

THÈSE

présentée par

Sylvain MIACHON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

(spécialité : Chimie)

Développement d'une pile à combustible hydrogène / oxygène à électrolyte polymère solide de 100 cm² à hydratation interne

date de soutenance : 11 mai 1995

Composition du Jury :

Président : Abdelkader HAMMOU

Examineurs : Guy BRONOEL (Rapporteur)
Marius CHEMLA (Rapporteur)
Pierre ALDEBERT (Directeur de Thèse)
Paul DIRVEN

Invités : Philippe ANGAYS
Renaut MOSDALE

“On ne se promène pas au soleil quand on a du beurre sur la tête”
proverbe hongrois

mais :

“On a pas de miel sans piqûre d’abeille”
proverbe arabe

à Sylvie,

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble, au sein du Service d'Étude des Systèmes et Architectures Moléculaires et plus précisément au laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire. Il a été financé par le programme national Pile À Combustible pour le Véhicule Propre et Économe.

Mes remerciements vont d'abord aux membres de mon jury, qui ont accepté de lire cette thèse et de la critiquer, et en premier lieu aux rapporteurs, Guy Bronoël et Marius Chemla. Abdelkader Hammou a été un président de jury très efficace. Paul Dirven a accepté le voyage depuis les Flandres pour me poser de très intéressantes questions. Philippe Angays a représenté l'Industrie, pour un sujet, je l'espère, proche de l'application industrielle. Je regrette l'absence de Renaut Mosdale, qui n'a pu participer que par courrier à cette soutenance. Enfin, Pierre Aldebert a fait de moi un éloge tout à fait exagéré.

Je dois toute ma gratitude à Jacques Chappert, Michel Pinéri et Pierre Aldebert pour m'avoir fait confiance en m'accueillant dans ce département, ce service et ce laboratoire, malgré mes origines hors du Monde de l'Électrochimie. Thierry Alleau, toujours prêt à répondre à mes questions, m'a permis de comprendre les arcanes d'un programme national de R & D.

Renaut-avec-un-T Mosdale, malgré l'abondance du travail demandé par la fin de sa propre thèse, m'a initié au meilleur et au pire de la pile à combustible EPS. Qu'il en soit ici remercié. Les très nombreuses discussions avec les autres doctorants du laboratoire m'ont aussi beaucoup appris. Je pense en particulier à ceux du groupe PAC, Sylvie Escribano et Éric Claude.

Les réalisations pratiques sur lesquelles reposent les résultats exposés ici ont été rendues possibles grâce au travail posé de Michel Brotte. Je dois aussi remercier le constructeur de la dernière cellule, Robert Vacher, dont la grande compétence de mécanicien hors-pair est trop ignorée. Non content de dominer la matière par un *art* précis et appliqué, il conçoit de nombreux dispositifs mécaniques, dont certains ont été utilisés ici. De plus, ses modifications à mes plans initiaux m'ont épargné plusieurs catastrophes et de nombreuses déconvenues.

J'ai suivi les précieux conseils d'Éric Vieil pour la présentation de ce travail. La lisibilité de ce texte est entièrement due aux multiples corrections assidues de Pierre Aldebert, efficace tant sur le plan de l'orthographe et de la grammaire (ce qui, dans ce cas précis, est quasiment surhumain), que sur celui de la clarté technique. Je dois aussi à ce propos, remercier Renaut Mosdale qui, en 24 heures, depuis les lointaines Amériques, m'a évité bien des bévues. Robert Durand, Thierry Alleau, Luc Gerbaux, Véronique Duclos-Olry, Anne Coutin et d'autres m'ont aussi bien aidé pour la correction de ce document. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma gratitude.

Il me faut aussi rendre hommage à la patience de Christelle Barthet et Mireille Guglielmi, qui ont réussi à me supporter dans la promiscuité pour l'une et à travers un mince cloison pour l'autre. De même, sans souci de préséance, merci à Jean-Jacques Allegraud pour son MEB et ses compatibles PC, à Sabine Dastouet pour son franc-parler, à Gilbert Baudrand pour ses exclamations enjouées et sympathiques, à Laurence Génies pour sa découverte des arrivées de gaz*, à Hans Zelsmann pour son scanner et à Sylvain Faure pour sa future membrane de 100 cm² et pour la bague de sa future. Je peux témoigner que Gérard Gebel a effectivement passé quelques pour-cents de son temps sur la PAC EPS à discuter avec moi. Plus généralement, ce travail doit beaucoup à l'ambiance *jeune et animée* de ce laboratoire, qui est le fait de toutes et tous, présents ou partis. Je repense en particulier à Franck *Courage* Michalak, Hervé *Petit* Gérard, Benoit *Lacets* Loppinet, Patrick Gros D'aillon du CEN/G, Helena Montagnarde Ottomani et Sandra *Fiorentina* Ristori.

Je dois aussi un grand merci à Ferdinand Volino, qui a souvent su me distraire de "l'agitation un peu vaine" entourant ce sujet de R & D, pour me faire pénétrer dans le monde de la "vraie physique".

Enfin, je n'oublierai pas le saumon de Tania Addou et l'hospitalité d'Anne Coutin.

Finalement, il me reste à exprimer ma reconnaissance à Sylvie Lemeulle, qui m'a aidé, depuis dix ans, à parvenir à ce diplôme.

Que les nombreuses autres personnes qui m'ont apporté leur aide et que je ne peux citer ici nommément, faute de place, veuillent bien m'en excuser.

* qui m'a rappelé la mienne il y a trois ans....

TABLE DES MATIÈRES :

Remerciements	5
Préface.....	13
Conventions typographiques	
Notations, variables et unités	
Petit glossaire francophone	
Introduction : Le véhicule électrique.....	15
I: Les piles à combustible	17
I:A: Introduction.....	18
I:B: Les différentes piles à combustible à hydrogène	19
I:B:1. Les piles à oxyde solide (SOFC)	
I:B:2. Les piles à sel (carbonate) fondu (MCFC)	
I:B:3. Les piles alcalines (AFC)	
I:B:4. Les piles à électrolyte acide	
I:C: Les différentes solutions de cellules EPS.....	25
I:C:1. Répartition des gaz	
I:C:2. Gestion de l'eau	
I:C:3. Répartition du courant	
I:C:4. Matériaux utilisés	
I:D: État de l'art des PAC EPS à travers le monde depuis 1991	39
I:D:1. Expérimental	
I:D:2. Modèles	
I:E: Revue des performances comparables au présent travail	58
I:E:1. Des conditions similaires	
I:E:2. Des différences	
I:E:3. Performances pures	
I:E:4. Performances des systèmes à hydratation interne	
I:F: Conclusion et perspectives.....	61
II: Approche théorique en vue d'optimiser les performances de cellule.....	63
II:A: Introduction	64
II:B: Les rendements.....	65
II:B:1. Rendement thermodynamique	
II:B:2. Les pertes dans le cœur : rendement électrique	
II:B:3. Les pertes de structure : la pile réelle	
II:C: La gestion de l'eau et des gaz dans notre système	73
II:C:1. À l'anode	
II:C:2. À la cathode	
II:D: Conclusion.....	82
III: Les dispositifs réalisés au laboratoire PCM.....	83
III:A: Les cœurs de pile utilisés.....	84
III:A:1. Le cœur de pile standard	
III:A:2. Autres cœurs de pile	

III:B: Les cellules précédentes	90
III:B:1. Une cellule de 25 cm ²	
III:B:2. Des problèmes de fonctionnement	
III:C: L'environnement de fonctionnement des cellules 100 cm ²	93
III:C:1. Charge	
III:C:2. Contrôles, mesures & acquisitions	
III:C:3. La sécurité	
III:D: Les premières cellules de 100 cm ²	96
III:D:1. La première cellule : le modèle inox carré	
III:D:2. La deuxième cellule : le modèle à fond amovible	
III:E: La troisième cellule : circulaire à serrage à central.....	106
III:E:1. Dispositif expérimental	
III:E:2. Résultats de Fonctionnement	
III:E:3. Évaluation des résistances	
III:F: L'empilement à deux éléments.....	125
III:F:1. Dispositif	
III:F:2. Résultats	
III:F:3. Conclusion et perspectives	
 Conclusion	 1 3 1
 Annexes	 1 3 5
 Index	 1 4 1
 Références	 1 4 5

TABLEAUX :

Tableau I-1 : quelques exemples de réactions utilisables par une pile à combustible. (*) : cas du méthane et de l'éthane, d'après Tannenberger [1] Kartha et al [2] et Lamy et al [3].	18
Tableau I-2 : comparaison de performances entre notre dispositif et des systèmes comparables utilisant la membrane Nafion [®] 117.	59
Tableau I-3 : comparaison de performances entre notre dispositif et des systèmes comparables utilisant la membrane Nafion [®] 112.	60
Tableau I-4 : comparaison de performances entre notre dispositif et des systèmes comparables sans hydratation externe, la première colonne donne la surface et l'épaisseur de la membrane utilisée. (*) membranes incluant des microcristallites de Pt et TiO ₂ .	60
Tableau II-1 : valeurs numériques du PCI, du PCS et des différents rendements pour une pile fonctionnant à 0,7 V à 100°C sous 4/6 bar de H ₂ /O ₂ .	67
Tableau II-2 : variation des pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène en fonction de la température. (*) fonctionnement chaotique.	76
Tableau II-3 : comparaison de la perte de charge cathodique dans une distribution à poreux (calculée pour 2 mm d'épaisseur) et deux types de distribution à canaux (expérimentales)	81
Tableau III-1 : quantités d'eau pesées dans les frittés au démontage de la cellule. (*) la mesure effectuée après fonctionnement du cœur de pile au Nafion [®] 112 (50 μm) n'a pu être reproduite, car nous n'avons disposé que d'un seul cœur de ce type.	109
Tableau III-2 : valeurs des paramètres d'ajustement de l'équation (I-2) aux courbes expérimentales obtenues sur les différents cœurs de pile montés dans la cellule 3 à serrage central. Conditions : 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, membrane Nafion [®] 117 (sauf standard 112). Le domaine d'ajustement est environ de 0,5-0,6 à 0,99 V, évitant la zone de diffusion.	114

FIGURES :

Figure I-1 : pile à oxyde solide (SOFC). L'électrolyte est une zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, cas du combustible issu du réformage du méthane	19
Figure I-2 : pile à sel fondu, X = K, Na ou Li. L'électrolyte peut se trouver libre entre deux électrodes, ou imbiber une matrice poreuse, cas du combustible issu du réformage du méthane, d'après Tannenberger [1].....	21
Figure I-3 : pile à électrolyte alcalin. L'électrolyte liquide est placé entre deux électrodes à très fine porosité, d'après Tannenberger [1].....	22
Figure I-4 : pile à acide phosphorique. L'électrolyte liquide est incorporé dans une matrice poreuse de carbure de silicium et de PTFE, d'après Tannenberger [1].....	23
Figure I-5 : structure générale et matériaux de l'ensemble cœur de pile - cellule.....	25
Figure I-6 : schéma de principe de distribution de gaz à canal simple, d'après Ballard [4].....	26
Figure I-7 : écrasement des cœurs de pile dans une cellule à canaux.....	27
Figure I-8 : schéma de principe de l'élément d'empilement IFC, d'après Reiser [5].....	29
Figure I-9 : accès préférentiels des gaz ou du courant sur une distribution à canaux.....	30
Figure I-10 : formule chimique du Nafion® (k = 6,5, l = 1, m = 250).....	31
Figure I-11 : formule chimique de l'EPS Dow, d'après Scherrer [6].....	32
Figure I-12 : formules chimiques de l'EPS Asahi. x = 0 à 2 et y = 2 ou 3, d'après Noaki et al [7].....	33
Figure I-13 : triple contact gaz / proton / électron.....	35
Figure I-14 : Schéma de cellule unique.....	37
Figure I-15 : production d'eau par les gaz perméant à l'intérieur d'une membrane reconstituée, à l'aide de micro cristallites incluses. D'après Watanabe et al [8].....	40
Figure I-16 : schéma de principe du système de gestion interne de l'eau à membrane de Vanderborgh, cas de l'hydratation de l'hydrogène, d'après [9].....	47
Figure I-17 : évaluation des différentes composantes du coût de fabrication d'un empilement de pile à combustible EPS.....	50
Figure I-18 : diagramme schématique du modèle de PAC EPS de Springer, d'après [10].....	51
Figure I-19 : schéma du modèle de pore de la SORAPEC (avec un ordre de grandeur des cotes).....	53
Figure I-20 : caractéristique courant-tension théorique selon l'équation (I-2) avec les trois paramètres appliqués.....	54
Figure I-21 : courbe courant-tension théorique, obtenue selon l'équation (I-5), avec les cinq paramètres appliqués.....	56
Figure II-1 : variation du rendement thermodynamique en fonction de la température sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène.....	66
Figure II-2 : représentation schématique des pertes d'une PAC EPS en fonction du régime de fonctionnement, (*) pertes non comptabilisées directement dans le rendement électrique ev.....	68
Figure II-3 : principe de distribution radiale inverse des gaz et de la gestion de l'eau dans la dernière cellule à serrage central. Les flèches A et B représentent les différents trajets de l'oxygène depuis l'orifice central d'arrivée et les trois orifices périphériques percés dans la gorge de sortie.....	73
Figure II-4 : variation de la pression de vapeur saturante de l'eau entre 50 et 130°C	74
Figure II-5 : variation de l'emport-vapeur en fonction du rapport stoechiométrique sous 6 bar d'oxygène à différentes températures.....	78
Figure II-6 : variation de l'emport-vapeur en fonction du rapport stoechiométrique sous 2 bar d'oxygène à différentes températures.....	78
Figure II-7 : variation linéaire de la perte de charge du flux d'oxygène calculée entre l'entrée et la sortie en fonction de son débit dans notre dernière cellule circulaire à serrage central	80
Figure III-1 : coupe schématique d'une électrode E-TEK.....	84
Figure III-2 : Composantes de l'épaisseur d'un cœur de pile pressé à chaud (les épaisseurs entre parenthèses donnent le cas d'électrodes à 2 mgPt/cm ²).....	85

Figure III-3 : ensemble membrane - électrodes monté en sandwich dans du papier aluminium et calé par du PTFE pour l'opération de pressage à chaud.....	87
Figure III-4 : Plan de perspective isométrique de la cellule 25 cm ² réalisée par R. Mosdale lors de sa thèse (1992). Échelle 1/4.....	90
Figure III-5 : Schéma de principe de la distribution des gaz dans la cellule à picots et poreux de R. Mosdale. Le poreux et le cœur de pile ne sont pas représentés sur la vue de dessus (en bas).....	91
Figure III-6 : montage électrique de la pile.....	93
Figure III-7 : montage des capteurs de tension aux bornes du cœur de pile (X-X), de la cellule interne (Y-Y) et des câbles (Z-Z).....	94
Figure III-8 : principe de répartition de l'oxygène dans la cellule inox carrée	97
Figure III-9 : caractéristique de la cellule inox carrée (cœur de pile standard chargé à 0,35 et 2 mgPt/cm ² à l'anode et la cathode respectivement) : P _{H2} = 4,0 bar P _{O2} = 6,0 bar, débit d'oxygène Q 150 ln/h (rapport stœchiométrique R _s 5 à 50, emport-vapeur variable), système à sortie centrale d'oxygène.....	98
Figure III-10 : schéma de principe du passage de l'oxygène dans le fritté cathodique figurant la longueur l de traversée du poreux par l'oxygène.....	99
Figure III-11 : schéma de montage de la cellule à fond amovible (le serrage est toujours effectué par une série d'écrous périphériques dont on contrôle le serrage à l'aide d'une clé dynamométrique).....	99
Figure III-12 : le répartiteur amovible retenu pour le compartiment anodique.....	100
Figure III-13 : exemple de répartiteur cathodique à faible paramètre l	100
Figure III-14 : mesure de résistivité de notre deuxième cellule (inox à fond amovible), sans cœur de pile	102
Figure III-15 : résistance spécifique de la deuxième cellule (inox à fond amovible), sans cœur de pile, rc + rcc, en fonction de la pression de serrage calculée par rapport au couple appliqué aux écrous.....	103
Figure III-16 : Chronopotentiométrie de la deuxième cellule à fond amovible (l 10 mm), cœur de pile standard 117 (0,35 et 2 mgPt/cm ²), 4/6 bar de H ₂ /O ₂ à 80°C, emport-vapeur ev 10%, densité de courant : i = 0,3 A/cm ²	104
figure III-17 : caractéristique électrochimique de la cellule inox à fond amovible (cœur de pile standard 117 chargé à 0,35 et 2 mgPt/cm ² à l'anode et la cathode respectivement) : P _{H2} = 4,0 bar P _{O2} = 6,0 bar, emport-vapeur ev : 10 à 50%, système utilisant un paramètre l 20 mm, température variant de 30 à 100°C. Chaque palier est stabilisé sur plusieurs heures.....	104
Figure III-18 : principe de distribution radiale inverse des gaz et de la gestion de l'eau dans la dernière cellule à serrage central. Les flèches A et B représentent les différents trajets de l'oxygène depuis l'orifice central d'arrivée et les trois orifices périphériques percés dans la gorge de sortie.....	106
Figure III-19 : courbes courant-tension de la dernière cellule (à serrage central) à 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, cœur de pile standard 117 (0,35 et 2 mgPt/cm ² à l'anode et la cathode respectivement)	108
Figure III-20 : chemin préférentiel de l'eau rétro-diffusant de la chambre anodique à la chambre cathodique à travers la membrane.....	109
Figure III-21 : courbes courant-tension (avec les densités de puissance) des cœurs de pile standard 117 (2 x 0,35 mgPt/cm ²) à 80 et 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur ev : 25 à 40%, serrage : 2,7 MPa	111
Figure III-22 : courbes courant-tension (avec le densité de puissance) des cœurs de pile standard 112 (2 x 0,35 mgPt/cm ²) à 80 et 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur ev : 25% et 30 à 50% respectivement, serrage : 2,7 MPa	112
Figure III-23 : courbe courant-tension du cœur de pile SE1 (0,14 mgPt/cm ² sur Nafion® 117) à différentes températures sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur ev : 10%, serrage : 2,7 MPa	113
Figure III-24 : évolution de la densité de courant à 0,7 V en fonction de la température sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène. (l) cœurs de pile SE1 chargé à 0,14 mgPt/cm ² sur Nafion® 117, emport-vapeur ev 10%, (x) standard 117 (2 x 0,35 mgPt/cm ²), ev 25 à 60%.....	115
Figure III-25 : essai de fonctionnement de moyenne durée avec une densité de courant fixée à 0,6 A/cm ²	116
Figure III-26 : caractéristique courant-tension de la cellule à serrage central sous pression de 2/2 (x) et 4/6 (+) bar d'hydrogène et d'oxygène à 80°C, emport-vapeur ev 20%, cœur de pile standard 117.....	117
Figure III-27 : variation de la tension de pile en fonction de la pression totale d'oxygène (P _{H2} = 4 bar). Température 80°C, emport-vapeur ev variant de 20% à 100% quand P _{O2} baisse, cœur de pile SORAPEC génération 4.....	117
Figure III-28 : variation linéaire de la tension de pile en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène, la pression totale d'hydrogène est fixée à 4 bar, même données que précédemment. La courbe du haut représente la tension de pile à 0,6 A/cm ² et celle du bas à 1 A/cm ² à 80°C, cœur de pile SORAPEC génération 4.....	118

Figure III-29 : Chronopotentiométrie à $0,22 \text{ A/cm}^2$ de notre dernière cellule avec de l'air comme comburant. Pressions de 4/6 bar de H_2 /air, cœur de pile standard 117, température 50°C , emport-vapeur $ev = 30\%$ (l'instabilité de la première heure est due à un défaut de régulation du débit de sortie d'air).....	119
Figure III-30 : caractéristique $U(i)$ de notre dernière cellule avec de l'air comme comburant. Pressions de 4/6 bar de H_2 /air, cœur de pile standard 117, température 100°C , emport-vapeur $ev > 100\%$: un tel régime ne peut être que transitoire dans la mesure où de l'eau est encore présente.....	119
Figure III-31 : schéma des différents composants de la résistance de cellule (seule une demi-cellule est représentée), X, Y et Z font référence aux différents points de mesure de la tension. r est la somme de r_m , r_e et r_c , sans r_{cc} car la tension de pile (celle affichée dans les courbes) est prise en Y.	120
figure III-32 : variation de la résistance spécifique r_c de la troisième cellule seule en fonction de la température T sous un serrage de 2,8 MPa.	121
Figure III-33 : variation de la résistance spécifique r_c de la troisième cellule seule en fonction de la pression de serrage P_s à 80°C . Le serrage est mesuré directement à l'aide d'un capteur de force.....	121
Figure III-34 : composants des résistances spécifiques de notre dernière cellule montée avec différents cœurs de pile (la précision sur r_c est constante et égale à $\pm 4 \text{ m} \cdot \text{cm}^2$). À l'extrémité de chaque barre est indiquée la valeur totale de r.	123
Figure III-35 : schéma de principe de l'alimentation en gaz de l'empilement à deux éléments en parallèle. Les échelles, en particulier les rapports des épaisseurs sur les largeurs, ne sont pas respectées.	125
Figure III-36 : chronoampéro-potentiométrie (le courant est en trait fort, les tensions en trait fin) du début de l'hydratation in situ de deux cœurs de pile (type SORAPEC génération 4 à 80°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène) dans l'empilement à deux éléments. Le point A figure le moment où U est imposé à 1 V, B celui du changement de régime, quand la densité de courant est imposée à $0,5 \text{ A/cm}^2$	126
Figure III-37 : caractéristiques électriques $U(i)$ de l'empilement à deux éléments à 80 et 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur $ev = 18$ et 40% respectivement. Cœurs de pile SORAPEC génération 4 ($0,18$ - $0,35 \text{ mgPt/cm}^2$ sur Nafion [®] 117). (+) tension de la pile n°1 (position basse), (x) pile n°2 (position haute), (o) tension totale, (n) différence entre les piles 1 et 2. Les traits pleins ou pointillés ne représentent pas des ajustements.....	127
Figure III-38 : caractéristique électrique de l'empilement à deux éléments à 100°C sous 4/2 et 2/2 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur $ev = 80$ et 90% respectivement. Cœurs de pile SORAPEC génération 4.	128
figure III-39 : projet d'empilement à n éléments utilisant notre dispositif de distribution de gaz et de gestion de l'eau.....	129
Figure III-40 : diffuseur permettant d'établir des parcours d'oxygène de même perte de charge, sur une distribution de gaz telle que celle de notre dernière cellule à serrage central.....	132
Figure A1 : plan de la paroi de cellule circulaire à serrage central (graphite AXF5QX). Échelle 1. On notera que les six trous taraudés à 60° sont là pour permettre une utilisation dans le montage bipolaire décrit dans la partie III-F. Seuls trois d'entre eux sont utilisés pour la sortie du flux d'oxygène et d'eau en montage cellule unique. On peut remarquer le long trou borgne de diamètre 2 mm qui sert à la prise de température près du centre de la cellule. Un autre orifice moins profond, situé sur la paroi anodique, est prévu pour la mesure de température proche de la périphérie.	136
Figure A2 : plan d'ensemble de la cellule circulaire à serrage central : montage des arrivées de gaz et des collecteurs externes de courant en cuivre utilisés comme plaque de serrage et de régulation thermique, la gorge de joint n'est pas représentée. Échelle 2/15.....	137
Figure A3 : plan d'ensemble de la cellule circulaire à serrage central : montage du système de serrage et d'isolation. Échelle 2/15.	138
Figure A4 : plan de la paroi bipolaire de cellule pour l'empilement à deux éléments (graphite AXF5QX). Échelle 1.	139
Figure A5 : photographies de la cellule circulaire à serrage central :.....	140

PRÉFACE

CONVENTIONS TYPOGRAPHIQUES

Les chiffres entre crochets, tel que [99], correspondent à une référence bibliographique, dont la liste complète se trouve dans les dernières pages de cette thèse.

