] J. R. VANG. *HTEPEM Fuel Cell Impedance : Mechanistic Modelling and Experimental Characterisation*. Department of Energy Technology, Aalborg University, déc. 2014.
- [Wal16] M. G. WALLER, M. R. WALLUK et T. A. TRABOLD. “Performance of High Temperature PEM Fuel Cell Materials. Part 1 : Effects of Temperature, Pressure and Anode Dilution”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 41.4 (jan. 2016), p. 2944-2954.
- [Wan15] T. H. WAN, M. SACCOCCIO, C. CHEN et F. CIUCCI. “Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution : Implementing Radial Basis Functions with DRTtools”. In : *Electrochimica Acta* 184 (déc. 2015), p. 483-499.
- [Wik22a] WIKIPÉDIA. “Pergélisol”. In : *Wikipédia* (fév. 2022).
- [Wik22b] WIKIPEDIA. “Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat”. In : *Wikipédia* (avr. 2022).
- [Wik22c] WIKIPEDIA. *Paradoxe de Jevons* *Wikipédia*. https://fr.wikipedia.org/wiki/Paradoxe_de_Jevons. 2022.
- [Wik22d] WIKIPEDIA. “Philippe Bihouix”. In : *Wikipédia* (mai 2022).
- [Wik22e] WIKIPEDIA. “Réchauffement climatique”. In : *Wikipédia* (mai 2022).
- [XE22] XE. *Currency Exchange Rates - International Money Transfer*. <https://www.xe.com/>. 2022.
- [Xia05] L. XIAO, H. ZHANG, E. SCANLON, L. S. RAMANATHAN, E.-W. CHOE, D. ROGERS, T. APPLE et B. C. BENICEWICZ. “High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process”. In : *Chemistry of Materials* 17.21 (oct. 2005), p. 5328-5333.
- [Yez19] K. YEZERSKA, A. DUSHINA, F. LIU, M. RASTEDT, P. WAGNER, A. DYCK et M. WARK. “Characterization Methodology for Anode Starvation in HT-PEM Fuel Cells”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 44.33 (juill. 2019), p. 18330-18339.

- [Yez20] K. YEZERSKA, F. LIU, A. DUSHINA, O. SERGEEV, P. WAGNER, A. DYCK et M. WARK. “Analysis of the Regeneration Behavior of High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells after Hydrogen Starvation”. In : *Journal of Power Sources* 449 (fév. 2020), p. 227562.
- [Yu08] S. YU, L. XIAO et B. C. BENICEWICZ. “Durability Studies of PBI-based High Temperature PEMFCs”. In : *Fuel Cells* 8.3-4 (2008), p. 165-174.
- [Zei15] R. ZEIS. “Materials and Characterization Techniques for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”. In : *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6.1 (jan. 2015), p. 68-83.
- [Zha15] C. ZHANG, Z. LIU, W. ZHOU, S. H. CHAN et Y. WANG. “Dynamic Performance of a High-Temperature PEM Fuel Cell An Experimental Study”. In : *Energy* 90 (oct. 2015), p. 1949-1955.
- [Zha19] D. ZHANG, P. BARALDI, C. CADET, N. YOUSFI-STEINER, C. BÉRENGUER et E. ZIO. “An Ensemble of Models for Integrating Dependent Sources of Information for the Prognosis of the Remaining Useful Life of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”. In : *Mechanical Systems and Signal Processing* 124 (juin 2019), p. 479-501.
- [Zha07] J. ZHANG, Y. TANG, C. SONG et J. ZHANG. “Polybenzimidazole-Membrane-Based PEM Fuel Cell in the Temperature Range of 120-200°C”. In : *Journal of Power Sources*. ACS San Francisco 2006 172.1 (oct. 2007), p. 163-171.
- [Zha17] X. ZHANG, D. YANG, M. LUO et Z. DONG. “Load Profile Based Empirical Model for the Lifetime Prediction of an Automotive PEM Fuel Cell”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 42.16 (avr. 2017), p. 11868-11878.