Les chiffres en exposant, tel que ⁹, sont des appels de notes de bas de page, écartées du texte principal pour ne pas l'alourdir.

NOTATIONS, VARIABLES ET UNITÉS

On présente ici une liste des variables utilisées dans ce travail, ainsi que leurs unités :

A : activité de l'eau en phase gazeuse (pression de vapeur d'eau / pression de vapeur saturante), sans unité

η_{th} : rendement thermodynamique, ou rendement de Carnot, sans unité

e_v : emport-vapeur (proportion d'eau emportée sous forme vapeur par le flux de gaz), sans unité

η_v : rendement électrique, sans unité (*electrical efficiency*)

I : courant, en A

i : densité de courant, en A/cm²

l : longueur de traversée de poreux par le gaz, en mm

λ : taux de gonflement de l'EPS, en molécules d'eau par groupe SO₃⁻

n_a : nombre de mole du composant a

P : pression totale, en bar (absolu) ou bar relatif

p_{sat} : pression de vapeur saturante de l'eau, en bar

p_g : pression partielle du gaz g , en bar

P_{H_2} : pression totale d'hydrogène, en bar

P_{O_2} : pression partielle d'oxygène, en bar

P_{O_2} : pression totale d'oxygène, en bar

P_s : pression de serrage, en MPa (1 MPa = 10 kg/cm² = 10 bar)

Q : débit d'oxygène, en ln/h (litres normaux par heure) ou m³/h

R : résistance, en

r : résistance spécifique, en .cm²

ρ : résistivité, en .cm

ρ_i : résistivité ionique, en .cm

r_m : résistance spécifique de membrane, en .cm²

R_s : rapport stœchiométrique (Débit d'oxygène réel en entrée / débit stœchiométrique d'oxygène), sans unité

σ : conductivité, en S/cm

σ_i : conductivité ionique, en S/cm

U : tension, en V

x : fraction molaire de l'eau vapeur dans la phase gaz, sans unité

x_{sat} : fraction molaire de l'eau vapeur dans la phase gaz à saturation, sans unité

PETIT GLOSSAIRE FRANCOPHONE

Cette petite liste donne le développement des sigles et des expressions utilisées, et si nécessaire leur traduction anglaise (*en italique*) :

ajustement : *fit*

cellule (ou monocellule) : *single cell hardware*

cœur de pile : *Electrode Membrane Assembly (EMA)*

couche active : *active layer*

élément : *flow field plate*

élément d'empilement (plaque bipolaire) : *bipolar plate*

empilement : *stack*

EPS : Électrolyte Polymère Solide (*Polymer Electrolyte Membrane*)

FEP : poly(fluoroéthène-propène)

gestion de l'eau : *water management*

MEB : Microscope Électronique à Balayage (*Scanning Electron Microscope*)

PAC : Pile À Combustible (*FC*)

Piles à carbonate fondu : *MCFC*

plaque bipolaire (élément d'empilement) : *bipolar plate*

poreux : fritté (*porous block*)

PTFE : poly(tetrafluoroéthène), commercialement appelé Téflon®

rapport stœchiométrique : *stoichiometric ratio*

rendement : *efficiency*

rendement thermodynamique : *thermal or theoretical efficiency*

INTRODUCTION : LE VÉHICULE ÉLECTRIQUE

Les véhicules électriques commerciaux actuels (La Clio Renault, les 106 et AX de PSA, les Volta et autres Microcar [11], les Cinquecento, Panda et Camionnette Ducato Fiat, [12], ou encore les célèbres 50000 camionnettes des laitiers britanniques) utilisent tous des batteries rechargeables pour leur alimentation. Cette solution impose une durée de recharge de quelques heures et une autonomie de l'ordre de 100 km, contraintes incompatibles avec l'usage routier d'un véhicule. Le véhicule électrique actuel est donc à usage exclusivement urbain, essentiellement dans le cadre de flottes captives d'administrations ou de grandes entreprises (EDF, P&T, municipalités...). Même si des progrès sont faits, la comparaison avec un moteur thermique risque d'inciter longtemps le consommateur à préférer un véhicule classique.

Toutefois, le souci actuel d'améliorer la qualité de l'environnement est contradictoire avec l'augmentation constante des pollutions chimiques (directes : CO, NO_x, CO₂, et indirecte : ozone) et sonores engendrées par ce type de moteur [13]. Il est donc nécessaire de chercher des alternatives. Les futurs véhicules à technologies *hybrides* présentent un moyen intéressant de réduire, mais pas toujours de supprimer, ces pollutions : on associe un moteur électrique pour la ville et un moteur thermique pour la route (soit en prise directe, soit en chargement des batteries). Ainsi, une source de courant embarquée assure le chargement des batteries. Cette source peut être une turbine (véhicules expérimentaux Peugeot, Volvo). Cette solution présente un progrès du point de vue écologique, mais pose un problème économique : il est bien évident qu'une double motorisation, outre un poids élevé, coûte très cher. Dans ce cadre toutefois, des solutions innovantes sont envisageables : dans l'avenir on peut songer, pour produire ce courant, à certains types de batteries Li/ions à EPS, à des piles alcalines de nouvelle génération, aluminium - air, ou EPS [14]. Toutefois, du point de vue de la pollution, la pile à combustible se distingue, en particulier le type EPS à hydrogène exhibe une *propreté* totale.

De nombreux auteurs envisagent donc la possibilité de travailler avec de l'hydrogène comme vecteur d'énergie [15-19]. L'idée de produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau [20] dans des centrales électriques (nucléaire ou hydroélectrique) moins polluantes que les moteurs thermiques, a été avancée depuis longtemps [21, 22]. On peut aussi imaginer une production basée sur le craquage des hydrocarbures, comme c'est souvent le cas actuellement. Ce procédé semble être préféré aux États-Unis et au Japon, les précédentes solutions ayant les faveurs du tout-nucléaire français [22] et des grandes compagnies hydroélectriques canadiennes.

L'hydrogène présente l'avantage comme carburant de fournir plus d'énergie massique ou molaire que les hydrocarbures ou le méthanol [19]. De plus, il ne produit aucune pollution lors de sa combustion thermique (sauf lors de sa combustion à haute température dans l'air, qui dégage alors des oxydes d'azote NO_x) ou électrochimique,

Le problème du stockage de l'hydrogène embarqué est abordé par de nombreux auteurs [19, 23]. Il peut être transporté liquide à basse température, gazeux sous pression, adsorbé sur charbon actif ou dans des hydrures métalliques. On peut aussi penser à transporter un hydrocarbure ou du méthanol, en utilisant un "réformeur" à bord pour en tirer de l'hydrogène [2, 19].

Dans la filière hydrogène, des auteurs s'intéressent aux stations de PAC couplées à un électrolyseur d'eau [24, 25]. Certains expérimentent même des systèmes autonomes bifonctionnels, c'est à dire une

PAC EPS pouvant être aussi utilisée en électrolyseur [26-29]. Cette option permet la production et le stockage d'énergie électrique à partir d'une source épisodique, solaire ou éolienne [25] par exemple, pour des applications spatiales [24, 30-33] et en site isolé ou désertique [34].

Plus simplement, la pile à combustible peut être envisagée seule, brûlant de l'hydrogène stocké à proximité, soit pour une application de production stationnaire d'électricité (sites isolés ou contraints [35]), soit pour une application de transport.

Les applications des PAC dans le transport peuvent concerner les chemins de fer [36], et bien sûr le véhicule électrique collectif (bus Ballard [37]) ou individuel [38-40].

La pile embarquée doit répondre à de nombreuses exigences de performance, de fiabilité, de coût de fabrication, de poids et de volume. De ces points de vue, la pile à combustible à électrolyte polymère solide à hydrogène semble prometteuse. Sa grande puissance spécifique, en poids et volume, à cause de la finesse de l'électrolyte, la met déjà en avant face à ses concurrentes à électrolytes liquides [41, 42]. De plus, son fonctionnement à température proche de l'ambiante (20 à 120°C), permet un démarrage rapide. Il reste toutefois à résoudre de nombreux problèmes de prix de revient. La membrane et le catalyseur sont deux facteurs importants traités par de nombreux chercheurs à travers le monde et dans notre laboratoire.

Le système d'alimentation des gaz, d'évacuation de l'eau produite et de collecte du courant fait l'objet du travail présenté dans ce manuscrit. Cet *élément* ou *cellule*, et les dispositifs qui l'entourent (hydratation et chauffage externe des gaz...) dans les systèmes classiques, constituent, semble-t-il [43], la plus grande partie du prix de revient d'un empilement. Aussi avons-nous cherché à simplifier autant que possible ce dispositif, tout en atteignant les performances décrites ailleurs. En effet, le premier objectif de ce travail est de retrouver, sur une surface suffisante pour envisager un premier empilement (100 cm²), les caractéristiques publiées dans la littérature sur de plus faibles surfaces. La distribution des gaz doit être homogène, tout en permettant une évacuation efficace de l'eau produite par la pile. Un souci de simplification du fonctionnement, et de sécurité accrue, nous amène aussi à envisager une hydratation interne. La réduction des coûts de fabrication doit être abordée par un principe de fonctionnement qui évite de faire appel à un usinage trop difficile des pièces de répartition et confinement des gaz.

Ce résultat a été obtenu par une étude qui sera présentée selon le plan suivant :

Une première partie expose les différentes technologies de piles, en développant plus précisément la cellule de PAC à électrolyte polymère solide. Elle retrace ensuite l'état des recherches dans ce domaine précis du point de vue expérimental, et en abordant différents types de modélisations. Elle se termine sur une rapide évocation des performances comparables à celles obtenues lors de cette étude.

Une deuxième partie, plus théorique, présente les questions des rendements et de la gestion de l'eau dans un élément de PAC EPS.

Enfin sont présentés les dispositifs expérimentaux réalisés lors de ce travail, dans la perspective des autres recherches menées dans notre laboratoire.

I: LES PILES À COMBUSTIBLE

I:A: INTRODUCTION

I:A:1. Petit historique

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement en énergie électrique l'énergie chimique issue de la réaction entre un combustible (hydrogène, méthanol...) et un comburant (généralement oxygène ou air). Elle se différencie des autres piles par le fait que la masse des électrodes n'est pas consommée. Elle comprend en général deux électrodes poreuses, l'anode alimentée en combustible et la cathode alimentée en comburant, séparées par un électrolyte. La réaction produit un ou plusieurs résidus, dont de l'eau le plus souvent, et surtout de l'énergie électrique, avec un rendement supérieur à celui des centrales thermiques.

Le principe des piles à combustible est connu depuis le XIX^{ème} siècle, à partir d'une constatation effectuée par l'anglais W.R. Grove en 1839 et en 1895, son compatriote W.W. Jacques réalise une pile de 1,5 kW [44].

Depuis les années soixante, les piles à combustible ont été développées pour le secteur spatial. En effet, elles peuvent utiliser comme carburant de l'hydrogène embarqué. General Electric produisit des piles EPS, à membrane polystyrène sulfoné, pour le programme Gemini, bientôt remplacées par des piles alcalines Pratt & Whitney dans les missions Apollo et dans la navette spatiale américaine. Des exemples de ce type de pile furent même montés sur des véhicules électriques dans les années 60-70. Cependant, les piles EPS allaient connaître un regain d'intérêt au début des années 80, à la suite de la commercialisation des membranes conductrices protoniques Nafion[®] par Du Pont, membranes utilisées dans ce travail.

I:A:2. Les couples électrochimiques

Les différents couples envisageables pour un fonctionnement en PAC utilisent le plus souvent l'oxygène comme comburant. Différents exemples sont présentés dans le tableau I-1.

Les piles développées actuellement utilisent le méthanol (travaux de Lamy et al [1], Vielstich et al [45]), des alcanes (pile au gaz naturel outre-Atlantique [46, 47]), et surtout l'hydrogène.

Tableau I-1 : quelques exemples de réactions utilisables par une pile à combustible. (*) : cas du méthane et de l'éthane, d'après Tannenberger [1] Kartha et al [2] et Lamy et al [3].

carburant	Réaction globale	G° massique (kWh/kg de carburant)	E _{th} [°] (V) à 25°C
hydrazine	$(NH_2)_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	5,6	1,56
ammoniac	$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$	5,2	1,17
méthanol	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	6,1	1,21
alcane	$C_nH_{2n+2} + (3n+1)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$	(*) 14,2 - 13,6	1,06 - 1,09
hydrogène	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	33,0	1,23

I:B: LES DIFFÉRENTES PILES À COMBUSTIBLE À HYDROGÈNE

Celles-ci peuvent être classées en cinq catégories, suivant la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement [1-3].

Les piles fonctionnant à haute température (sels fondus, oxyde solide) présentent un inconvénient et un avantage communs : le temps de démarrage est long (montée en température souvent assurée par des sources auxiliaires), mais elle n'utilisent pas de catalyseurs nobles tels que le platine. De plus elles sont capables d'utiliser directement des composés hydrogénés, tels que les hydrocarbures, comme combustibles.

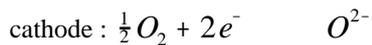
Les piles alcalines, à acide phosphorique et surtout à électrolyte polymère solide (EPS), présentent des inconvénients et avantages communs inverses : démarrage rapide (fonctionnement à plus basse température), mais présence de catalyseurs précieux. De plus, elles peuvent s'avérer (alcaline et EPS) très sensibles à la présence de poison (CO_2 et CO respectivement) dans le combustible.

I:B:1. LES PILES À OXYDE SOLIDE (SOFC)

I:B:2. Principe

L'électrolyte est ici une céramique (zircone ZrO_2 , dopée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3) à très haute température ($1000\text{-}1100^\circ\text{C}$) qui transporte l'oxygène de la cathode à l'anode sous forme O^{2-} . Des oxydes, tels que $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, sont utilisés comme catalyseurs cathodiques.

Les demi-réactions s'écrivent donc ainsi :



Le fonctionnement est illustré par la figure I-1.

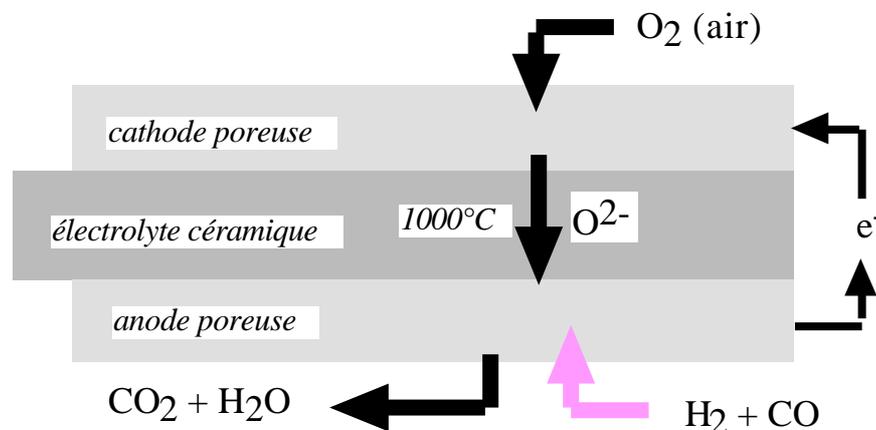
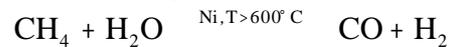
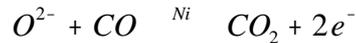


Figure I-1 : pile à oxyde solide (SOFC). L'électrolyte est une zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, cas du combustible issu du réformage du méthane ; d'après Tannenberger [1].

On peut remarquer que l'eau est produite par la pile à l'anode. D'autre part, la présence de catalyseurs nobles tels que le platine n'est pas requise. Du nickel à l'anode permet de réaliser le reformage à l'eau in situ à haute température d'hydrocarbures, tels que le méthane (CH₄), de la manière suivante :



La présence de CO dans les produits de cette réaction induit toutefois la demi-réaction anodique suivante :



Le système produit alors du gaz carbonique qui peut être considéré comme un polluant.

I:B:3. Développement

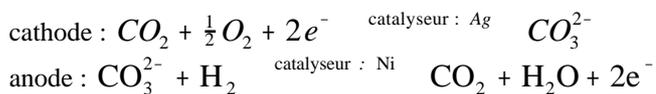
La conductivité de l'électrolyte reste relativement faible, mais la conception entièrement solide de la pile permet l'espoir de réduire son encombrement et d'éviter les problèmes de corrosion rencontrés dans des piles à carbonates fondus (Cf. § suivant). Leur durée de vie est donc, a priori, bien plus longue. Les problèmes thermiques de compatibilité entre les matériaux utilisés (dilatation mécanique, chimie) sont en passe d'être résolus [2]. Toutefois, cette technologie en est encore au stade expérimental, à l'échelle de quelques dizaines de kilowatts [2].

Deux solutions sont envisagées, les piles de type *tubulaire* et de type *plan*. Westinghouse teste actuellement une pile tubulaire de 100 kW qui semble être la puissance la plus importante atteinte actuellement. Citons Mitsubishi, au Japon, qui développe aussi cette solution. Les piles à oxyde solide type plan sont plus avancées en Europe où Siemens (Allemagne) et Norcell Team (Norvège), entre autres, réalisent des prototypes de quelques kilowatts.

I:B:2. LES PILES À SEL (CARBONATE) FONDU (MCFC)

I:B:2.1. Principe

L'électrolyte est un mélange eutectique de carbonate (X₂CO₃, avec X = K, Na et Li) fondu à haute température (500-750°C) qui transporte l'oxygène de la cathode à l'anode sous forme CO₃²⁻, à l'aide du gaz carbonique présent dans le comburant. Les demi-réactions s'écrivent donc ainsi, sur catalyseurs non nobles :



Le fonctionnement est illustré par la figure I-2.

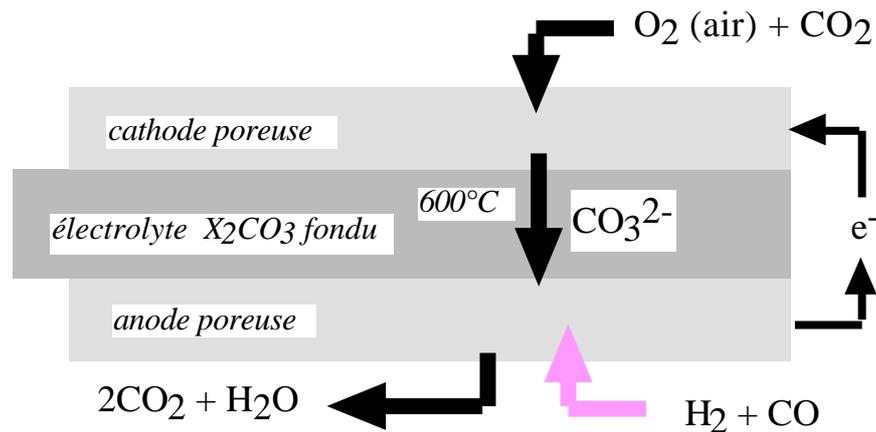


Figure I-2 : pile à sel fondu, X = K, Na ou Li. L'électrolyte peut se trouver libre entre deux électrodes, ou imbiber une matrice poreuse, cas du combustible issu du réformage du méthane, d'après Tannenberger [1].

Ici aussi l'eau est produite à l'anode et les catalyseurs nobles sont inutiles. De même que précédemment, il est possible de réaliser le réformage à l'eau in situ d'hydrocarbures (on a alors à l'anode la demi-réaction : $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO} \xrightarrow{\text{Ni}} 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$). Le système produit dans ce cas plus de gaz carbonique qu'il n'en consomme et devient donc polluant.

I:B:2.2. Développement

Ce type de pile a pour principal avantage, en plus du réformage interne, un rendement *technologique*, calculé en tenant compte du système entier, assez élevé (54%) [3].

En plus des remarques générales évoquées en introduction de cette partie, les inconvénients principaux sont une instabilité de l'électrolyte, qui est très corrosif, ce qui peut entraîner une durée de fonctionnement abrégée (quelques milliers d'heures) [48].

Les utilisations visées sont essentiellement des centrales terrestres de co-génération de chaleur et l'alimentation électrique des navires en mer. La puissance offerte est alors de 25 à 100 kW, mais une centrale stationnaire de 2 MW est actuellement en construction à Santa Clara (Californie) [2], et Fuji construit au Japon un prototype de démonstration de 5 MW [49]. Leur commercialisation est envisagée dans un proche avenir [50, 51].

Elles sont aussi développées en Europe (ECN aux Pays-Bas, Ansaldo en Italie, Iberdrola en Espagne et MBB en Allemagne), en plus du Japon (projet NEDO avec Hitachi, IHI, Mitsubishi et Sanyo) et des États-Unis (ERC à Santa Clara, M-C Power et International Fuel Cell Corp.).

I:B:3. LES PILES ALCALINES (AFC)

I:B:3.1. Principe

Dans ces piles, l'électrolyte permet le passage d'ions hydroxydes OH^- , de la cathode à l'anode. Il s'agit d'une solution aqueuse de potasse concentrée (KOH 6 à 13 M suivant la température) dont la température reste comprise entre 80 et 200°C. Les électrodes sont en nickel poreux. On a donc :

à la cathode : $H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \xrightarrow{Pt} 2OH^-$

à l'anode : $2OH^- + H_2 \xrightarrow{Pt} 2H_2O + 2e^-$

Le fonctionnement est illustré par la figure I-3.

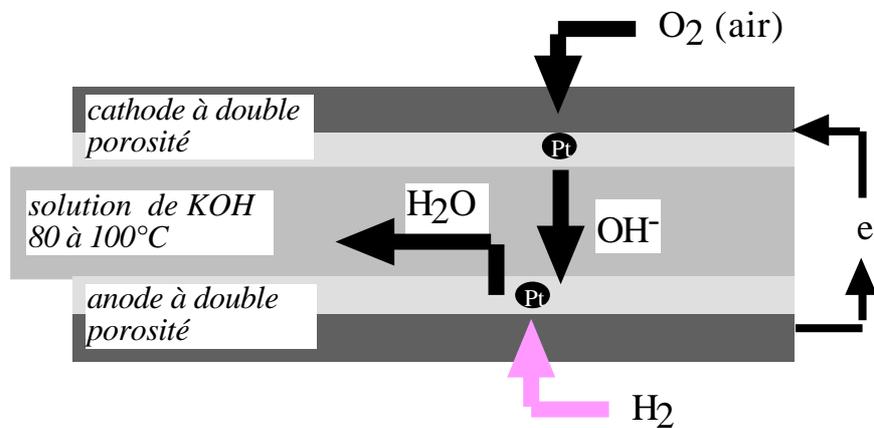


Figure I-3 : pile à électrolyte alcalin. L'électrolyte liquide est placé entre deux électrodes à très fine porosité, d'après Tannenberger [1].

Le résidu de pile (l'eau) est rejeté dans l'électrolyte, dont il doit ensuite être extrait. La présence éventuelle de l'élément carbone dans le combustible (gaz carbonique, hydrocarbure) mène à la dégradation de l'électrolyte par formation de carbonates. De plus, comme dans toute pile à basse température (alcaline et électrolyte acide), le CO constitue un poison pour le platine utilisé comme catalyseur. Ces facteurs, et la trop faible température, ne permettent pas d'envisager de reformage interne.

I:B:3.2. Développement

Cette technique permet de grandes densités de courant, mais sa sensibilité au CO₂ a retardé son application. On cite toutefois [3] des prototypes d'une centaine de kilowatts pour des applications spatiales (navettes spatiales) ou militaires. L'éventuelle précipitation de carbonates dans la solution d'électrolyte est alors contrée par la circulation de la potasse qui assure aussi un refroidissement du système.

I:B:4. LES PILES À ÉLECTROLYTE ACIDE

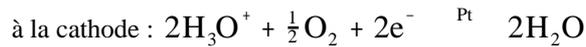
L'électrolyte acide transporte les protons de l'anode à la cathode. Ces piles fonctionnent à températures modérées (80 à 250°C) mais utilisent le platine comme catalyseur. Les premiers prototypes utilisaient une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Cela reste globalement le cas de la pile directe au méthanol, mais pour l'hydrogène, on a choisi l'acide phosphorique et bien sûr les membranes perfluorosulfonées pour le remplacer.

I:B:4.1. La pile à acide phosphorique (PAFC)

I:B:4.1.1. Principe

L'électrolyte est de l'acide phosphorique très concentré (97%) qui a une très faible tension de vapeur et permet un fonctionnement jusqu'à 250°C. Les électrodes, destinées à séparer le gaz de la solution, sont hydrophobes (en général un tissu de carbone comprenant du PTFE).

On a les demi-réactions suivantes :



Le principe général est illustré sur la figure I-4.

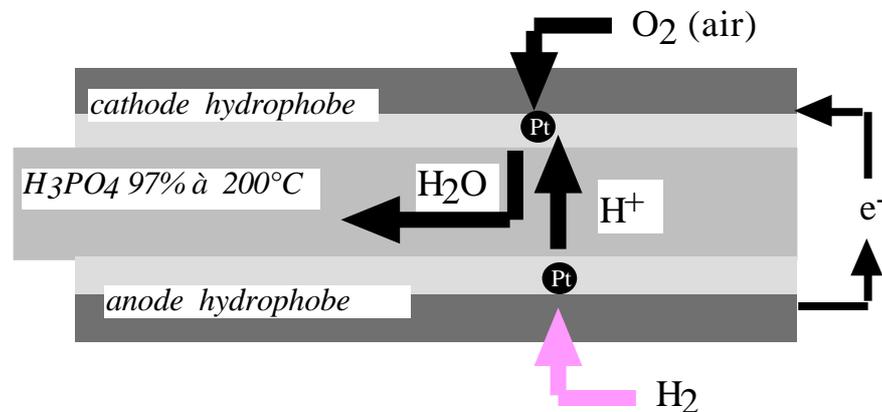


Figure I-4 : pile à acide phosphorique. L'électrolyte liquide est incorporé dans une matrice poreuse de carbure de silicium et de PTFE, d'après Tannenberger [1].

I:B:4.1.2. Développement

Le démarrage reste difficile en raison d'une température de fonctionnement de 150 à 200°C. De plus son électrolyte est très corrosif. Sa durée de vie (quelques milliers d'heures en moyenne) et sa fiabilité restent relativement faibles [49].

Il s'agit toutefois de la technique de pile la plus développée au niveau industriel, puisque disponible commercialement à l'échelle du mégawatt. International Fuel Cell corp. (IFC) a déjà commercialisé une cinquantaine de modules de 200 kW à travers le monde. Citons aussi Fuji, Toshiba et Mitsubishi, comme vendeurs de PAFC. De plus une unité de 11 MW fonctionne à Tokyo depuis 1991, et plusieurs autres sont en construction ou en fonctionnement à travers le monde (Italie, États-Unis, Japon..).

I:B:4.2. La pile EPS (PEMFC)

Les piles à combustible à Électrolyte Polymère Solide constituent le sujet de cette étude, on trouvera dans la partie I.3. ci-dessous, une description détaillée de son principe de fonctionnement.

I:B:4.2.1. Développement

À l'aube d'une distribution commerciale, la technologie EPS se situe à l'échelle de quelques dizaines de kilowatts, pour les modèles les plus avancés de Ballard Technology Corporation (Vancouver, Canada).

Citons aussi la société De Nora qui collabore avec Renault à la mise en place d'un futur module de l'ordre d'une dizaine de kW à bord d'une Clio. Le principal problème de ces compagnies reste le prix de revient encore prohibitif des prototypes proposés.

I:C: LES DIFFÉRENTES SOLUTIONS DE CELLULES EPS

Le fonctionnement d'une pile à combustible à membrane polymère pose de nombreux problèmes. Il existe plusieurs procédés qui permettent de les résoudre.

La structure générale et les matériaux de l'ensemble cœur de pile - cellule se représentent ainsi :

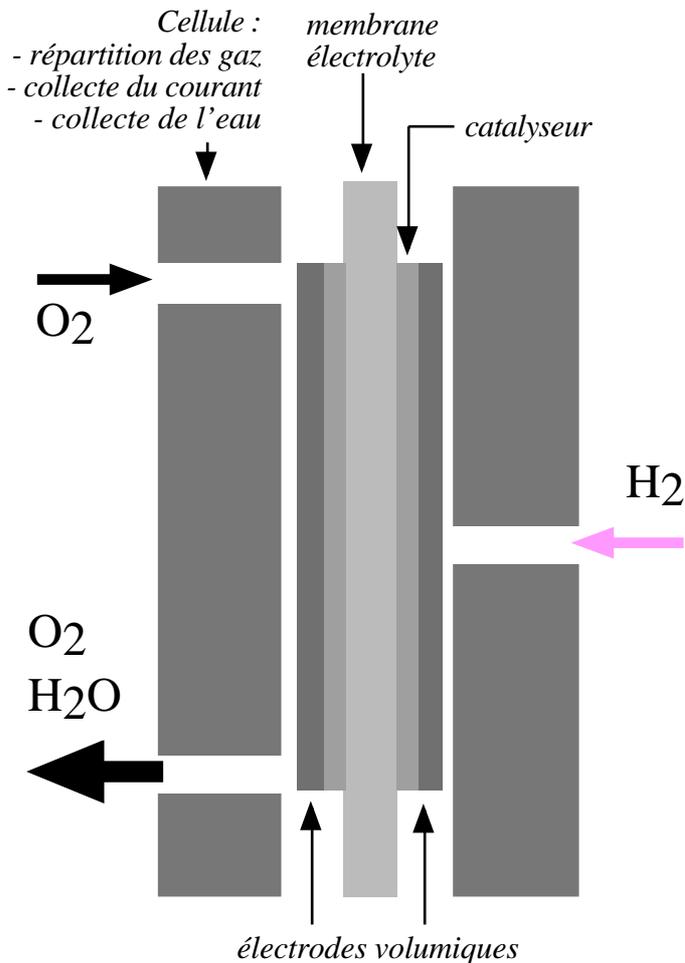


Figure I-5 : structure générale et matériaux de l'ensemble cœur de pile - cellule.

Il faut répartir les gaz de manière homogène sur toute la surface active de l'électrode. L'eau produite doit, de la même manière, en être évacuée efficacement, afin de ne pas engorger la zone catalytique, tout en évitant un assèchement de l'électrolyte. Ces deux points touchent précisément à la nature du présent travail.

Les matériaux utilisés pour la fabrication du cœur de pile et de la cellule jouent un grand rôle dans les performances. Ceux qui constituent la cellule nous concernent au premier chef, mais ils ne sont pas les seuls. Une membrane conductrice protonique est nécessaire. Nous en présentons divers types utilisés récemment dans la littérature. Quelques exemples d'électrodes et de catalyseurs en usage sont abordés succinctement.

I:C:1. RÉPARTITION DES GAZ

De part la nécessité de maintenir mécaniquement le cœur de pile entre deux plaques collectrices de courant, on ne peut pas disposer l'électrode face à une chambre à gaz. Un solide (plaque à canaux de répartition, poreux) est plaqué sur la surface de l'électrode.

La plus grande partie des articles publiés à ce sujet ne font mention que de faibles surfaces (5 à 20, voire 50 cm²). Il semble en effet que les travaux sur des empilements ou de plus grandes piles aient été considérés, jusque récemment, comme confidentiels par leurs auteurs, au moins en ce qui concerne la nature de la plaque de distribution des gaz.

I:C:1.1. Le modèle dominant de répartition des gaz : les canaux

La très grande majorité des expérimentateurs (Ballard [52], le Los Alamos National Laboratory (*LANL*) [10], Texas Agriculture & Mechanical University (*TAMU*) [53], Siemens [54], le Laboratoire d'Applications Spéciales de la Physique (*LASP*) [55]...) utilisent des canaux pour alimenter les électrodes en gaz. Ces canaux présentent des géométries et distributions variées selon les auteurs. Ils servent aussi à l'évacuation de l'eau produite à la cathode. La figure I-6 en présente un exemple simplifié :

File Name : "canaux Balla
Title : (\322canaux Balla
Creator : (Claris CAD: La
CreationDate : (12:18 M
Pages : 1

Figure I-6 : schéma de principe de distribution de gaz à canal simple, d'après Ballard [4].

Les principaux avantages de cette technique sont les suivants :

- 1°) le principe en est simple,
- 2°) elle est utilisée et étudiée depuis le début des recherches sur les piles à combustible EPS, la littérature se rapportant à ce sujet, tant théorique que pratique, est très abondante,
- 3°) l'épaisseur d'un élément d'empilement (plaque bipolaire) peut, en théorie, être réduite à quelques millimètres : deux profondeurs de canal ajoutées à une séparatrice de quelques dixièmes de millimètre,

Les inconvénients de ce procédé, concernant la distribution des gaz, sont les suivants :

- 1°) les pertes de charge entre l'entrée et la sortie du canal peuvent se révéler importantes (par exemple 0,4 bar dans une cellule 250 cm² du *LASP* [56, 57]),

- 2°) l'hydrogène doit circuler tout le long du(des) canal(aux) et donc être pompé pour être le plus souvent recyclé (pour des raisons liées à l'hydratation, cf. I:C:2. *Gestion de l'eau*),
- 3°) un canal peut se boucher provisoirement (canal unique) ou à plus long terme (canaux parallèles) ; il s'agit d'un bouchon d'eau ou de matière (carbone, PTFE...) issue de l'électrode,
- 4°) la répartition des gaz n'est pas homogène : les gaz accèdent bien plus difficilement à la surface de l'électrode au contact du créneau qu'à celle en face du canal (cela peut toutefois être compensé par une zone de diffusion suffisamment épaisse dans l'électrode, ou une largeur de canal grande devant celle du créneau),
- 5°) l'écrasement mécanique du cœur de pile n'est pas uniforme, comme l'illustre la figure I-7 :

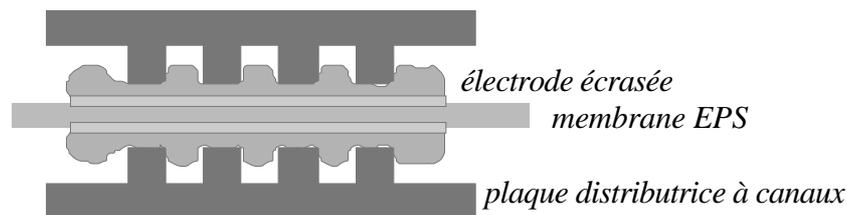


Figure I-7 : écrasement des cœurs de pile dans une cellule à canaux.

L'incident lié à l'apparition du bouchon peut se révéler gênant dans le cas d'un canal unique (éjection du bouchon), comme dans celui de canaux parallèles (réduction de la surface active). C'est une des raisons qui conduit beaucoup de concepteurs de cette distribution (par exemple le LASP [55], mais aussi Ballard [58-60]) à utiliser une série de plusieurs canaux en parallèle (2 à 10 en général). La question d'un partage du flux de gaz entre les canaux se pose alors. Ils doivent tous opposer une même perte de charge, ce qui rend le système très sensible à un éventuel bouchon dans l'un d'entre eux.

La détermination des cotes de fabrication et de la géométrie de parcours constitue un point clé, et reste souvent confidentielle. Elle fait en général intervenir des modèles complexes de mécanique des fluides qui doivent tenir compte de la consommation des gaz sur l'électrode. Cette consommation, et donc le bon fonctionnement de la pile, dépendent du chargement en eau des gaz et donc de la géométrie du(des) canal(aux)... Ceci, et d'autres raisons, en font un problème récurrent difficile.

I:C:1.2. Un poreux répartiteur de gaz

Afin de palier les inconvénients cités précédemment, on peut songer à réduire la taille des canaux. Cela amène rapidement à l'idée du solide poreux pour répartir les gaz de manière homogène. Des pores interconnectés constituent en quelque sorte un réseau tridimensionnel de micro-canaux. La conception de ce type de répartition est différente.

Il existe quelques exemples de la littérature utilisant un fritté répartiteur de gaz [61-65]. Ils affichent cependant des performances un peu décevantes qui, d'après Vanderborgh [9], semblent condamner le principe de cette technique.

L'exception est constituée par l'équipe de K. Ledjeff [66] qui, sans dévoiler sa technique de répartition sous-jacente au fritté de titane utilisé, obtient des résultats intéressants sur 50 cm².

Une technologie similaire est aussi utilisée par Erganics Power Systems Inc. (EPSI) [67]. Cette solution semble très proche de la nôtre, tant sur le plan de la répartition des gaz que sur celui de la gestion de

l'eau. Toutefois, la littérature publiée par cette équipe semble très restreinte, et donc peu accessible. Les résultats semblent élevés, puisqu'un empilement de 1 kW a été construit et présenté en 1990.

Il semble toutefois que cette solution de distribution de gaz par solides poreux est peu citée dans la littérature récente sur des surfaces supérieures à 50 cm².

I:C:2. GESTION DE L'EAU

Pour assurer le bon fonctionnement d'une PAC EPS, il faut éviter de déshydrater le conducteur ionique (électrode volumique, puis membrane). Les opérateurs choisissent en général de maintenir un certain degré d'humidité dans les gaz incidents.

I:C:2.1. Dans les systèmes à canaux

La caractéristique principale de la gestion de l'eau des PAC EPS à canaux est l'hydratation préalable des gaz. En général, un "bulleur" externe, thermorégulé quelques degrés au-dessus de la température de pile, assure toujours un certain chargement en eau de l'hydrogène, comme pour Vanderborg et al [68] par exemple. Certaines équipes hydratent aussi l'oxygène, comme au LANL [69, 70], ou dans certains travaux de Vanderborg et al [71], de Srinivasan et al à TAMU [53, 72]. La gestion de l'eau est alors dite *active*.

Les principaux inconvénients de cette technique sont les suivants :

- un dispositif d'hydratation des gaz externe à la cellule, pressurisé et thermostaté,
- un dispositif de contrôle d'hygrométrie des gaz en entrée et en sortie de cellule, au moins au niveau du banc d'essais,
- l'obligation de la recirculation des gaz (en particulier de l'hydrogène) pour maintenir un titre en eau (pression partielle de vapeur d'eau) le plus homogène possible tout le long du canal,
- une certaine inhomogénéité de fonctionnement due à l'évolution inévitable du titre en eau des gaz le long du canal,
- la nécessité d'évacuer, en plus de l'eau produite, celle ainsi introduite dans la cellule, même si la quantité d'eau apportée reste faible par rapport à celle produite par la pile,
- une évacuation d'eau en théorie relativement peu efficace. En effet, s'il reste à évacuer de l'eau sous forme liquide (tout dépend de la pression et de la température - cf. *II:C: La gestion de l'eau dans notre système*), celle-ci s'écoule au fond du canal, entraînée par le débit de gaz, comme l'eau d'une flaque par le vent. Ce procédé nécessite un débit de gaz plus important que celui requis pour l'évacuation par *effet bouchon*, dans un capillaire ou un poreux,
- un manque de souplesse de fonctionnement : le rapport stœchiométrique ($R_s = \text{débit d'oxygène réel en entrée} / \text{débit d'oxygène réellement consommé}$) doit être précisément contrôlé, sous peine d'assèchement ou d'engorgement du cœur de pile.

Il faut toutefois reconnaître que ces contraintes sont maintenant bien dominées par quelques équipes sur de grandes surfaces : par exemple Siemens sur 1000 cm² [54], Loughborough University of Technology sur 100 cm² [73], Texas A&M University sur 50 cm² [74], et le LASP sur 50 et 250 cm² [56, 75].

Pour sa part, la société Ballard a développé, sur 232 cm² [52, 76, 77] un système original d'évacuation de l'eau par le flux d'hydrogène.

I:C:2.2. Alternatives : les hydratations internes

L'idée d'effectuer l'hydratation des gaz à l'intérieur même de la cellule semble être une approche naturelle, puisque le dispositif produit de l'eau.

La gestion de l'eau peut être *active*, comme dans les cas suivants :

- L'équipe de N.I. Vanderborgh a utilisé pour cela une chambre d'hydratation à membrane perméable à l'eau [9].
- Une solution originale au problème de l'hydratation du Nafion® est présentée par Masahiro Watanabe [78, 79] : un drainage d'eau de l'extérieur de la pile à l'intérieur de la membrane par fibres hydrophiles incluses, ou une production d'eau dans la membrane, grâce à des microcristallites de platine et de silice qui permettent la synthèse de l'eau grâce aux deux gaz diffusant dans la membrane [8].

La gestion de l'eau peut aussi être qualifiée de *passive* (c'est à dire sans dispositif de support externe, tels que des humidificateurs extérieurs, un moyen de récupération de l'eau ré-injectée dans le système, une pompe de recirculation, etc.).

La technique choisie pour le travail présenté ici utilise un poreux hydrophile. La littérature sur ce type de répartiteur de gaz ne fait pas toujours mention de son rôle dans la gestion de l'eau. Cette possibilité a toutefois été explorée par Ergenics Power Systems Inc. (*EPSI*) avec des poreux hydrophiles utilisés pour l'hydratation des gaz incidents [67]. United Technologies-Hamilton Standard [67], International Fuel Cell Corp. (*IFC*) [5, 62-65] et P.M. Shütz [61] ont aussi avancé cette solution. On peut aussi citer le brevet de Adhart et al [80], qui fait appel à une "pièce conductrice électrique et perméable aux gaz pour le stockage et l'évacuation des gaz", mais qui reste très imprécis sur l'arrangement de cette pièce au sein de l'empilement présenté. Aucune condition expérimentale n'est donnée pour les faibles performances présentées ($< 0,2 \text{ A/cm}^2$ à $0,7 \text{ V}$).

L'IFC tient une place à part dans cette série, dans le sens où ses plaques bipolaires sont intégralement poreuses, avec une section micro-poreuse emplies d'eau. Celle-ci laisse passer l'eau et le courant, afin de pouvoir monter l'empilement en série. Bien sûr, elle reste imperméable aux gaz, pour éviter des pertes de rendement, et éventuellement de former le mélange explosif H_2/O_2 . L'eau passe donc par capillarité de la chambre cathodique où elle est produite à la chambre anodique [5], selon la figure I-8 :

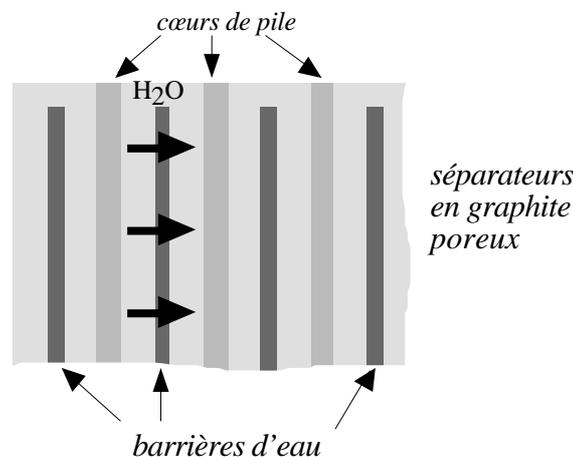


Figure I-8 : schéma de principe de l'élément d'empilement IFC, d'après Reiser [5].

L'EPSI se différencie des autres, en se rapprochant de notre solution, par le fait que ce laboratoire a choisi d'hydrater les gaz uniquement avec l'eau produite par la pile [67].

Notre fritté stocke sous forme liquide une partie de l'eau produite par la pile qui sert ainsi à hydrater in situ les gaz incidents.

I:C:3. RÉPARTITION DU COURANT

Une bonne répartition de courant visera deux objectifs :

- 1°) minimiser les chutes ohmiques dues à la cellule (contacts et matériaux),
- 2°) permettre une répartition homogène de la densité de courant sur l'ensemble de la surface de l'électrode.

Le plus souvent, les distributeurs de gaz servent aussi de collecteur de courant. Comme précédemment, deux écoles existent ici : les tenants des canaux et les autres.

Le premier système présente le grand avantage de mettre en contact les collecteurs primaires de courant (en graphite) directement avec l'électrode. Les résistances de contact sont théoriquement minimisées (pas d'intermédiaire). Le courant, passant d'élément en élément, sera ensuite recueilli par les collecteurs secondaires en extrémité d'empilement. Deux remarques s'imposent toutefois :

- Le contact ne s'établit que sur une fraction de la surface de l'électrode (celle qui ne se trouve pas face à un canal). Ceci implique une résistance de contact plus grande, car la densité de courant est supérieure en ces points, surtout si la largeur des créneaux est petite devant celle des canaux comme cela est préconisé pour la gestion des gaz. De plus, de légères inhomogénéités de densité de courant peuvent apparaître au niveau de la couche active, à la différence de celles observables dans la distribution des gaz avec ce système, comme illustré sur la figure I-9.

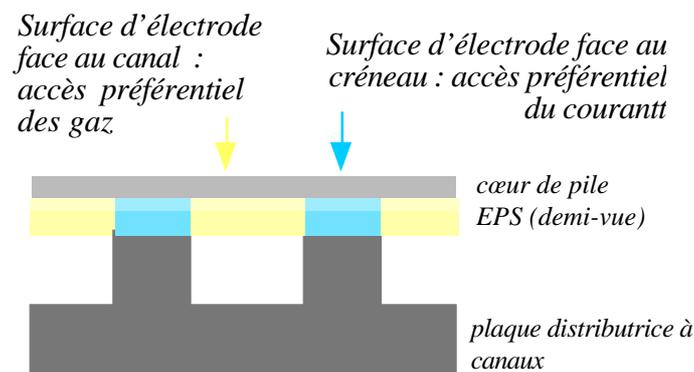


Figure I-9 : accès préférentiels des gaz ou du courant sur une distribution à canaux.

- La pression de serrage étant limitée par les problèmes mécaniques cités précédemment, les résistances de contact électrode - distributeur peuvent s'en trouver augmentées.

Un solide poreux répartiteur de gaz joue très bien le rôle de collecteur de courant primaire. Il abaisse les inhomogénéités de répartition de densité de courant à la taille des pores, soit 0,01 à 0,1 mm.

I:C:4. MATÉRIAUX UTILISÉS

I:C:4.1. La membrane

Les propriétés suivantes sont nécessaires à une membrane de pile à combustible d'après Scherrer [6] :

- tenue mécanique correcte à l'état humide ou sec,
- épaisseur homogène de 0,05 à 0,1 mm,
- pas de perméation aux gaz,
- fonction acide fort, généralement le groupe SO_3H ,
- à 80°C : résistivité ionique inférieure à $\rho_i = 10^{-2} \text{ cm}$ (soit une conductivité ionique $\sigma_i = 0,1 \text{ S/cm}$) ce qui donne une résistance spécifique inférieure à $r = 0,1 \text{ cm}^2$,
- stabilité thermique, résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation jusqu'à 100°C ,
- stabilité électrochimique,

I:C:4.1.1. Un matériau standard : le Nafion®

Fabriqué par Du Pont de Nemours, le Nafion® de masse équivalente de 1100 g/mol, que nous appellerons donc "Nafion® 1100" est, jusqu'à présent, le seul produit disponible commercialement en grandes quantités. Il existe en trois épaisseurs : 175 μm (Nafion® 117 : 7 mils.), et plus récemment 125 μm (Nafion® 115 : 5 mils.) voire 50 μm (Nafion® 112 : 2 mils.).

Il s'agit d'un poly(perfluoroéthène) substitué aléatoirement par des chaînes perfluorées, elles-mêmes terminées par un groupement sulfonique. Sa structure est la suivante :

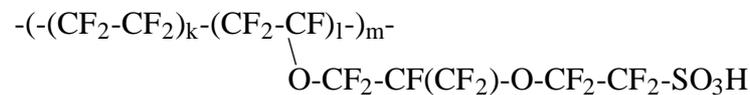


Figure I-10 : formule chimique du Nafion® (k = 6,5, l = 1, m = 250).

Très étudié en tant que conducteur protonique, il a une conductivité ionique σ_i mesurée par Yeo [81] à 80°C est de 0,11 S/cm avec un chargement en eau suffisant ($\lambda = 20 \text{ H}_2\text{O} / \text{SO}_3^-$). L'ordre de grandeur est confirmé par d'autres mesures plus récentes de Zawodzinski et al [82], qui donnent 0,16 S/cm à 80°C avec $\lambda = 22 \text{ H}_2\text{O} / \text{SO}_3^-$. La variation de la conductivité du Nafion® 1100 et d'autres électrolytes proches (Dow et "C", voir plus bas), en fonction de la température et du chargement en eau, a aussi été bien étudié par cette équipe [83]. À 30°C , cette variation est quasiment linéaire en fonction de λ : σ_i varie de 0,018 à 0,10 S/cm pour des valeurs de λ allant de 5 à 21. On constate une perte de 40% entre $\lambda = 21$ et 14. Ceci nous permet de supposer une conductivité ionique du Nafion® 1100 à 80°C pour $\lambda = 14$ (c'est à dire en présence d'un gaz saturé en eau) de $\sigma_i \approx 0,1 \text{ S/cm}$.

Dans ces conditions, on constate que le Nafion® type 117 a une résistance spécifique encore trop grande ($r = 0,2 \text{ cm}^2$) par rapport aux valeurs souhaitables.

Toutefois, de nouvelles variétés apparaissent, difficiles à obtenir, et toujours en faibles quantités : le Nafion® 112, qui ne diffère que par son épaisseur à sec de 50 μm (2 mils.), et le Nafion® NE-105 expérimental, d'épaisseur 125 μm (5 mils.) et de masse équivalente plus faible égale à 1000 g/mol [84].

Ce dernier a été récemment utilisé avec succès par Dhar [85], donnant des performances le situant entre les membranes Nafion® 115 et 112.

I:C:4.1.2. Importance du type de membrane : pourquoi changer

L'ensemble électrodes - membrane, ici appelé "cœur de pile", est responsable de la majeure partie des pertes ohmiques dans une cellule optimisée.

Une membrane Nafion® 117, par exemple, participe à plus des deux tiers des pertes. Ainsi Gottesfeld et al [10] et la SORAPEC [75], entre autres, ont mesuré la résistance spécifique totale d'une PAC Nafion® 117, soit $r = 0,25$ à $0,35 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une contribution de membrane de $r = 0,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ceci explique les écarts de performance affichés par des articles traitant de PAC EPS à membranes différentes. Le simple fait d'utiliser une membrane plus fine, telle que le Nafion® 112 (d'épaisseur gonflée 0,06 mm, au lieu de 0,21 mm pour le Nafion® 117), permet théoriquement de diviser par au moins deux la résistance de la PAC. On double alors les performances à tension égale. Cette membrane 112 est encore expérimentale, et peu d'auteurs l'utilisent. Citons toutefois les équipes de TAMU [86] et de la SORAPEC [75]. Les performances de cette dernière équipe ($0,6 \text{ A/cm}^2$ à $0,7 \text{ V}$ sous 3/5 bar rel. d' H_2/O_2 à 80°C) sont à peine meilleures que celles des mêmes cœurs au Nafion® 117. Elles sont probablement dues à une gestion de l'eau plus délicate qui montre que l'on se trouve confronté à un problème crucial dès que l'on change de membrane, ne serait-ce que d'épaisseur. Ceci montre qu'une grande attention doit être portée à la gestion de l'eau avec des membranes différentes du Nafion® 117.

I:C:4.1.3. Les alternatives au Nafion®

D'autres membranes expérimentales ont été utilisées, surtout au Japon et aux États-Unis d'Amérique d'où elles sont originaires.

- M. Watanabe & al ont reconstitué des membranes composites épaisses (0,3 mm) avec des fibres hydrophiles [78, 79], puis plus fines (50 μm) avec des microcristallites de platine et de silice [8], pour améliorer la gestion de l'eau.
- La compagnie Dow Chemical a développé en 1986 une membrane XUS de masse équivalente de l'ordre de 800 g/mol, d'épaisseur standard 110 μm . Elle présente une meilleure conductivité et serait même disponible en petite quantité pour des épaisseurs plus faibles de 70-80 μm . Elle est abondamment utilisée par l'équipe de S. Srinivasan [72, 86-88]. On la retrouve aussi dans les publications de Lynntech [89], General Motors [90, 91] et Siemens [54], ainsi qu'au Los Alamos National Laboratory [92] et dans l'équipe de H.P. Dhar [27]. Ballard l'utilise pour ses empilements, en particulier le modèle MK5 [35, 52, 58, 76]. Sa conductivité ionique est supérieure de 0,05 à 0,07 S/cm environ à celle du Nafion® 1100 [83]. Sa structure est proche de celle du Nafion®, dont elle ne semble différer que par la longueur des chaînes pendantes, qui entraîne cette masse équivalente inférieure :

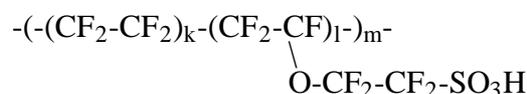


Figure I-11 : formule chimique de l'EPS Dow, d'après Scherrer [6].

- Asahi Chemicals a mis au point en 1992 un électrolyte protonique de masse équivalente 800 à 1100 g/mol. Sa conductivité (0,11 à 0,30 S/cm à 25°C selon un gonflement dans l'eau allant de 100 à 250% en masse [7] ou 0,15 S/cm à 55°C immergée [93]) est sensiblement supérieure à celle du Nafion[®]. Ce produit a été testé en plusieurs épaisseurs (de 25 à 300 µm) par H. Takenaka et al. [93], pour une masse équivalente de 1080 g/mol. Elle a été aussi utilisée par l'équipe de S. Srinivasan [53], et au Japon par L'Osaka National Research Institute (ONRI) en épaisseur 50 et 100 µm, sous les appellations Aciplex[®]-2 et Aciplex[®]-4 [94], pour une masse équivalente de 980 g/mol. Sa structure chimique générique est la suivante :

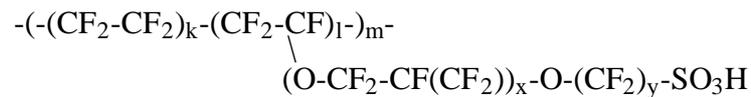


Figure I-12 : formules chimiques de l'EPS Asahi. $x = 0$ à 2 et $y = 2$ ou 3, d'après Noaki et al [7].

- On remarque ainsi que la chaîne pendante peut être très longue. Cette formule, issue d'un brevet [7], est aussi proche de celle de la membrane Dow ($x = 0$, $y = 2$, mais les indices k et l peuvent différer) que de celle du Nafion[®] 1100 ($x = 1$, $y = 2$, mais là aussi les indices k et l peuvent différer). Elle ne donne en fait pas de grandes précisions sur la formule réelle. La formulation du brevet fourni tout un éventail de possibilités pour une formule d'électrolyte polymère solide.
- La membrane "C" de Chemical Engineers, Inc. (Japon), d'épaisseur 175 µm à l'état gonflé (masse équivalente de 900 g/mol), donne de meilleurs résultats que le Nafion[®] 117, mais ne semble être citée que par Gottesfeld et al [83, 92, 95]. Elle a la même chaîne pendante que le Nafion[®], mais sa conductivité est supérieure de 0,02 à 0,03 S/cm environ [83].
 - Les électrolytes développés par Ballard Advanced Materials, probablement non perfluorés, seraient façonnés en membranes de 150 µm d'épaisseur, et donneraient de meilleurs résultats que la membrane Dow d'épaisseur 110 µm, dans des conditions similaires, ce qui indiquerait une meilleure conductivité protonique [47, 96].
 - D'autres électrolytes organiques semblent prometteurs : les membranes greffées par irradiation de l'Institut Paul Scherrer [6, 97] offrent une conductivité inférieure ou égale à celle du Nafion[®]. Il s'agit de poly(fluoroéthène-propène) - dit FEP - sur lequel est greffé un groupe styrène, sulfoné par la suite. De nouveaux polymères sulfoniques, développés dans notre laboratoire (CEA/PCM) par S. Faure [98], semblent aussi donner des performances encourageantes, malgré une stabilité encore insuffisante en pile (200 heures). C.Poinsignon (CNRS/ENSEEG) travaille aussi sur des membranes mixtes minérales et organiques [99].
 - Citons enfin la possibilité étudiée par Brach & al [100], par exemple, d'un électrolyte minéral fonctionnant au-dessus de 100°C mais dont la conductivité reste encore faible.

I:C:4.2. Le catalyseur

Le catalyseur constitue un important problème économique des PAC EPS. Le platine, principal élément utilisé à l'anode comme à la cathode, est rare et cher. Imaginons d'équiper un véhicule de puissance 30 kW avec des PAC EPS à membrane Nafion[®] 117. Les performances actuellement bien établies au

LASP [57] (environ $0,35 \text{ W/cm}^2$ sur 250 cm^2 à 70°C sous $3/5$ bar d' H_2/air) permettent de calculer qu'il faudrait 85700 cm^2 de pile chargée à $2 \times 0,35 \text{ mgPt/cm}^2$ (anode et cathode). On aurait donc besoin de plus de 60 g de ce métal précieux par véhicule. Ceci est excessif, et il faudrait descendre en dessous de 10, voire 3 g (quantité utilisée dans un pot catalytique) pour que l'utilisation du platine en tant que catalyseur soit économiquement viable.

Il faut donc travailler à minimiser les quantités de platine utilisées dans les électrodes, sans pertes trop importantes de performances. Ainsi, des cœurs de pile chargés à moins de $0,3 \text{ mgPt/cm}^2$ au total ont été réalisés récemment par Ralph et al [101], à la Sorapec [75], à TAMU chez Srinivasan et al [102-104], au LANL par Gottesfeld et al [92, 95] et par Parthasarathy et al à Madras (Inde) [105], pour ne citer qu'eux. On a même obtenu dans notre laboratoire des performances du même ordre avec un chargement encore plus faible : inférieur à $0,13 \text{ mgPt/cm}^2$ au total [106]. De même, des cathodes à $0,07 \text{ mgPt/cm}^2$ ont été testées au LANL [92, 95] et à $0,05 \text{ mgPt/cm}^2$ à TAMU [107]. Si de tels chargements peuvent être reproduits et efficaces sur de grandes surfaces et en empilement, on atteindrait alors moins de 10 g de platine par véhicule.

Des alliages binaires ou tertiaires de platine avec d'autres métaux (Co, Cr, V, Ti, Ru...) donnent aussi de bons résultats, tout en réduisant la masse totale de platine, comme l'ont montré Schmidt et al [108], ou Stonehart et al [109]. Cette technique a même récemment permis à Ferreira et Srinivasan d'obtenir des performances remarquables avec des chargements cathodiques aussi faibles que $0,03 \text{ mgPt/cm}^2$ [107].

Comme catalyseur de la réduction de l'oxygène, le platine présente une surtension d'activation importante de 300 mV. Rien n'empêche donc d'imaginer dans le futur des matériaux présentant une meilleure activité catalytique sur des composés organo-métalliques [110, 111]. Sans parvenir pour l'instant à égaler le platine, certains complexes bimétalliques, déposés sur carbone et traités à chaud, permettent de réduire totalement l'oxygène en eau. Ils ouvrent des perspectives prometteuses [110]. Néanmoins, leur stabilité à long terme en fonctionnement dans une PAC EPS reste à démontrer.

De même, à l'anode, les carbures de tungstène peuvent représenter une alternative au platine [112].

I:C:4.2.1. L'empoisonnement du catalyseur (CO à l'anode)

Même si nous n'avons pas eu affaire à un tel problème lors de cette étude, ayant toujours utilisé de l'hydrogène très pur (type 5.0, pur à 99,995% vol.), beaucoup de chercheurs étudient l'utilisation d'hydrogène contenant un peu de monoxyde de carbone (quelques dizaines, voire centaines de ppm). Le but serait de pouvoir faire usage de combustible issu du réformage d'hydrocarbures.

De nombreuses études sont consacrées à ce sujet [41, 47, 108, 109, 113-115], parmi lesquelles deux solutions couramment proposées et expérimentalement validées :

- injecter une faible fraction d'oxygène dans le gaz combustible, pour procéder à l'oxydation du CO sur le platine de l'anode, comme le préconise Lemons [41] à hauteur de 2% d'air, ou de 2,5 à 13% d'oxygène d'après Gottesfeld [116],
- utiliser comme catalyseur anodique un alliage de platine, tel que le Pt/Ru, d'après Schmidt et al [108].

I:C:4.3. Les électrodes

Les électrodes sont le siège des deux demi-réactions suivantes ont lieu :

1°) à l'anode, oxydation de l'hydrogène :



2°) à la cathode, réduction de l'oxygène :



Elle n'ont pas lieu sur une surface de platine massif, mais au sein d'un volume qui permet d'étendre la surface active de catalyseur. On parle d'électrode volumique. Ainsi, les différents réactifs et produits ne figurent pas dans la même phase. Un triple contact est donc nécessaire entre les phases ionique (du Nafion[®] le plus souvent), électronique (carbone) et gazeuse sur le site catalytique (un grain de platine en général). On a ainsi la configuration suivante :

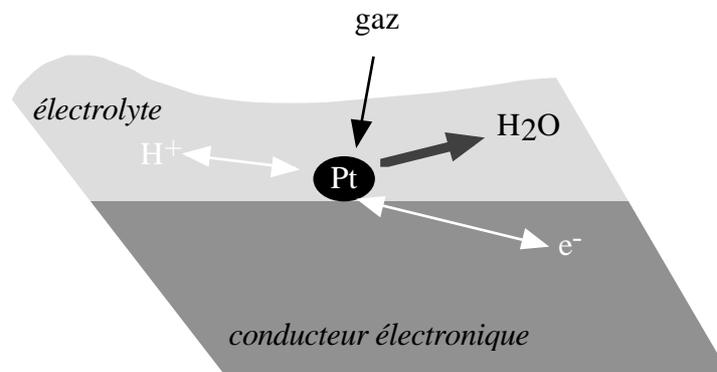


Figure I-13 : triple contact gaz / proton / électron

Cette configuration est commune à presque toutes les électrodes décrites. Il existe toutefois un composant supplémentaire qui introduit une différence marquante entre l'anode et la cathode : le poly(tetrafluorure d'éthylène), PTFE ou Téflon[®]. D'après Srinivasan et al [103], la Sorapec [75, 117], Staiti et al à Messine [118], Ballard [47] ou des travaux effectués dans notre laboratoire [119], celui-ci sert dans la gestion de l'eau au sein même de l'électrode. Toutefois, les différents auteurs ne semblent pas s'accorder pour expliquer précisément son action.

Les méthodes de fabrication sont diverses mais toutes basées sur un principe simple : on dépose sur un support une suspension colloïdale contenant du Nafion[®], du platine déposé sur carbone et du PTFE. Ce support peut être un tissu de carbone, comme pour la Sorapec [75, 117] ou Staiti et al à Messine [120], la membrane elle-même pour Ledjeff et al [121] ou S. Escibano [106]. Tout autre support intermédiaire peut aussi convenir pour le collage à chaud final sur la membrane de la couche active, tel qu'une feuille de PTFE pour Gottesfeld et al [95], par exemple.

On peut distinguer deux axes de recherche.

Le premier est la minimisation des quantités de platine utilisées. On peut citer par exemple Srinivasan & al [102, 103, 107, 122, 123], Gottesfeld & al [92, 124], Dhar [125], Mitchell et al à Loughborough [73, 126], la Sorapec [75, 117, 127], les travaux de Mosdale et Escibano ici [106, 119], Staiti et al à Messine

[118] et Parthasarathy et al à Madras (Inde) [43, 105]. Ces travaux sur les électrodes sont généralement motivés par une application au véhicule électrique.

Le deuxième est l'obtention de performances accrues, sans limitation de la quantité de platine dans l'électrode volumique. C'est dans cette optique que travaillent Murphy et al [89], Ledjeff et al [121], Moore et al à Loughborough [126], ou la société Ballard [4], en général pour des applications spatiales ou militaires (sous-marins).

Ces différentes méthodes d'élaboration sont toutes plus ou moins inspirées d'un procédé de référence développé, sur de petites surfaces (5, puis 25 et 50 cm²), à la fin des années quatre-vingts, entre autres, par les laboratoires PCM du CEA [128], et LANL au Nouveau-Mexique [72, 125, 129] :

La face active (comprenant du carbone platiné) d'une électrode commerciale en tissu de carbone contenant aussi du PTFE, vendue par la société E-TEK est imprégnée avec une solution de Nafion[®]. Ceci permet d'étendre sur une certaine épaisseur l'électrode volumique, où a lieu le triple contact. Une membrane de Nafion[®] 117 est ensuite pressée à chaud entre deux électrodes. Cette opération a lieu à une température proche de la température de transition vitreuse du Nafion[®] (environ 140°C) car cette transition induit l'interpénétration des chaînes de l'électrolyte polymère. Ce traitement thermique empêche aussi une redissolution du Nafion[®] déposé sur l'électrode.

C'est cette procédure de préparation qui a été adaptée à une surface de 100 cm² pour ce travail.

I:C:4.4. Les matériaux de cellule

On entend par cellule (ou élément) l'assemblage qui maintient en place le cœur de pile, l'alimente en gaz, permet l'évacuation de l'eau produite à la cathode et collecte le courant (figure I-14).

Il faut ici distinguer entre *empilement* et *cellule unique*. Dans le premier cas, chaque élément (sauf les deux extrémités, dites "éléments terminaux") est constitué d'une plaque double, associée à l'anode d'un cœur d'un côté et à la cathode d'un autre cœur de l'autre.

Dans une cellule faisant fonctionner un cœur de pile unique, qui est la configuration généralement utilisée dans cette étude, on appelle élément l'ensemble des deux plaques enserrant le cœur.

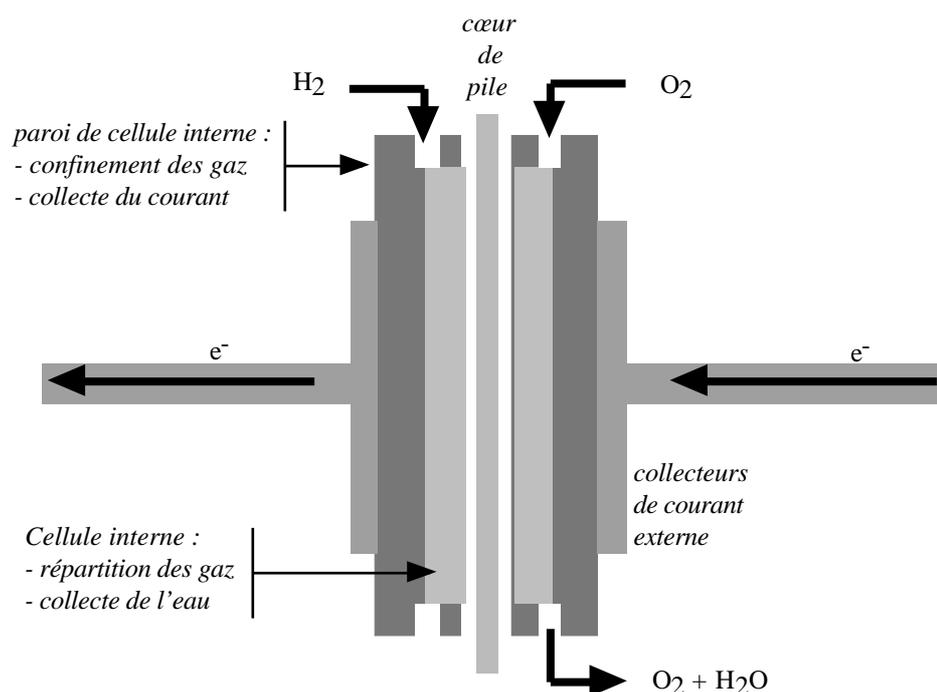


Figure I-14 : Schéma de cellule unique.

Dans le cas des PAC de type EPS cet élément est plan, de forme circulaire ou carrée. Quelle que soit la conception de principe du répartiteur de gaz et la gestion de l'eau qui lui est associée, ce montage se divise en deux parties : celle en contact avec le milieu réactionnel, qui doit subir ses attaques corrosives ("cellule interne"), et celle en contact avec les câbles du circuit externe de courant ("collecteurs externes").

I:C:4.4.1. matériaux conducteurs

La principale caractéristique d'un élément de PAC de grande surface est de fournir un fort courant (quelques dizaines, voire centaines d'ampères) sous une faible tension (de 0 à 1 V). Ceci implique d'éviter à tout prix les moindres chutes ohmiques, comme nous le verrons dans la partie expérimentale.

Bien sûr, la nature des matériaux composant le circuit électronique de la pile influe beaucoup sur ces pertes.

En ce qui concerne les collecteurs de courant externes, aucune contrainte autre que la meilleure conductivité possible n'est imposée. On fait donc en général appel au cuivre [53].

La partie interne de la cellule, en contact avec le milieu réactionnel se voit imposer la double contrainte de bonne conductivité et de résistance à la corrosion.

I:C:4.4.2. La corrosion dans les PAC EPS

Les recherches ont envisagé toute une palette de matériaux pour la cellule interne [130, 131]. Elle doit supporter de nombreux facteurs d'attaques chimiques et électrochimiques (corrosion) :

- à l'anode, l'hydrogène, sous pression à une température pouvant atteindre 120°C, attaque les métaux et alliages courants, tels que le laiton ou le cuivre, le rendant poreux et cassant,
- à la cathode, l'oxygène sous pression à de telles températures est très oxydant.

- dans les deux compartiments, la membrane Nafion[®] super-acide d'une part, et l'eau ultra-pure d'autre part, sont très corrosives.

Les différentes solutions rencontrées sont le titane pour Ledjeff et al [66], de même que pour Ballard [47] dans le cadre d'applications militaires ou spatiales, le niobium pour Watkins et al [130], voire un métal plaqué par des métaux nobles (platine ou or) pour Swan et al [131]. Cependant, la grande majorité des laboratoires utilise une nuance ou une autre de graphite, rendu étanche par l'imprégnation d'une résine, comme Srinivasan et al [53], ou Mosdale [132]. Celui-ci présente l'avantage d'être tout à fait inerte chimiquement.

Néanmoins son usinage est très onéreux, et constitue pour l'instant, d'après Parthasarathy [43], la plus grande partie du coût de revient d'une PAC EPS. Jusqu'à présent, la plaque doit être usinée à l'aide d'une fraiseuse numérique pour tracer les canaux. A moins qu'il soit possible à l'avenir de fabriquer de telles pièces par moulage ou frittage, la production bon marché en série d'éléments de PAC EPS utilisant cette technologie de répartition de gaz paraît pour l'instant encore problématique. L'avenir semblerait plutôt à l'aluminium embouti et protégé par un polymère conducteur, ou au plastique conducteur seul.

I:C:4.4.3. Cas des systèmes à poreux :

Les poreux utilisés pour la répartition des gaz servent aussi de collecteurs primaires de courant. Ils doivent être bons conducteurs électroniques, et sont donc soit en carbone ou en graphite, soit en métal. Leur grande surface développée les rend très sensibles à la corrosion. Comme nous l'avons déjà constaté, ils constituent une solution rarement adoptée par les chercheurs dans ce domaine. Nous pouvons toutefois citer le titane [66], le zirconium ou le niobium [133].

I:D: ÉTAT DE L'ART DES PAC EPS À TRAVERS LE MONDE DEPUIS 1991

Des revues bibliographiques bien documentées [60, 125, 134-136] retracent l'évolution des piles à combustible EPS, depuis les travaux de Sir Grove. La littérature s'est beaucoup multipliée depuis trois ans. Nous nous contenterons ici de rappeler les résultats les plus récents de la recherche dans le domaine des cœurs de pile et des cellules. Nous laisserons donc volontairement de côté les travaux sur les membranes de substitution, les catalyseurs alternatifs, etc.

Tout d'abord, nous présenterons, selon leur origine géographique, les réalisations expérimentales des principales équipes développant des PAC EPS dans le monde.

Les modélisations seront abordées ensuite de façon plus succincte.

I:D:1. EXPÉRIMENTAL

A l'exception de l'équipe de K. Ledjeff [66], il paraît très difficile de trouver des cellules de PAC EPS performantes n'utilisant pas un système de répartition à canaux, dans la littérature récente. Les rares tentatives d'hydratation interne par poreux diffèrent notablement de notre système de distribution. Elles sont anciennes et ne présentent de toutes façons que des performances médiocres, sur des surfaces toujours inférieures à 5 cm². L'hydratation est toujours le fait d'eau apportée de l'extérieur de la cellule et non de l'eau produite *in situ*.

I:D:1.1. Japon

L'équipe de M. Watanabe [78, 79] a testé un système original d'hydratation interne de l'électrolyte polymère. Une membrane est reconstituée, avec en son sein une série de fibres poreuses hydrophiles. Le cœur de pile est ensuite pressé à chaud selon la procédure classique, puis il est monté dans une petite cellule à canaux (12,5 cm² actifs). Les fibres incluses dans la membrane trempent dans de l'eau apportée de l'extérieur et le Nafion[®] est donc systématiquement et instantanément humide.

Plus récemment, ce chercheur a présenté une possibilité de produire de l'eau avec l'oxygène et l'hydrogène perméant dans la membrane. À l'intérieur d'une membrane EPS hydrocarbonée [137], ou de Nafion[®] [8], reconstituée très fine (50 μm), des inclusions de platine jouent le rôle de catalyseur de la réaction directe de synthèse de l'eau. Des microcristallites de silice et d'oxyde de titane favorisent la conservation dans la membrane de l'eau ainsi produite.

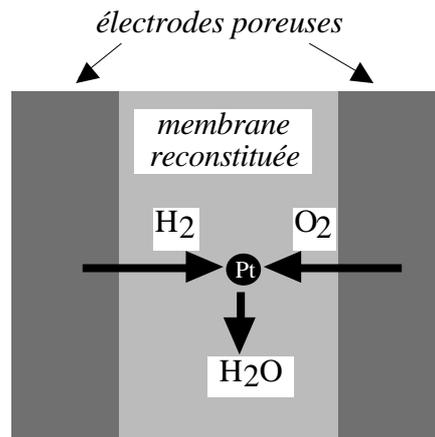


Figure I-15 : production d'eau par les gaz perméant à l'intérieur d'une membrane reconstituée, à l'aide de micro cristallites incluses. D'après Watanabe et al [8].

D'après son brevet [137], la présence des microcristallites dans la membrane permettrait ainsi d'éviter certaines pertes en tension dues à des réactions parasites. En effet, ce système consomme les gaz qui perméent de l'anode à la cathode. Le catalyseur ainsi inclus dans la membrane hydrocarbonée serait aussi responsable de sa tenue en pile. Il favoriserait l'élimination des facteurs de dégradation que sont les radicaux produits à la cathode pendant la réaction de réduction de l'oxygène.

La membrane reconstituée en Nafion[®] donne des résultats intéressants, soit 0,7 V à 1,2 A/cm² à 80°C avec des gaz hydratés (ce qui correspond aux meilleurs résultats obtenus avec du Nafion[®] 112), et 0,7 V à 0,44 A/cm² avec des gaz secs (chargement en platine de 0,5 à 0,7 mgPt/cm²).

Citons aussi H. Takenaka [93], qui monte sur une cellule de 10 cm² (à hydratation externe et recirculation des deux gaz H₂ et O₂) un cœur de pile utilisant des membranes Asahi de différentes épaisseurs (de 25 à 300 μm). Il étudie la répartition des pertes ohmiques entre membrane et cellule, avec une approche très voisine de la nôtre, mais en utilisant une technique de mesure de résistance par coupure de courant. Il obtient 1,15 A/cm² à 0,7 V à 95°C sous 6 bar avec une membrane d'épaisseur 50 μm à sec et des électrodes chargées à 4 mgPt/cm².

Minoru Mizuhata et Yasuo Nishimura de l'*Osaka National Research Institute* ont publié récemment une étude intéressante de l'influence de la pression des gaz hydratés et de la température de cellule sur les performances de pile [94]. Nous y reviendrons, mais on peut noter leurs conclusions, en gardant à l'esprit qu'il s'agit d'un système à canaux de distribution de gaz :

- En ce qui concerne l'influence des **pressions**, augmenter celle d'hydrogène a moins d'influence qu'augmenter celle d'oxygène,

D'autre part, entre 60 et 120°C, la décroissance de la pression partielle de vapeur d'eau se fait ressentir sur l'influence de la **température** :

- pour les pressions ($P_{H_2} = P_{O_2}$) inférieures à 2 bar, la tension de pile baisse avec la température,
- pour les pressions supérieures à 2 bar, la tension de pile augmente jusqu'à 100°C pour redescendre ensuite.

Expérimentalement, ils utilisent des membranes Nafion[®] 117, et Asahi Aciplex[®]-2 et Aciplex[®]-4, d'épaisseurs respectives 175, 100 et 50 μm . Les électrodes sont fortement chargées (4 mgPt/cm²) sur une surface active de 10 cm². Les gammes de pression et de température vont de 1 à 6 bar et de 60 à 120°C. Les performances sont citées explicitement corrigées de chutes ohmiques, ce qui empêche malheureusement toute comparaison.

Par ailleurs, ils montrent expérimentalement que la variation des surtensions d'activation est logarithmique en fonction de la pression des gaz. Ceci reste vrai tant que la densité de courant reste inférieure à 0,3 A/cm², c'est à dire tant que les limitations de diffusion n'interviennent pas.

I:D:1.2. Europe

I:D:1.2.1. France

Le programme français VPE-PAC a donné depuis 1990 un nouvel élan dans les recherches sur les PAC EPS.

La SORAPEC s'est spécialisée dans la mise au point de cœurs de pile performants à membrane Nafion[®] 117. La dernière version, dite "Génération 4", est chargée à 0,35 mgPt/cm² à la cathode et environ 0,18 mgPt/cm² à l'anode [117]. Testés sur 50 cm², avec une cellule Globetech à canaux, leurs cœurs donnent des résultats similaires, toutes choses égales par ailleurs, à ceux obtenus ici (0,59 A/cm² à 0,7 V sous 4/6 bar de H₂/O₂ à 80°C) [75].

Ils livrent aussi des cœurs de pile pour des tests dans les cellules à canaux optimisées, fabriquées au Laboratoire d'Applications Spéciales de la Physique du CEA. Celui-ci a développé une série de cellules à canaux de dimension croissante (5, 50 et 250 cm²) [55]. Les distributions de gaz sont du type de celles couramment utilisées dans la littérature, avec des largeurs de canaux désormais optimisées pour l'air. Les cellules fonctionnent avec les deux gaz préalablement hydratés et chauffés. En oxygène, avec des cœurs SORAPEC "Génération 4", les résultats sont les mêmes que ceux obtenus par la SORAPEC elle-même sur cellule Globetech de 50 cm². En air, les résultats sont les suivants sur 50 et 250 cm² : 0,7 V à 0,46 et 0,35 A/cm² respectivement sous 4 bar d'air à 70°C.

I:D:1.2.2. Allemagne

L'électrolyseur d'eau à membrane électrolyte polymère est un sujet sur lequel l'équipe de K. Ledjeff travaille depuis longtemps. Ils mettent désormais à profit leur expérience pour développer une cellule "réversible" électrolyseur - pile à combustible [66, 121]. Cette technique paraît prometteuse pour le stockage de l'énergie. Par exemple, le dispositif, couplé à un capteur photovoltaïque, est utilisé en électrolyseur en période d'ensoleillement, et en pile la nuit.

Dans un premier temps, ils ont mis au point une cellule de PAC EPS non réversible. Ce travail est le seul exemple de distribution de gaz par des solides poreux (en l'occurrence en titane) sur une surface aussi importante que 50 cm². La gestion de l'eau reste toutefois classique et comporte une pré-hydratation et un préchauffage externe de l'hydrogène. Après une première cellule de 12 cm², un petit empilement de deux cœurs de 50 cm² utilisant une membrane Nafion[®] 117 a été construit. Les performances sont les suivantes : 0,5 A/cm² à 0,7 V sous 2,5 bar de H₂/O₂ à 85°C, soit un peu moins que pour 12 cm² (0,65 A/cm²), sans que la quantité de platine utilisée soit toutefois précisée.

La société Siemens est historiquement la première en Europe à avoir repris des brevets américains (General Electric) de PAC EPS en 1983 [138]. Elle continue de fournir un effort important de recherche dans ce domaine [54, 138], concentrant ses efforts sur les systèmes H₂/O₂ pour les sous-marins, les piles fonctionnant à l'air ne venant qu'au second plan. Les gaz sont hydratés à l'extérieur et répartis par des canaux. Des cœurs de pile "maison" utilisant une membrane Nafion[®] 117 leur permettent d'atteindre les remarquables performances suivantes en air : 0,63 A/cm² à 0,7 V sous 2/2 bar à 80°C sur une surface de 50 cm² sans que la quantité de platine utilisée soit précisée. Une grande maîtrise technologique a permis à cette équipe de conserver ces performances en augmentant un peu les pressions (2,1/2,3 bar de H₂/O₂) sur un empilement de 42 éléments de 1180 cm² d'une puissance supérieure à 20 kW.

Les systèmes bifonctionnels électrolyseurs - PAC à électrolyte polymère solide constituent aussi le champ de recherche de R. Holze et J. Ahn [29]. Une petite cellule de 1 cm² peut fonctionner en mode pile avec des gaz saturés en eau à l'extérieur.

Il faut signaler que la société Daimler-Benz a présenté à la presse, en Avril 94, une camionnette propulsée à l'aide d'une PAC EPS Ballard dont peu de détails sont disponibles, en dehors d'une puissance par élément de 250 W à 0,6 V [139].

I:D:1.2.3. Grande-Bretagne

A Loughborough (Leicestershire), J. M. Moore et al [114] ont effectué des études concernant l'influence de l'empoisonnement de l'hydrogène sur les performances des anodes. Ils ont alors réalisé une cellule de 4 cm² qui fournit les performances suivantes : 0,7 A/cm² à 0,7 V sous 3/5 bar rel. de H₂/O₂ à 95°C, mais avec un très fort chargement de platine (4 mg/cm²) sur membrane Nafion[®] 117. Ils affichent aussi 1,1 A/cm² à 0,45 V avec moins de platine (0,6 mg/cm²).

Une analyse des différents facteurs influant sur les performances de cellule a été effectuée avant 1991 [140]. Elle a permis d'optimiser la pression de serrage à une valeur comprise entre 1,4 et 3,6 MPa, et de choisir une géométrie de répartition de gaz à canaux en serpent. Ces deux paramètres sont bien sûr liés à la technologie de distribution des gaz à canaux utilisée.

Plus récemment [73, 126], ils ont augmenté la taille de leurs cellules à 44, 80 puis 100 cm². Celles-ci comprennent un système (non détaillé) d'hydratation intégré par membrane à l'anode et à la cathode, proche de ce que pratique Vanderborgh et al [9], avec une distribution des gaz à canaux. Celle-ci présente l'originalité d'être à symétrie centrale, avec une entrée de gaz au centre d'une électrode circulaire, alimentée par des canaux radiaux.

Deux cellules de 100 cm² ont même été montées en série. Sans réussir à reproduire sur une telle surface les performances ci-dessus, ils parviennent, avec un chargement de 2 mgPt/cm² déposé par pulvérisation, à 0,7 V à 0,59 A/cm² sous 3/5 bar rel. de H₂/O₂ à 95°C sur une cellule unique. Ces performances baissent notablement lors du montage des deux PAC en série. On passe alors de 0,4 à 0,35 A/cm² pour cette tension à 80°C.

On doit aussi citer, en Angleterre, l'équipe de Johnson & Matthey qui prépare des électrodes expérimentales à faible chargement (0,27 à 0,54 mgPt/cm²), qui sont ensuite testées en demi-pile [101]. Cette société s'est récemment associée à Ballard.

I:D:1.2.4. Italie

L'équipe de P. Staiti, à Messine, a travaillé sur l'imprégnation des électrodes E-TEK [141], et plus récemment sur de nouvelles électrodes déposées sur papier de carbone imprégné de FEP [118]. Ils ont étudié l'influence de la composition de leurs électrodes (en particulier la proportion de Nafion® et de FEP dans la couche active) sur leurs performances. Ils travaillent sur 5 cm² dans une cellule à hydratation externe à 50°C et pression atmosphérique de H₂/O₂. Les résultats récents [118] donnent, pour ces conditions expérimentales, 0,45 V à 0,2 A/cm².

Cependant, la pile à combustible EPS en Italie est surtout représentée dans les laboratoires de De Nora, à Milan. Les travaux de G. Faita et C. Mantegazza [142] ont en effet conduit cette société à occuper une place de leader en Europe dans ce domaine. Leur prototype de 5 kW est de facture classique : électrode E-TEK sur Nafion® 117, distribution à canaux pour l'hydrogène et l'air et hydratation des gaz dans des éléments supplémentaires placés en tête d'empilement. Les modestes performances spécifiques affichées (environ 0,3 A/cm² à 0,7 V à 80°C sous 5 bar rel. d'air) sont tributaires de cœurs de pile non optimisés. L'ambition de De Nora est la mise au point de cellules et d'empilements économiques et légers, rentables à très court terme, et non l'amélioration des assemblages électrodes - membrane.

I:D:1.2.5. Reste de l'Europe

Il faut citer l'équipe de l'ECN à Delft (Pays-Bas) [143] qui travaille dans le cadre du programme Joule II à l'amélioration des éléments composant l'empilement. Cette équipe n'a publié que très récemment [144] des travaux portant sur l'intégration des systèmes (pile, compresseur, refroidissement, évacuation externe de l'eau...), la fabrication de cœurs de pile type Gottesfeld [92] à 0,2 mgPt/cm² sur 6,25 cm² et surtout sur l'utilisation de l'acier inoxydable type 316L comme matériau de cellule. A ce titre, ces résultats nous intéressent plus particulièrement, dans la mesure où nous avons utilisé cet acier. Deux cellules de 6,25 cm², une en graphite, l'autre en acier inoxydable 316L, ont fonctionné 1000 heures à une tension imposée de 0,5 V, montrant une densité de courant plus faible et des pertes de performances équivalentes mais plus régulières sur le modèle en acier. On passe ainsi de 0,8 à 0,6 A/cm² sur la cellule en graphite, et de 0,7 à 0,47 A/cm² sur celle en inox. Malheureusement, cette expérience n'a pas été renouvelée avec d'autres cœurs de pile, et les seules analyses effectuées après l'expérience sur le cœur l'ont été au microscope électronique à balayage (MEB), méthode quantitativement peu sensible à un empoisonnement de la membrane (échange par des ions métalliques Mⁿ⁺). Toutefois, une observation de la surface de l'acier, elle aussi au MEB, n'a pu détecter de corrosion. Enfin, la perte de performance est la même sur les deux cellules, et des problèmes d'hydratation sont cités comme une cause possible de cette décroissance. En tout état de cause, la conclusion de l'innocuité de l'inox doit être réservée à ce type de cellule (trois canaux de distribution en parallèle sur chaque électrode).

Enfin, l'Institut Paul Scherrer, à Villigen, en Suisse [145] a mis au point une nouvelle membrane greffée par irradiation et la teste dans une cellule circulaire en acier inoxydable à canaux de 28 cm² [97]. Büchi et al ont mis au point une méthode de mesure de la résistance de membrane par impulsion de courant. Ils mesurent alors des résistances spécifiques $r_m = 0,032 \text{ à } 0,101 \pm 0,003 \text{ cm}^2$ sur leurs membranes. Il faut la comparer à celle de la pile entière évaluée par ajustement des courbes courant - tension obtenues par cette équipe : $r > 1 \text{ cm}^2$ à 60°C sous pression atmosphérique de H₂/O₂. Ces deux valeurs de r et r_m sont très difficiles à comparer car la pile présente dans ce cas bien d'autres résistances

supplémentaires (contacts ioniques, diffusion, perméation, etc.), comme le prouve une courbe établie par cette équipe avec du Nafion[®] 117 (0,12 A/cm² à 0,7 V dans ces conditions de température et de pression).

I:D:1.3. Canada

L'essentiel des recherches expérimentales sur les PAC EPS au Canada est mené par la Société Ballard. Cependant, un brevet déposé par Watkins (qui collabore par ailleurs avec Ballard) et al [130], décrit un type de plaque distributrice à canaux (canal unique ou canaux parallèles). Il donne des cotes de 1,3 mm (largeur) x 1,3 mm (profondeur) x 1 mm (largeur du créneau) pour les canaux, très proches de celles déterminées par le LASP [55]. La surface est importante (232 cm²). Les performances citées semblent conformes à la littérature (0,5 V à 0,44 A/cm² pour 55°C en H₂/air), mais sans que les pressions, la membrane et la quantité de platine utilisées ne soient citées.

I:D:1.3.1. Ballard

La société Ballard Technology Co. s'est spécialisée dans la mise au point et la distribution à grande échelle de PAC EPS sous forme d'empilements. Plusieurs centaines de modules MK5 de 5 kW ont été produits [47]. Cette entreprise, basée à Vancouver, rassemble certainement l'équipe de recherche la plus importante du monde sur ce sujet, et collabore avec le Royal Military College, à Kingston [146, 147].

Les centres d'intérêts sont très variés, mais abordent plus particulièrement l'aspect technologique et le développement. Membranes, électrodes, cellules, systèmes de contrôles, empilements sont autant de sujets traités par une littérature relativement peu abondante, la plus grande partie sous forme de brevets.

- Une part importante du travail de recherche est consacrée au **cœur de pile** [4, 148, 149], avec l'accent sur de nouvelles techniques d'élaboration, en moyenne série, d'électrodes. Les brevets restent très discrets sur les méthodes de fabrication. Un des problèmes rencontrés à ce stade est l'introduction d'un joint d'étanchéité sur le cœur lui-même. Cette solution évite d'avoir à usiner une gorge de joint torique sur la cellule, ou de perdre une surface suffisante pour un joint plat. Elle permet aussi de maintenir un taux de fuite bien plus faible qu'avec une gorge de joint dans la plaque, d'après Chow et al [149].

Il faut dire que les réalisations récentes de la société en matière d'**empilement** de puissance (quelques kW), en particulier pour le fameux *Fuel Cell Bus* en service à Vancouver depuis 1993 [2, 59], demandent de grandes surfaces de pile (232 cm²) et un grand nombre d'éléments. On peut donc vraiment parler de "moyenne série" pour la production des cœurs de pile.

- Les **nouvelles membranes** font l'objet de recherches poussées, mais peu publiées. On sait toutefois [96] qu'ils ont mis au point une membrane non perfluorée "BAM G3", d'épaisseur 0,15 mm, de résistance spécifique r inférieure ou égale à celle de la membrane Dow, de durée de fonctionnement supérieure à 4000 heures, à faible coût [47].

- La **gestion de l'eau** est résolue de manière originale, quoique restant dans un système à canaux. Une partie de l'eau produite migre à travers la membrane vers l'anode, puis est évacuée par le débit d'hydrogène. Celui-ci est recyclé après séchage [52, 76]. Ceci permet de fonctionner à débit d'oxygène proche de la stœchiométrie voire stœchiométrique. En effet, dans un brevet récent [77], Wilkinson et al présentent la possibilité de faire fonctionner un empilement avec la sortie d'oxygène fermée, toute

l'eau produite migrant alors vers l'anode. Dans l'empilement présenté par Chow et al [149], une série de cellules consacrées à l'humidification est présente en extrémité d'empilement.

- La répartition de gaz se fait par **canaux** parallèles. Cette technologie autorise une plaque bipolaire de 5 mm d'épaisseur [149]. Ces distributeurs restent toutefois usinés dans une plaque de carbone non poreux, ce qui les rend encore trop coûteux [47]. Ballard reste à l'origine de ce principe de circulation des gaz à canaux, maintenant bien maîtrisé et dont beaucoup se sont inspirés.
- Les **systèmes de contrôle**, pompes et environnements électriques de l'empilement constituent autant de sujets importants de développement [59, 150].

Les performances annoncées [151] sur Nafion[®] 117 (et sur membrane BAM G3), surface de 50 cm² à 70°C, sous 1,7 bar de H₂/air, avec un chargement de platine de 4 mgPt/cm² sont les suivantes :

0,7 V à 0,43 A/cm² (0,54 A/cm² sur BAM G3) et 0,5 V à 0,75 A/cm² (1,18 A/cm² sur BAM G3).

D'autres performances annoncées [149] donnent 0,67 V à 162 A (sur 232 cm², soit 0,7 A/cm²) pendant plus de 500 heures.

I:D:1.4. États - Unis

I:D:1.4.1. LANL - Gottesfeld

Cette équipe, en plus d'une activité sur les modèles dont nous reparlerons, expose un travail expérimental important.

Au Los-Alamos National Laboratory (LANL), S. Gottesfeld et al ont développé une nouvelle technique de fabrication de cathode par dépôt sur une feuille de PTFE d'une couche active, ensuite pressée sur une membrane EPS [95]. Sur cet ensemble est ensuite ajoutée une couche de diffusion constituée d'une électrode E-TEK sans platine. Cette technique leur permet d'afficher 0,7 V à 0,5 A/cm² à 80°C sous 3/5 bar de H₂/O₂ avec du Nafion[®] 117, pour un chargement de 0,2 mgPt/cm² (et à 0,53 A/cm² avec 0,35 mgPt/cm²). L'anode est une E-TEK imprégnée de Nafion[®], améliorée par une technique de dépôt d'une légère couche (0,1 mg/cm²) de platine supplémentaire. Un test de membranes "C" de Chlorine Engineers leur permet d'améliorer ces performances de manière spectaculaire : 0,7 A/cm² dans les mêmes conditions..

I:D:1.4.1.1. Résistance

Une surface de 1 cm² est citée pour les mesures de résistance spécifique haute fréquence qu'ils ont effectué sur des piles au Nafion[®] 117 [10]. Ils obtiennent alors une valeur qui va légèrement croissante de $R = 0,24$ à $0,36$ cm² en fonction d'une densité de courant allant de 0 à 0,7 A/cm² dans les conditions de température et de pression décrites précédemment. Cette variation de la résistance spécifique, attribuée à la conductivité protonique intrinsèque de la membrane [152], est très contestée. Elle pourrait être due simplement à une variation du gonflement en fonction de la densité de courant dans ces conditions de cellule (canaux de distribution de gaz). La composante de cette résistance spécifique due aux contacts dans la cellule est alors estimée à 0,065 cm², à rapprocher de nos propres résultats.

Ils utilisent aussi une plus grande cellule (50 cm²) pour estimer un flux d'eau par électrosmose de 0,2 molécule d'eau par proton traversant la membrane (ici une Nafion[®] 117 montée avec des électrodes E-TEK classiques) [10, 82].

Un autre résultat important est donné par cette équipe : le gonflement en eau (λ , en mole de H_2O / SO_3^-) d'une membrane Nafion[®] 117 est mesuré en fonction de l'activité A de l'eau dans la phase gazeuse en contact. A est défini par le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau dans la phase gaz sur la pression de vapeur saturante. Ils mesurent $\lambda = 14$ pour une membrane en contact avec un gaz saturé en eau ($A = 1$) [10]. Cette valeur est à relier aux mesures de conductivité du Nafion[®] en fonction du gonflement en eau de Zawodzinski et al, dans la même équipe [82]. Ils mesurent $\kappa_i = 0,06$ S/cm à 30°C avec $\lambda = 14$, ce qui correspond à une résistance spécifique de $r = 0,33$ Ω . Pour une membrane Nafion[®] 117 d'épaisseur 175 μ m à cette température. On n'a malheureusement pas de valeur à 80 ou 100°C pour ce gonflement. Néanmoins, pour $\lambda = 22$, ces auteurs constatent une variation du type Arrhenius de la conductivité en fonction de la température ($\ln \kappa_i = a/T$, avec $a = 2350$ K entre 50 et 90°C), qui varie ainsi de $\kappa_i = 0,10$ à 0,19 S/cm.

I:D:1.4.1.2. Électrodes à très faible chargement de platine

Plus récemment [92], cette équipe a aussi relaté des performances intéressantes avec une technique nouvelle de fabrication de cœurs de pile. Deux électrodes identiquement chargées (0,07 à 0,17 mgPt/cm²) sont montées sur des membranes "C" ou Dow d'épaisseur, à l'état gonflé, 175 μ m et 125 μ m respectivement. Ceci rend toute comparaison délicate avec du Nafion[®] 117 standard. Testés en air et en oxygène sur une cellule à canaux de surface non spécifiée, ces cœurs de pile fournissent typiquement 1,2 A/cm² à 0,7 V avec une membrane Dow sous 3/5 bar d' H_2/O_2 à 80°C.

D'autres études plus techniques sur des électrodes à faible chargement de platine ont été effectuées. Citons en particulier la tenue dans le temps de la surface spécifique de catalyseur [124]. La tolérance des anodes envers la présence d'oxyde de carbone CO dans l'hydrogène combustible a aussi été étudiée par Springer et al [113], en vue de l'utilisation d'hydrogène obtenu par reformage du méthanol.

De même, une comparaison des différentes membranes Dow, "C" et Nafion[®] 117 a été exposée récemment [83]. Il en ressort des valeurs de conductivité croissante : environ 0,06 S/cm pour le Nafion[®] 1100, 0,09 S/cm pour la membrane "C" et 0,12 S/cm pour la membrane Dow XUS 13204.10 à 30°C avec un chargement en eau $\lambda = 14$. Comme, en plus, ces membranes ont une épaisseur décroissante, la différence augmente en résistance spécifique.

I:D:1.4.1.3. Une cellule simplifiée

Dans le but d'une commercialisation pour des applications plus immédiates que les véhicules électriques, ce groupe a développé, en collaboration avec l'*Arizona State University*, une cellule de PAC EPS simplifiée [153]. La philosophie de fonctionnement exposée (gaz secs et froids, souplesse d'utilisation...) se rapproche de notre démarche. La conception qui en découle aussi : on retrouve l'idée d'une distribution radiale inverse des gaz (l'un depuis le centre, l'autre depuis l'extrémité), sans recirculation du combustible hydrogène. Cette symétrie radiale facilite aussi grandement la fabrication (usinage des pièces au tour).

I:D:1.4.2. LANL - Vanderborgh

Outre une participation importante aux travaux de recherche en modélisation, ainsi que des perspectives en ingénierie [154], cette équipe a fourni quelques solutions expérimentales intéressantes.

Citons en particulier l'exemple original suivant de gestion de l'eau. Dans une cellule à canaux de distribution, Vanderborgh et al ont breveté un système d'hydratation interne de l'hydrogène, et de

séchage de l'oxygène à travers une membrane [9]. Basé sur des calculs de profil du titre en eau des gaz en fonction du chemin parcouru dans un canal, ce système utilise de l'hydrogène sec. Celui-ci est en fait hydraté dans la cellule, à chaque aller et retour de canal serpentant sous l'électrode. Il passe alors au contact d'une membrane perméable à l'eau, derrière laquelle est stockée de l'eau liquide apportée de l'extérieur (figure I-16).

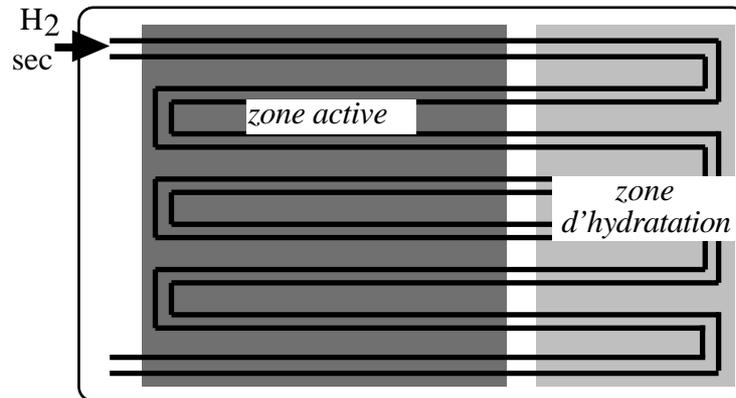


Figure I-16 : schéma de principe du système de gestion interne de l'eau à membrane de Vanderborgh, cas de l'hydratation de l'hydrogène, d'après [9].

L'oxygène utilise le même type de membrane derrière laquelle circule un flux de gaz sec, pour se débarrasser de la même façon de son chargement en eau plusieurs fois pendant sa distribution sous l'électrode.

L'idée de combiner les deux régulateurs d'humidité (oxygène comme réserve d'eau pour l'hydrogène) n'est pas abordée.

Aucune performance n'est citée.

I:D:1.4.3. College Station : TAMU

L'équipe de la *Texas Agriculture & Mechanical University*, dirigée par S. Srinivasan a beaucoup utilisé le procédé d'imprégnation d'électrodes commerciales E-TEK mis au point par Raistrick [129] afin d'obtenir une électrode volumique [72, 155]. Après avoir amélioré, par différentes techniques de dépôt de platine supplémentaire, ces électrodes commerciales imprégnées [156], cette équipe s'est affirmée plus récemment dans le domaine des cœurs de pile à très faible chargement. Différentes méthodes de fabrication d'électrodes [157] (par roulage (*rolling*), pulvérisation (*spray*) [103] ou pulvérisation sous vide (*sputtering*)) ont permis de limiter les quantités de platine à moins de $0,1 \text{ mgPt/cm}^2$.

Des alliages ont été utilisés pour ramener le chargement à $0,03 \text{ mgPt/cm}^2$ sans perte notable de performances ($0,7 \text{ V}$ à $1,5 \text{ A/cm}^2$ sous 5 bar de H_2/O_2 à 95°C sur membrane Dow) [107]. Les membranes Asahi Aciplex sont aussi utilisées pour des essais d'électrodes déposées par pulvérisation sous vide et comparées à des E-TEK classiques ; ainsi les résultats suivants sont obtenus sur 5 cm^2 : $0,7 \text{ V}$ à $0,9 \text{ A/cm}^2$ et 1 A/cm^2 respectivement, dans les mêmes conditions que précédemment [104]. L'influence de la composition des électrodes en matériau hydrophobe (PTFE, FEP) est aussi très étudiée [87, 158].

Un autre sujet important touche à la limitation par la diffusion. Lorsque l'oxydant utilisé n'est plus de l'oxygène, mais de l'air par exemple, se pose le problème de la diffusion de l'oxygène dans l'azote. Une

étude a été menée en remplaçant l'oxygène par divers mélanges contenant des gaz neutres, tels que l'argon, l'hélium et l'azote en diverses proportions, pour essayer de modéliser ces phénomènes [53].

Cette étude établit en particulier que :

- la limitation par la diffusion contribue à la pente de la courbe dans sa partie "linéaire", c'est à dire que la résistance spécifique r calculée par ajustement des courbes expérimentales à l'équation $U = E_{th} - b \cdot \log(i/i_0) - r \cdot i$ est augmentée par ce phénomène de diffusion,
- une partie de cette limitation est expérimentalement attribuée à la diffusion de l'oxygène dans le mélange O_2/N_2 , puisqu'elle est bien moindre dans O_2/He (où le coefficient de diffusion de O_2 est bien supérieur).

D'une manière générale, les performances affichées récemment utilisent systématiquement des membranes avancées (Dow ou Asahi), ce qui rend difficile toute comparaison directe avec nos travaux.

Cette équipe travaille aussi sur la cellule, et en particulier sur la gestion de l'eau. Elle utilise une technologie classique de distribution de gaz à canaux sur 50 cm^2 , en utilisant des gaz hydratés au préalable [74].

De manière tout à fait indépendante, S. Srinivasan collabore aussi avec la société Globetech, qui vend un banc de test complet pour cœur de pile de cette surface, avec tous les systèmes d'hydratation et de contrôle, avec distribution des gaz à canaux.

I:D:1.4.4. Lynntech

Cette petite société, créée à College Station (Texas), par un ancien collaborateur de S. Srinivasan utilise une cellule de petite surface (5 cm^2) pour effectuer des tests de cœurs de pile à hautes performances, très chargés en platine supporté, ou non, sur carbone (1 à 10 mgPt/cm^2), dans le but d'applications spatiales [89]. L'équipe de Lynntech se fournit en électrodes chez Johnson & Matthey et les presse à chaud après la procédure d'imprégnation classique, sur membrane Nafion[®] 117, 115 et Dow. Les performances affichées sur la première membrane donnent environ $0,7 \text{ V}$ à $0,8 \text{ A/cm}^2$ sous $2/3$ bar de H_2/O_2 à 95°C et constituant, semble-t-il, les meilleures performances obtenues à ce jour sur cette membrane Nafion[®] 117. Le chargement est alors de 5 mgPt/cm^2 . La résistance spécifique obtenue par ajustement de la caractéristique à l'équation $U = E_0 - b \cdot \log(i) - r \cdot i$ est de $r = 0,208 \text{ } \cdot \text{cm}^2$.

Plus récemment, Cisar et al [159] ont montré la possibilité de faire fonctionner une pile bifonctionnelle PAC/électrolyseur d'eau sans hydratation interne, grâce à une diffusion d'eau directement dans le plan de la membrane. La nature de cette membrane n'est pas précisée et aucun détail sur les performances n'est fourni.

I:D:1.4.5. IFC

International Fuel Cells Corporation a publié récemment [5] un procédé très original de gestion de l'eau dans les empilements, qui se rapproche de ce travail par l'usage de solide poreux pour la distribution des gaz. La séparation entre les cœurs empilés est aussi assurée par un bloc poreux dans lequel une zone est en permanence remplie d'eau. Reiser [5] conserve cependant des canaux de distribution tracés sur ces plaques séparatrices poreuses. L'eau présente est utilisée pour hydrater l'hydrogène incident. Les performances annoncées en 1989 [62] ($0,7 \text{ V}$ à plus de 2 A/cm^2 sous $3,5$ bar de H_2/O_2 à 82°C) ne précisaient ni la membrane ni les quantités de platine utilisées.

I:D:1.4.6. BCS (Bryan TX) - H. P. Dhar

H.P. Dhar travaille sur les membranes reconstituées par dépôt entre deux électrodes en papier de carbone [160, 161]. Au lieu d'imprégner des électrodes et de les presser ensuite à chaud sur une membrane, il réalise des imprégnations bien plus importantes pour les presser ensuite l'une sur l'autre (les faces sur-imprégnées face à face). Il obtient ainsi des membranes très fines et intimement attachées aux électrodes. Cette technique lui permet de faire fonctionner des cellules, à canaux semble-t-il, sans hydratation externe des gaz incidents. Il a récemment annoncé [85] les remarquables performances suivantes sur 25 cm² à 50°C sous pression ambiante de H₂/O₂ à 0,7 V : 0,725 A/cm², sur une membrane reconstituée, à comparer à 0,36 A/cm² sur Nafion[®] 115, 0,47 A/cm² sur Nafion[®] 105 et 0,55 A/cm² sur Nafion[®] 112. Les chargements sont de 0,5 mgPt/cm² par électrode.

I:D:1.4.7. EPSI et Hamilton Standard

Ergenics Power System Inc. et United Technologies-Hamilton Standard travaillent toutes deux sur des systèmes de gestion de l'eau dits *passifs* [67].

EPSI a développé, sous contrat avec la NASA, une pile de 200 W, et toute une série de prototypes jusqu'à une puissance de 1 kW. Celle-ci utilise un système de gestion des gaz à poreux qui, comme dans notre système, sert aussi pour la pré-hydratation des gaz en entrée d'élément. Toutefois l'évacuation de l'eau est effectuée à l'aide d'un dispositif complexe de séparation eau - gaz à membrane micro-poreuse. On sait aussi qu'hydrogène et oxygène purs sont utilisés sous une pression de 2,5 bar. Peu de détails sont disponibles sur cette pile, que ce soit à propos des cœurs de pile utilisés ou des performances spécifiques obtenues.

Hamilton-Standard (General Electric avant 1985) est une société historiquement importante pour avoir fabriqué les premières piles EPS (1 kW) embarquées dans les capsules Gemini de la NASA dans les années soixante. Elle a présenté une pile de surface 724 cm² à gestion de l'eau *passive*. Sans que soit précisées les quantités de platine utilisées, mais sur membrane Nafion[®] 117, ils obtiennent 0,7 V à 0,6 A/cm² sous 7 bar de H₂/O₂ à 85°C. Là encore, la littérature semble peu abondante ou difficile à obtenir.

I:D:1.5. Autres

En dehors des grands pays industrialisés cités précédemment, quelques équipes se distinguent par des travaux intéressants.

I:D:1.5.1. Madras

Citons d'abord les études de Parthasarathy qui, après avoir mené des recherches avec Srinivasan [123, 162] sur la cinétique et la fabrication des électrodes de pile, s'est installé à Madras (Inde). Il y a mis au point des électrodes de 5 cm² à très faible chargement (0,1 mgPt/cm²). Celles-ci donnaient des performances supérieures aux électrodes E-TEK plus chargées, sur Nafion[®] 117 (respectivement 0,48 et 0,54 A/cm² à 0,7 V sous 4,5/4,5 bar de H₂/O₂ à 90°C) [105]. Les travaux de ce laboratoire se sont orientés sur la réalisation de piles de 100 à 400 cm², d'abord branchées en parallèle, puis montées en empilement. Les performances citées très récemment [105] sont de 0,63 V à 0,34 A/cm² à 75°C sous 3/3 bar de H₂/air sur une surface de 240 cm² empilée 30 fois. Ceci leur permet de disposer d'un

empilement de 1,5 kW. Les électrodes sont faiblement chargées ($< 0,25 \text{ mgPt/cm}^2$) et montées sur du Nafion[®] 117. Ces remarquables résultats sont associés à une étude poussée du coût de fabrication qui donne la répartition de ses différentes composantes, illustrée sur la figure I-17.

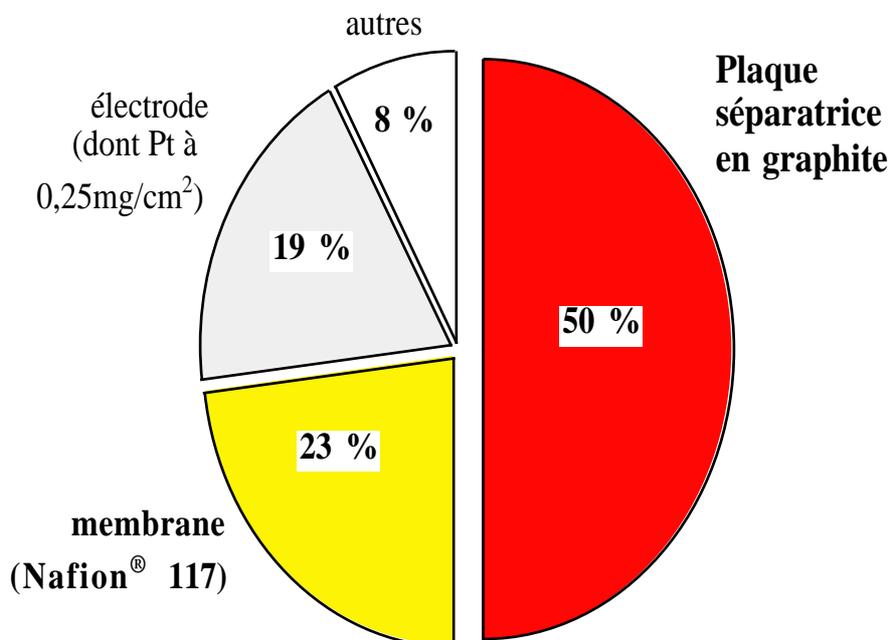


Figure I-17 : évaluation des différentes composantes du coût de fabrication d'un empilement de pile à combustible EPS.

I:D:1.5.2. Brésil

Paganin et al, à São Carlo, ont travaillé sur la fabrication d'électrodes à très faible chargement ($0,1$ à $0,4 \text{ mgPt/cm}^2$). Ils ont optimisé leurs électrodes en fonction du taux de chargement en Nafion[®] dans la couche active, du taux de chargement en PTFE dans la couche de diffusion, et du type de catalyseur utilisé (différents types de platine sur carbone). À pression atmosphérique de H_2/O_2 et 80°C , mais sans préciser la surface, ils obtiennent des résultats remarquables sur des membranes Nafion[®] 117, 115 et 112 : à une tension de $0,7 \text{ V}$, l'intensité varie de $0,4$ à $0,7 \text{ A/cm}^2$.

I:D:2. MODÈLES

Pour rester dans le cadre assigné à ce travail, nous ne ferons qu'une présentation succincte de la littérature à ce sujet. Son importance est toutefois telle que la modélisation fait l'objet d'une thèse au CEA/LASP. Le doctorant, Luc Gerbaux, m'a fait profiter d'un rapport préliminaire pour la rédaction de ce chapitre.

Ces modèles théoriques sont le plus souvent élaborés outre-Atlantique, par des équipes que nous avons déjà citées au plan expérimental. Ils traitent tous de systèmes de distribution des gaz et d'évacuation de l'eau dans des canaux.

Ils se divisent en deux types pour lesquels nous citerons dans chaque cas quelques exemples choisis pour leur pertinence, sans être bien sûr exhaustif sur le sujet.

La modélisation des transferts dans les milieux (gaz, eau et courants ionique ou électronique) partent d'une approche physique du phénomène, et fournissent théoriquement un calcul prédictif des performances et des défauts de la pile en fonction des conditions physiques d'utilisation (pression, température, hydratation des gaz, etc.).

La modélisation de la courbe caractéristique de pile ($U = f(i)$) constitue le second axe de recherche. D'une approche plus empirique et plus simple, elle est en général plus basée sur l'électrochimie.

I:D:2.1. La modélisation des milieux

Elle peut être effectuée sur la cellule dans son ensemble, en simplifiant le plus souvent les phénomènes se déroulant sur le site du triple contact (zone active de l'électrode). D'autres auteurs se concentrent sur l'électrode (zone de diffusion et zone active), en considérant que les problèmes de répartition des gaz et d'hydratation sont déjà résolus.

I:D:2.1.1. Sur l'ensemble de la pile

Relativement complexe à mettre en œuvre, ce type de modèle privilégie une direction géométrique donnée : celle de la traversée de la membrane.

I:D:2.1.1.1. Le modèle de Springer et al

Il est développé au LANL avec Zawodzinski et al [10, 82, 83, 152, 163]. La température et la densité de courant sont supposées uniformes et fixées (modèle monodimensionnel isotherme).

La pile est regardée par la tranche, en considérant l'évolution des paramètres selon la cote x . Cinq régions partagent cette tranche selon le schéma de la figure I-18.

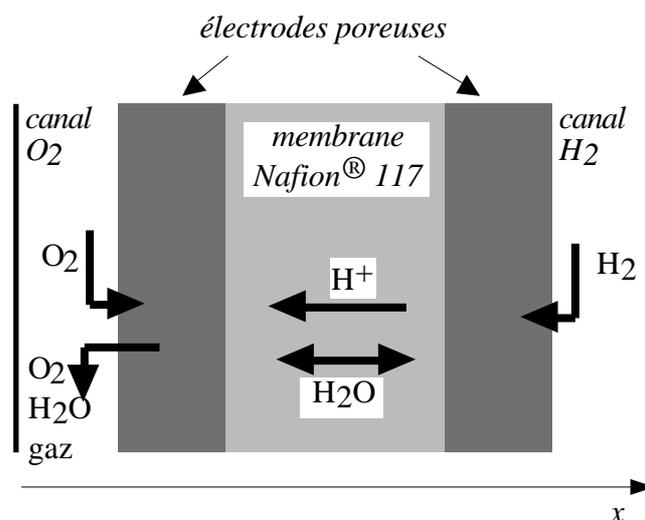


Figure I-18 : diagramme schématisé du modèle de PAC EPS de Springer, d'après [10].

Des hypothèses simplificatrices sont faites, les plus marquantes étant les suivantes :

- seuls des gaz circulent dans l'électrode poreuse, l'eau s'y trouve sous forme vapeur,
- la zone du canal est supposée uniforme en composition gazeuse,

- la zone active est réduite à une interface d'épaisseur nulle entre les zones "électrode poreuse" et "membrane"
- la présence d'eau liquide (dans le canal ou l'électrode) n'est pas prise en compte.

Ce modèle calcule la consommation et la production des gaz, connaissant l'intensité, en traitant le transport de l'eau à travers la membrane (électroosmose et rétro-diffusion) et en tenant compte de la résistance de cette membrane.

Cet outil ne paraît adapté qu'à des cellules de petites tailles.

I:D:2.1.1.2. Le modèle de Nguyen et al

Au LANL, le modèle précédent a été étendu par Nguyen et Vanderborg [164, 165] à une cellule plus grande, en décrivant l'évolution de la composition gazeuse dans le canal. Il découpe la pile selon l'axe x en 9 régions, selon le même procédé, mais en introduisant la deuxième dimension le long du canal (axe y), en découpant la pile en une série de piles élémentaires. La température et la densité de courant sont variables selon y. On parle de modèle pseudo-bidimensionnel [166], car les variations de la composition gazeuse et de la température ne sont traitées que dans le canal.

La prise en compte de l'eau liquide constitue une amélioration importante. Un bilan énergétique de transport effectué sur chaque tronçon du canal et un bilan énergétique sur l'ensemble du cœur de pile permettent de résoudre le problème par itérations successives.

I:D:2.1.1.3. Le modèle de General Motors

Bernardi et Verbrugge [70, 167-169] ont développé un modèle monodimensionnel isotherme. Il traite l'eau liquide dans l'électrode poreuse, en la faisant circuler dans un réseau de pores (recouverts de PTFE) différent de celui du gaz (supposé par ailleurs saturé en eau). Une zone active est introduite, différente de la zone de diffusion dans l'électrode poreuse. Toutefois, ce modèle semble assez complexe, à cause de son traitement des milieux poreux selon le modèle macro-homogène; (c'est à dire supposant une répartition homogène en volume des constituants à l'échelle macroscopique). Il paraît de plus peu adaptable à des piles différentes.

I:D:2.1.2. Sur le cœur de pile

Citons par exemple les travaux de la SORAPEC. Besse, Tounsi et Naimi ont concentré leurs efforts sur la modélisation de la zone active, pour y réduire le chargement en platine [75]. L'électrode poreuse est vue comme une série de pores cylindriques, perpendiculaires à la membrane, et enduits de Nafion[®], comme l'illustre la figure I-19.

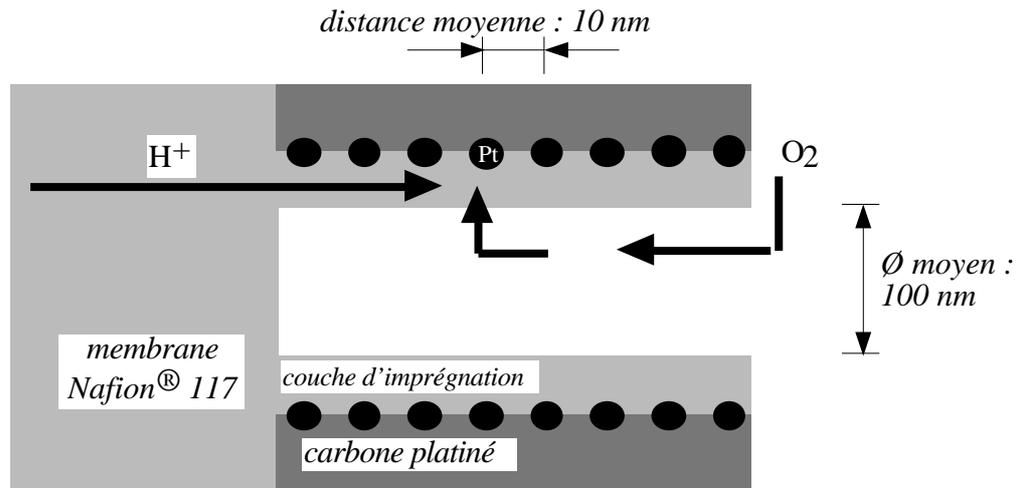


Figure I-19 : schéma du modèle de pore de la SORAPEC (avec un ordre de grandeur des cotes).

Le système est ensuite traité comme un circuit équivalent de résistances électriques, chaque maille du circuit correspondant à une particule de platine. Les facteurs de fonctionnement sont analysés comme des résistances (à l'avancée des protons, à la diffusion des gaz, à l'adsorption des gaz sur les particules de platine, etc.).

À l'échelle microscopique, ce modèle suppose une épaisseur et une répartition constantes de la couche d'imprégnation dans l'électrode.

À l'échelle macroscopique, ce modèle suppose toujours une répartition homogène de l'hydratation, de la température et de l'activité électrochimique sur toute la surface de pile.

I:D:2.2. La modélisation des courbes caractéristiques

Nous citerons comme exemple les travaux effectués à TAMU par Srinivasan et Mosdale [53, 74, 102, 157, 158, 170] et ceux de Amphlett et al au Royal Military College à Kingston (Ontario, Canada) [146, 147].

I:D:2.2.1. Une équation simple

Srinivasan et al (mais aussi de nombreux autres auteurs [89, 125, 171-173]) retiennent d'abord une expression de la tension obtenue en combinant les lois d'Ohm et de Tafel :

$$(I-1) \quad U = E_0 - b \cdot \log(i) - r \cdot i$$

avec $E_0 = E_{th} + b \cdot \log(i_0)$

soit :

$$(I-2) \quad U = E_{th} - b \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right) - r \cdot i$$

Cette expression du potentiel fait abstraction de la surtension d'activation anodique (quelques mV), négligée devant la surtension d'activation cathodique (quelques dixièmes de V). Cette première équation

rend bien compte de la courbe, surtout pour les faibles densités de courant, comme l'illustre la figure I-20.

Remarque :

Il semble plus correct d'écrire cette dernière équation sous la forme suivante :

$$(I-2b) \quad U = E_{th} - b \cdot \log(i/i_0) - r \cdot (i - i_0)$$

On a alors la tension de pile égale au potentiel thermodynamique lorsque $i = i_0$. Cependant, la densité apparente de courant d'échange est le plus souvent négligée dans le terme ohmique $r \cdot i$, étant donnée sa très faible valeur ($i_0 = 10^{-8}$ à 10^{-5} A/cm² suivant le type d'électrode).

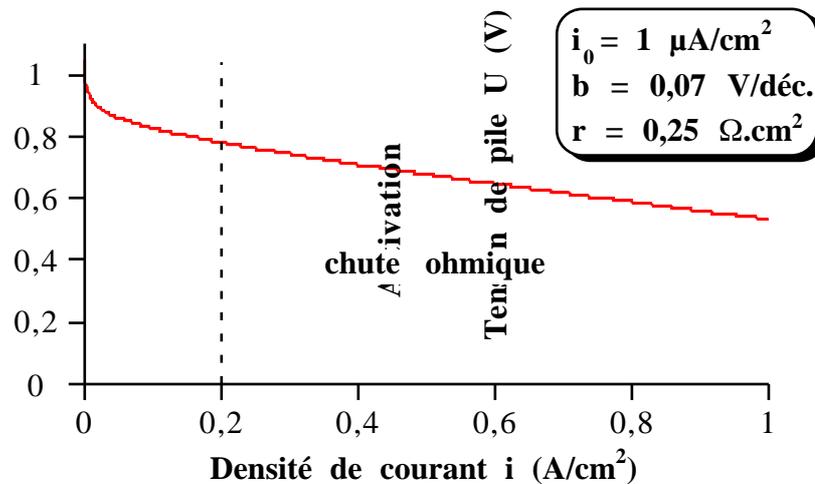


Figure I-20 : caractéristique courant-tension théorique selon l'équation (I-2) avec les trois paramètres appliqués.

La partie dite linéaire, attribuée à la chute ohmique, est rendue par le terme " $- r \cdot i$ ", et l'activation (considérée ici uniquement cathodique) est reflétée par le terme logarithmique, la valeur de b (pente de Tafel de la réduction de l'oxygène) étant de l'ordre de 0,07 V/déc. Son calcul peut être effectué grâce à l'expression suivante [174, 175] :

$$(I-2b) \quad b = \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{\alpha \cdot nF}$$

avec :

R : 8,314J/mol/K, constante des gaz parfaits,

T : température (K),

α : facteur de symétrie (ici proche de 0,5),

$n = 2$: nombre d'électrons échangés,

$F = 96500 \text{ C}$: constante de Faraday.

Les densités de courant utilisées ici, comme pour tout ce travail, sont rapportées à l'aire géométrique de l'électrode. Le courant d'échange apparent i_0 est donc variable selon la surface de catalyseur déployée dans l'électrode, qui est réellement active (accessible à l'oxygène et au proton). Le rapport de cette surface active sur la surface géométrique est couramment dénommé *facteur de rugosité*.

Le travail de modélisation permet de donner une expression de la constante i_0 en fonction des paramètres physiques de l'expérience tels que la température, les pressions et les compositions des gaz incidents.

Ici encore, la densité de courant et la température sont supposées uniformes sur l'ensemble de la surface de pile. Ce modèle convient pour déterminer l'influence des paramètres d'utilisation d'un dispositif donné, sur les constantes de l'équation (I-2).

I:D:2.2.2. La surtension d'activation

Amphlett et al établissent par une approche physique une expression complexe de la surtension d'activation [146], qui est ensuite réduite à l'équation suivante paramétrée empiriquement [147] :

$$(I-3) \quad |i_{act}| = i_0 \left[1 + \alpha_2 \cdot T + \alpha_3 \cdot T \cdot \ln(c_{O_2}^*) + \alpha_4 \cdot T \cdot \ln(i) \right]$$

où $c_{O_2}^*$ est la concentration effective de l'oxygène, et les α_i des paramètres fixés par l'expérience. On a, en quelque sorte, remplacé le terme d'activation " $-b \cdot \log(i/i_0)$ " dans l'équation (I-2) par cette expression plus complète. On obtient donc la formule suivante :

$$(I-4) \quad U = E_{th} + \alpha_1 + \alpha_2 \cdot T + \alpha_3 \cdot T \cdot \ln(c_{O_2}^*) + \alpha_4 \cdot T \cdot \ln(i) - r \cdot i$$

Les valeurs des α_i obtenues sont les suivantes :

$$\alpha_1 = -0,95 \pm 0,06 \text{ V}$$

$$\alpha_2 = +3,11 \pm 0,20 \cdot 10^{-3} \text{ V/K}$$

$$\alpha_3 = -1,87 \pm 0,09 \cdot 10^{-4} \text{ V/K/déc.}$$

$$\alpha_4 = +7,40 \pm 0,70 \cdot 10^{-5} \text{ V/K/déc.}$$

On voit que ce modèle diffère notablement du précédent, permettant ainsi une approche plus fine des phénomènes liés à l'activation.

I:D:2.2.3. La limitation par la diffusion

Les deux cas précédents ne rendent pas compte de la décroissance importante de la courbe, observée à forte densité de courant, et attribuée à une limitation par la diffusion des réactifs dans l'électrode.

I:D:2.2.3.1. Une approche physique

Le problème consiste à estimer la responsabilité des différents obstacles qui entravent le chemin d'accès des gaz, quand ceux-ci doivent arriver sur le site catalytique avec un flux important. Quel est le facteur limitant ? Il faut choisir une ou plusieurs étapes dans la liste suivante :

- 1°) la diffusion des protons dans la membrane et surtout dans la couche de Nafion[®] recouvrant le catalyseur (gênée par un éventuel surplus ou manque d'eau),
- 2°) la réaction électrochimique elle-même (cinétique électrochimique limitante),
- 3°) la perméation du gaz à travers la couche de Nafion[®] recouvrant le catalyseur (gênée par un éventuel surplus ou manque d'eau),
- 4°) la perméation du gaz à travers la couche de diffusion de l'électrode (tissu de carbone contenant du PTFE, par exemple),
- 5°) la décroissance de la pression partielle de gaz le long du canal, à cause de sa consommation, pour les systèmes n'utilisant pas des gaz purs (hydrogène issu de réformage, ou oxygène de l'air).

Dans ce dernier cas, l'influence de la diffusion de l'oxygène dans son mélange avec le gaz neutre a été démontrée et explicitée par Rho et al [53].

La loi de Fick appliquée à la seule couche catalytique des électrodes de PAC EPS (étape 3), a permis à R. Mosdale et al [74, 102, 157, 158] d'avancer un modèle rendant bien compte de cette limitation par la diffusion en gaz pur (appliqué ici à l'oxygène de la cathode).

L'hypothèse la plus marquante suppose cette couche de Nafion® parfaitement hydratée. Ce modèle permet d'obtenir des ajustements précis des courbes expérimentales. Il a le mérite de prouver qu'il est possible de se contenter de l'étape n°3 pour modéliser l'influence de la limitation par la diffusion sur les courbes courant-tension de PAC EPS, à condition de supposer cette couche parfaitement hydratée.

I:D:2.2.3.2. Une approche empirique

Lors d'une publication récente [157], S. Srinivasan et C. Chamberlin, de Humbolt State University, ont remarqué que l'augmentation de la pente de la courbe courant-tension dans les fortes densités de courant est bien décrite par une fonction exponentielle ; C'est à dire qu'en retirant des données expérimentales, des valeurs de tensions calculées en utilisant l'équation (I-2), on obtient une courbe exponentielle du type $U_{\text{corrigé}} = -m \cdot \exp(n \cdot i)$.

On peut donc très bien ajuster une courbe courant-tension expérimentale de PAC EPS sur l'équation suivante :

$$(I-5) \quad U = E_{\text{th}} - r \cdot i - b \cdot \log(i/i_0) - m \cdot \exp(n \cdot i)$$

Cette équation est représentée par la courbe de la figure I-21.

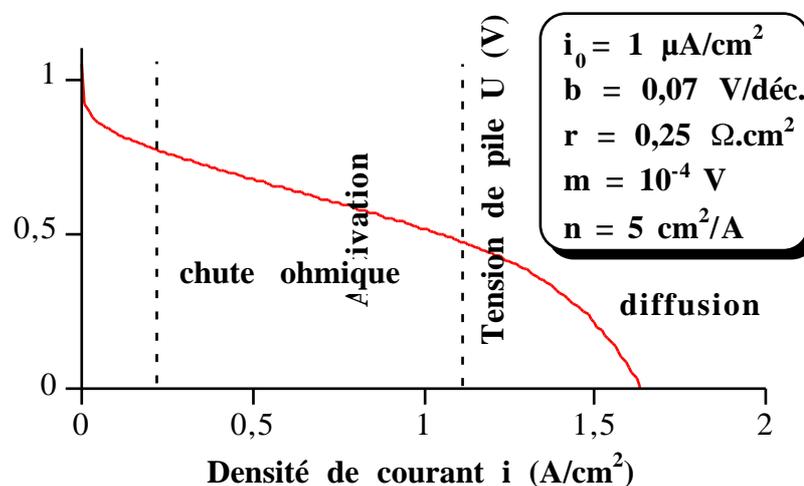


Figure I-21 : courbe courant-tension théorique, obtenue selon l'équation (I-5), avec les cinq paramètres appliqués.

Intuitivement, on peut penser que le dernier terme de l'équation (I-5), " $-m \cdot \exp(ni)$ ", rend compte de la diffusion. Malheureusement, il n'est pas établi que les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues aient un sens physique ou électrochimique. Aucune interprétation n'est donnée pour les paramètres m et n . Ce dernier terme surestime peut-être l'influence de la diffusion. Ainsi, les valeurs obtenues ici pour i_0 , b et r sont légèrement modifiées par rapport à celles obtenues en ajustant l'équation (I-2) sur les deux premières parties de la courbe, comme cela se pratique usuellement [89].

Il reste que les ajustements effectués sur les courbes expérimentales sont excellents.

I:E: REVUE DES PERFORMANCES COMPARABLES AU PRÉSENT TRAVAIL

I:E:1. DES CONDITIONS SIMILAIRES

Pour ce travail, nous avons décidé de conserver un cœur de pile “standard” utilisant des électrodes (E-TEK), membrane (Nafion[®] 117, puis 112) et chargement de platine fixé (0,35 mgPt/cm²) constituant une référence bien étudiée. Pour pouvoir établir une comparaison entre les différents modèles de cellule testés ici, il est nécessaire de conserver le même potentiel intrinsèque de performances tout au long de l'étude.

Afin de comparer celles-ci avec les résultats publiés dans la littérature, quelques exemples sont donnés dans cette partie. Ils reproduisent des conditions expérimentales au moins aussi favorables que les nôtres, mais dans des cellules différentes, bien sûr. En particulier, nous avons essayé de retrouver des tests de cœurs de pile utilisant :

- les mêmes **membranes**,

Comme nous l'avons noté précédemment, la membrane constitue la plus grande partie des chutes ohmiques de la pile. Changer de membrane modifie considérablement les performances.

- des électrodes possédant un chargement de **platine** supérieur ou égal à 0,35 mgPt/cm²,

Beaucoup d'équipes de recherche (Ballard [149], Siemens [54], etc.) qui se concentrent sur l'optimisation de la cellule utilisent des cœurs de pile très fortement chargés (4 mgPt/cm² ou plus par électrode), ce qui fausse un peu la comparaison. D'autres travaillent à améliorer les électrodes, en modifiant légèrement des produits E-TEK, ou en fabricant leurs propres électrodes. Ils seront ainsi de toutes façons favorisés, face à notre protocole classique (Cf. III:1.1. *Le cœur de pile standard*).

- un fonctionnement en **H₂/O₂** purs (un fonctionnement en air donne des performances moins élevées qu'avec O₂).

- des conditions de **pression** et de **température** voisines des nôtres (4/6 bar de H₂/O₂ à 80 et 100°C).

L'influence de la pression et de la température a été démontrée par Mosdale [176], Ticianelli et al [155], Paganin et al [177], Ledjeff et al [121] ou Dhar [125] par exemple.

- une **surface** comparable à notre standard,

En effet, on constate d'une manière générale que le passage à une plus grande surface implique des pertes de performances (Ledjeff et al [121], Parthasarathy et al [43]). Celles-ci sont sans doute dues à la plus grande perte de charge observée le long d'un canal, qui est proportionnelle à la longueur, laquelle est proportionnelle à la surface active. Elle peut atteindre par exemple 0,4 bar dans la cellule 250 cm² du LASP [56], sous un débit de 100 ln/h environ à 70°C. Ceci n'est plus négligeable face à la pression de 4 bar qui alimente la pile.

I:E:2. DES DIFFÉRENCES

Bien entendu, ces conditions similaires font abstraction des particularités de notre cellule. Ainsi, on ne regarde pas l'hydratation des gaz et leurs débits. Nous avons ainsi choisi de comparer nos résultats à des cellules utilisant en général un système de distribution des gaz à canaux, avec les contraintes définies par leurs utilisateurs pour optimiser ces dispositifs (hydratation externe, recirculation d'hydrogène, etc.).

I:E:3. PERFORMANCES PURES

I:E:3.1. Sur membrane Nafion® 117

Comme nous l'avons déjà noté, des travaux sur 100 cm² sont menés par Moore et al [73] à Loughborough, en Angleterre. Ils utilisent des cœurs de pile différents, nettement plus chargés (2 x 2 mgPt/cm²), mais ils se rapprochent beaucoup, par d'autres concepts, de notre étude. Une pile à géométrie circulaire, une hydratation intégrée à l'aide d'une membrane et une surface active identique en font sans doute le meilleur point de comparaison dont nous pouvons disposer.

En France, la SORAPEC présente des résultats obtenus sur une cellule de fabrication américaine (Globotech) pour tester des cœurs de pile "Génération 4" de 50 cm² très proches des nôtres. Ces résultats sont intéressants, car des cœurs de pile de ce type ont été testés sur notre dernière cellule. On peut donc comparer directement l'efficacité des cellules.

Murphy et al, de la société Lynntech, publient des performances qui semblent les meilleures obtenues à ce jour sur membrane Nafion® 117 en H₂/O₂, mais avec de très forts chargements de platine (5 mgPt/cm²) et une faible surface de 5 cm² [89]. D'autres équipes américaines déjà citées ont aussi publié dans le passé des résultats avec le Nafion® 117 qu'elles n'utilisent plus actuellement.

Le tableau ci-dessous résume les performances obtenues, dans des conditions correspondant à nos critères, par quelques-unes de ces équipes ; en dessous figurent celles obtenues avec notre dernière cellule :

Tableau I-2 : comparaison de performances entre notre dispositif et des systèmes comparables utilisant la membrane Nafion® 117.

Équipe	Surface (cm ²)	chargements Pt (an/cath)	Pressions H ₂ /O ₂ (bar)	Temp. (°C)	dens. de courant (A/cm ²) à 0,7 V
Loughborough [73]	100	2 / 2	4 / 6	80	0,50
	“	“		95	0,59
SORAPEC [75]	50	0,2 / 0,35	4 / 6	80	0,59
Lynntech [89]	5	5 / 5	2 / 3	95	0,80
Siemens [54]	1180	4 / 4 ?	2,1 / 2,3	80	0,63
LANL (Gottesfeld) [95]	5 ?	0,45 / 0,35	3 / 5	80	0,53
TAMU (Srinivasan) [86]	5	0,45 / 0,45	4 / 5	95	0,62
ce travail	100	0,35 / 0,35	4 / 6	80	0,60
“	100	“	“	100	0,70

I:E:3.2. Sur membrane Nafion® 112

Une série d'expériences a été effectuée sur une pile utilisant cette membrane de 50 µm. Elle peut se comparer aux quelques résultats publiés dans cette épaisseur (soit fournie directement par Du Pont, soit reconstituée par dépôt d'une solution). Ceux-ci sont résumés dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : comparaison de performances entre notre dispositif et des systèmes comparables utilisant la membrane Nafion® 112. (*) membrane de 50 µm reconstituée par dépôt.

Équipe	Surface (cm ²)	chargements Pt (an/cath)	Pressions H ₂ /O ₂ (bar)	Temp. (°C)	dens. de courant (A/cm ²) à 0,75 V
SORAPEC [75]	50	0,2 / 0,35	4 / 6	80	0,50
Watanabe [8] (*)	3	0,7/ 0,7	3 / 5	80	0,75
Takenaka [93] (*)	10	4 / 4	6 / 6	95	0,75
TAMU (Srinivasan) [86]	5	0,45 / 0,45	4,5 / 4,5	95	0,70
ce travail	100	0,35 / 0,35	4 / 6	80	0,77
“	100	“	“	100	0,82

I:E:4. PERFORMANCES DES SYSTÈMES À HYDRATATION INTERNE

Les publications sur les travaux développant des dispositifs à hydratation interne, ou sans hydratation, sont rares. Il est ainsi difficile de retrouver les conditions opératoires que nous avons retenues ici. Citons toutefois les exemples suivants (tableau I-4) :

Tableau I-4 : comparaison de performances entre notre dispositif et des systèmes comparables sans hydratation externe, la première colonne donne la surface et l'épaisseur de la membrane utilisée. (*) membranes incluant des microcristallites de Pt et TiO₂.

Équipe	Surface/épaisseur (cm ² /µm)	chargements Pt (an/cath)	Pressions H ₂ /O ₂ (bar)	Temp. (°C)	dens. de courant (A/cm ²) à 0,7 V
BCS [85]	25 / 175	0,5 / 0,5	1 / 1	50	0,47
“	25 / 50	0,5 / 0,5	1 / 1	50	0,55
Hamilton St. [67]	724 / 175	?	7 / 7	85	0,60
Watanabe [8]	10 / 50 (*)	0,7/ 0,7	3 / 5	80	0,47
ce travail	100 / 175	0,35 / 0,35	4 / 6	80	0,60
“	100 / 175	“	“	100	0,70

I:F: CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les perspectives d'avenir sur ces différentes solutions de PAC EPS s'inscrivent dans trois directions.

La **répartition des gaz** doit être améliorée pour permettre un fonctionnement optimal sur toute la surface. Une piste intéressante se présente avec l'utilisation d'un poreux répartiteur de gaz, qui ne semble cependant pas avoir été citée dans la littérature pour de grandes surfaces. Certains auteurs [73, 153] ont étudié récemment une forme de répartition centrale (électrode circulaire) pour limiter les coûts de production et améliorer l'homogénéité.

De nombreux auteurs, tels que M. Watanabe [8, 79], Gottesfeld et al [153], Reiser [5, 62] et Dhar [85] pour ne citer qu'eux, soulignent qu'un gros effort doit être fourni pour simplifier et améliorer la **gestion de l'eau**. Il faut débarrasser la pile des systèmes d'hydratation des gaz annexes pressurisés et thermostatés, qui nuisent à la fiabilité, au coût, à l'entretien et à la performance du système. Les systèmes à hydratation interne offrent une solution commode qui reste toutefois à optimiser. Certains en font le "problème crucial de la pile à combustible".

L'autre grand problème touchant la mise au point des PAC EPS en vue de la production en série concerne les **matériaux utilisés**. Ceux constituant le cœur de pile sortent du cadre de ce travail.

Toutefois, on peut estimer qu'en ce qui concerne la membrane électrolyte, il ne semble pas encore apparaître pour les prochaines années d'alternative réelle aux polymères perfluorés sulfonés tels que le Nafion[®] ou les électrolytes Dow et Asahi. Ceux-ci sont tous des polymères perfluorés de structure chimique voisine, et encore trop onéreux. De même, les tous derniers résultats des électrodes à très faible chargement de platine, en particulier dans notre laboratoire (moins de 0,13 mgPt/cm² en tout [106]), laissent penser que les problèmes économiques liés au catalyseur et à l'électrode sont en bonne voie de résolution, même si ces techniques demandent une adaptation à la production de série.

Les différents matériaux de cellule (collecteurs de courant externe, plaque de confinement des gaz et, éventuellement, poreux de répartition) testés dans la littérature ne sont pas tous viables du point de vue économique. Les collecteurs externes de courant sont en cuivre. Le choix du matériau des collecteurs de courant interne, ou *plaque séparatrice*, qui sert aussi au confinement des gaz, est bien plus délicat. En effet c'est lui qui déterminera (avec la forme usinée) la plus grande partie du coût de la pile [43, 73]. Les métaux précieux ou peu courants (niobium, titane, ou des matériaux plaqués or...) ne peuvent être envisagés pour une application de production en masse, telle que le véhicule électrique. Les seules possibilités semblent être l'acier inoxydable dans certaines conditions [73, 144], l'aluminium protégé, les mélanges de polymères conducteurs et de graphite ou, plus classiquement une nuance de graphite non poreux, matériau très utilisé actuellement pour la construction de prototypes.

II: APPROCHE THÉORIQUE EN VUE
D'OPTIMISER LES PERFORMANCES DE
CELLULE

II:A: INTRODUCTION

Quels sont les phénomènes responsables des pertes d'énergie électrique dans une pile à combustible ?

Comme cela a été constaté précédemment, les PAC ont une caractéristique électrique non linéaire. Les raisons physiques et électrochimiques de cette décroissance de la tension quand augmente le courant sont diverses. Elles impliquent une chute des performances et un dégagement de chaleur dommageable à une application embarquée ou stationnaire de production d'énergie électrique. Bien entendu, un des objectifs de ce travail est d'identifier ces raisons pour essayer de diminuer leurs effets. Ainsi pourront être obtenues des performances plus élevées.

Pour pouvoir concrétiser ces pertes en termes de rendements, nous commencerons par expliciter les différents types de rendements thermodynamique, électrique et pratique. Cela nous permettra de savoir lequel utiliser pour comparer une PAC à un moteur thermique. Ensuite nous pourrons déterminer les différentes causes de perte, et surtout l'influence de la cellule sur ces pertes. Seront ensuite rapidement abordées les pertes pratiques dues à une application, telles que celles dues aux structures de maintien.

La gestion de l'eau étant très importante pour minimiser les pertes, nous consacrerons ensuite quelques pages à décrire ce qui se passe à ce propos dans notre système. L'utilisation d'un solide poreux pour la répartition des gaz a des conséquences sur le fonctionnement. La présence d'eau liquide dans les chambres anodique et cathodique implique en particulier un effet paradoxal de la température. Le choix des débits de gaz sera abordé par l'introduction de la notion d'emport-vapeur. L'influence de la présence du solide poreux sur les pertes de charge sera évaluée. Elles seront estimées et comparées à des valeurs constatées sur des distributions plus classiques à canaux.

II:B: LES RENDEMENTS

II:B:1. RENDEMENT THERMODYNAMIQUE

Dans la réaction de synthèse de l'eau liquide ($H_{2,g} + \frac{1}{2} O_{2,g} \rightarrow H_2O_l$), la variation d'entropie est négative. La seconde loi de la thermodynamique implique qu'à l'enthalpie dégagée par la réaction ($H < 0$), il soit nécessaire de retrancher l'enthalpie absorbée par le produit pour abaisser son entropie ($T \cdot S < 0$). On ne peut espérer recueillir du système que l'énergie de Gibbs, qui s'écrit donc :

$$(II-1) \quad G = H - T \cdot S$$

($G < 0$ en prenant la pile comme système qui dégage donc de l'énergie)

Si on ignore les problèmes cinétiques et les pertes dans le reste du système (chutes ohmiques, etc.), on peut donc définir ainsi un *rendement thermodynamique*, ou *rendement de Carnot* :

$$(II-2) \quad \varepsilon_{th} = \frac{G}{H}$$

Par ailleurs, on peut définir le potentiel thermodynamique de pile par :

$$(II-3) \quad E_{th} = - \frac{G}{nF}$$

avec :

- n : nombre d'électrons échangés par mole d'eau produite (ici 2),

- F : constante de Faraday (96500 C).

Il est donc courant d'écrire ce rendement thermodynamique sous la forme suivante :

$$(II-4) \quad \varepsilon_{th} = - \frac{nFE_{th}}{H}$$

À température ambiante (25°C) et sous 1 atmosphère de gaz [178],

$G^\circ = -237$ kJ/mol (c'est à dire que $E_{th} = 1,23$ V),

$S^\circ = -0,164$ kJ/mol/K,

soit $H^\circ = -285$ kJ/mol,

on a alors les conditions standard thermodynamique, qui s'écrivent : $\varepsilon_{th}^\circ = - \frac{nFE_{th}^\circ}{H}$

ce qui donne un rendement thermodynamique standard $\varepsilon_{th}^\circ = 83\%$.

II:B:1.1. Influence de la température sur le rendement thermodynamique

La variation de G en fonction de la température s'obtient à partir de la relation suivante, qui découle du deuxième principe de la thermodynamique :

$$(II-5) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - S$$

En considérant constantes les capacités calorifiques C_p , on peut écrire :

$$S = S^\circ + C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right)$$

On obtient alors, à pression constante :

$$G = G^\circ - S^\circ(T - T^\circ) - C_p \cdot T \cdot \ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right) - (T - T^\circ)$$

En assimilant les activités des gaz aux pressions, on a donc :

$$(II-6) \quad G = G^\circ - S^\circ(T - T^\circ) - C_p \cdot T \cdot \ln\left(\frac{T}{T^\circ}\right) - (T - T^\circ) - RT \ln(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}})$$

Étant donné que $H = G + T \cdot S$, on obtient la variation de η_{th} avec :

- $C_p = 32,1 \text{ J/mol/K}$, pris constant sur l'intervalle 20 - 100°C,
- T° , température de référence : 25°C (soit 298,15 K).

On calcule par exemple que $\eta_{th} = 80\%$ à 100°C sous 4/6 bar de H_2/O_2 . La variation en pression étant très faible entre 1 et 6 bar, on peut ainsi représenter la variation en température (figure II-1). Étant donné la faible valeur de C_p , cette variation est quasiment linéaire.

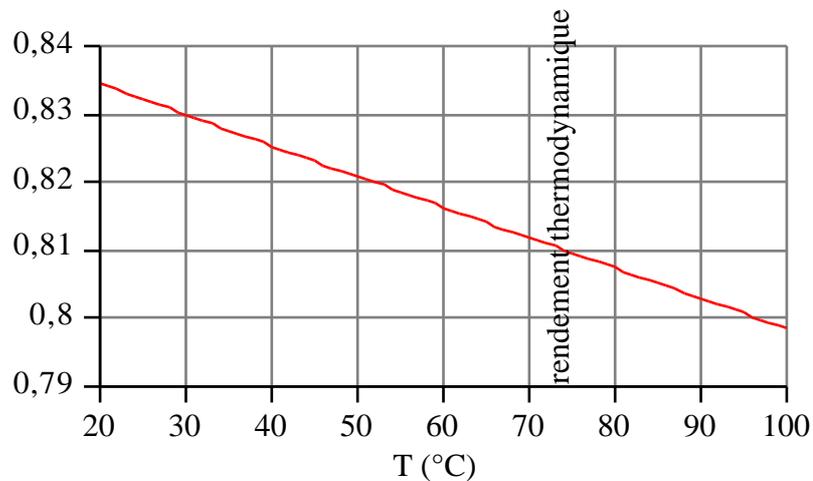


Figure II-1 : variation du rendement thermodynamique en fonction de la température sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène.

II:B:2. LES PERTES DANS LE CŒUR : RENDEMENT ÉLECTRIQUE

Malheureusement, toute l'énergie libre ne peut être convertie en énergie électrique pour des raisons cinétiques et thermiques. Comme nous l'avons vu précédemment, la tension de pile décroît en fonction de la densité de courant. On parle alors de rendement électrique pour exprimer ces pertes :

$$(II-7) \quad \varepsilon_v = \frac{\text{énergie électrique utilisable}}{\text{énergie totale disponible}} = \frac{W_e}{W_t}$$

II:B:2.1. Le choix de W_t : PCS et PCI

Un problème se pose pour choisir le terme W_t , référence de ce rendement. En effet, les mécaniciens utilisent, pour les moteurs thermiques, la valeur de H précédemment définie, car ils convertissent l'énergie thermique en énergie mécanique. On parle alors de Pouvoir Calorifique.

Dans le cas des piles à combustible, les américains ont pris l'habitude, pour des raisons de comparaison avec d'autres technologies, d'utiliser les notions de Pouvoir Calorifique Supérieur - PCS (*higher heating value, HHV*) et Pouvoir Calorifique Inférieur - PCI (*lower heating value, LHV*) [179].

Le PCS est défini comme l'enthalpie H dégagée par la réaction de combustion quand elle aboutit à un liquide (valeur de H choisie au § précédent), et le PCI quand le produit est gazeux. La différence entre PCI et PCS est égale à la chaleur de vaporisation de l'eau. Si l'on suppose de l'eau produite à l'état liquide, le choix de W_t doit donc être fait entre G et PCS qui diffèrent de 20% environ comme l'a montré le paragraphe précédent.

Le **rendement total**, comparable à celui défini pour les machines thermiques (moteurs à explosion, etc.), peut donc être défini comme :

$$(II-8) \quad \epsilon_t = \frac{W_e}{H} = \epsilon_{th} \cdot \epsilon_v$$

Nous choisirons de prendre pour l'expression du **rendement électrique** la valeur $W_t = G$, comme cela est admis actuellement par de nombreux auteurs [2, 179, 180].

Le tableau II-1 donne un exemple des valeurs numériques pour les différentes variables citée ici, dans des conditions utilisées lors de nos expériences en pile (0,7 V à 100°C sous 4/6 bar de H_2/O_2).

Tableau II-1 : valeurs numériques du PCI, du PCS et des différents rendements pour une pile fonctionnant à 0,7 V à 100°C sous 4/6 bar de H_2/O_2 .

PCI		PCS		G	E_{th}	ϵ_{th}	ϵ_v	ϵ_t
(kJ/mol)	(V)	(kJ/mol)	(V)	(kJ/mol)	(V)			
- 259	1,34	- 291	1,51	- 232	1,202	0,80	0,58	0,47

Remarque :

Le rendement **faradique** est défini par l'efficacité électrique de la réaction ; il s'exprime, par exemple, par le rapport de la quantité (mole ou masse) de produit réellement produit sur la quantité théorique (ou par le rapport des courants concernés). Par exemple, la réduction de l'oxygène peut parfois mener en faible proportion à du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (réduction à 2 électrons), comme cela peut être le cas avec des catalyseurs autres que le platine [110]. Une partie du courant est alors déviée de la production d'eau. Dans notre cas, ce phénomène est négligeable et ce rendement est pris égal à 1.

II:B:2.2. Expression de ϵ_v

L'énergie utile effectivement fournie par la pile s'écrit $W_e = -nF.U$, ce qui explique la dénomination "électrique" de ϵ_v :

$$(II-9) \quad \epsilon_v = \frac{U}{E_{th}}$$

On peut alors schématiser les pertes en fonction du régime de fonctionnement de la pile de la manière suivante (figure II-2) :

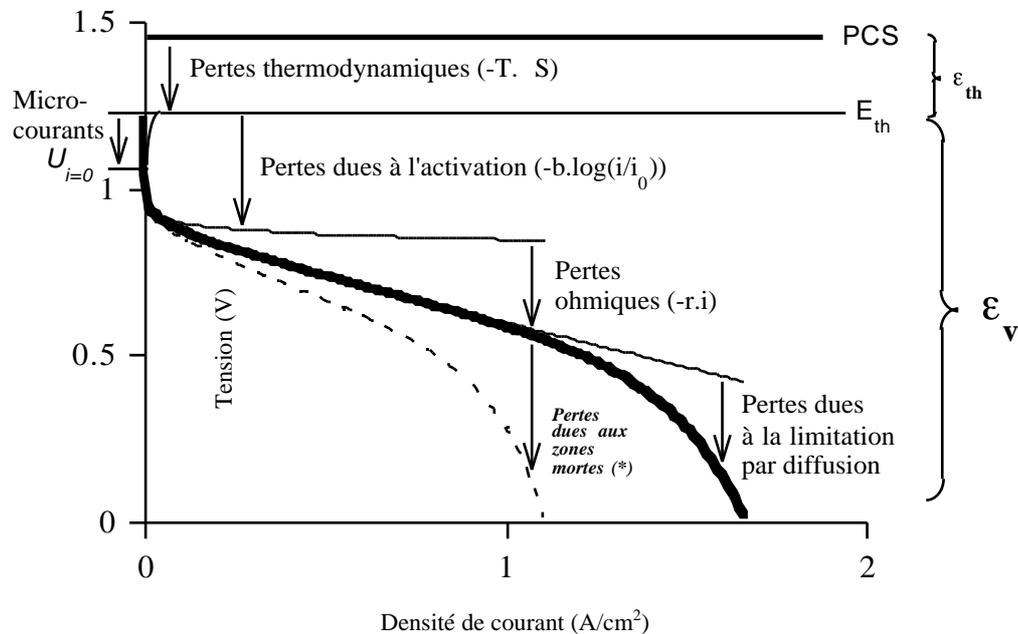


Figure II-2 : représentation schématique des pertes d'une PAC EPS en fonction du régime de fonctionnement, (*) pertes non comptabilisées directement dans le rendement électrique ϵ_v .

II:B:2.3. Les causes des pertes électriques

En excluant les pertes thermodynamiques explicitées précédemment, le rendement électrique implique donc des pertes de trois ordres. Certaines d'entre elles ont été identifiées sur le schéma de la figure II-2, comme précédemment, aux termes de l'équation (I-2) :

$$(I-2) \quad U = E_{th} - b \cdot \log(i/i_0) - r \cdot i$$

Rappelons que la densité de courant i et le courant d'échange apparent i_0 sont rapportés ici, et dans tout ce travail à la surface géométrique de l'électrode. Celle-ci est différente de la surface réelle de catalyseur, le rapport des deux constituant le facteur de rugosité.

II:B:2.3.1. Micro-courants et tension de circuit ouvert

Avant d'examiner les causes de ces pertes, on peut observer que la tension de départ n'est pas égale au potentiel thermodynamique E_{th} . La pente de la courbe quand i est proche de zéro est très forte car la réduction de l'oxygène est très lente. De petites oxydations parasites provoquent une réduction de l'oxygène en très faible quantité. Des micro-courants internes à la cathode se créent donc et abaissent le potentiel cathodique, appelé alors *potentiel mixte*. Cette valeur $U_{i=0}$ est ainsi inférieure de 0,12 à 0,20 V à celle de E_{th} .

- Srinivasan et al [181] expliquent que la cathode est le siège de l'oxydation du catalyseur, de la corrosion du carbone de l'électrode ou de l'oxydation d'impuretés organiques.
- On peut aussi penser, comme cela est avéré pour des matériaux différents du Nafion[®] 117 [97], qu'un peu d'hydrogène permé, à travers la membrane, de l'anode à la cathode pour y être oxydé.

Remarque

Dans ce dernier cas, la surtension de potentiel mixte à la cathode peut facilement être mise sous la forme suivante :

$$|\eta| = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{i_{0O_2}}{i_{0H_2}}\right) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{i_{0stO_2} \cdot a_{O_2}}{i_{0stH_2} \cdot a_{H_2}}\right)$$

a_x et i_{0stx} étant les activités et les densités de courant d'échange standard des deux gaz ($8 \cdot 10^{-4}$ A/cm² pour l'hydrogène et $3 \cdot 10^{-8}$ A/cm² pour l'oxygène sur le platine). Une proportion locale de 2% d'hydrogène à la cathode impose donc une surtension de 162 mV. Cette éventualité n'est pas apparue pour nos expériences, le Nafion[®] 117 s'avérant très peu perméable à l'hydrogène. Toutefois, un calcul similaire peut être effectué sur d'autres impuretés oxydables, sur du carbone ou sur le catalyseur.

La configuration de cellule ne peut donc pas avoir d'influence sur ce phénomène. Cette perte en tension n'est pas récupérable sans modifier l'allure de la courbe, c'est à dire sans améliorer le processus d'activation du catalyseur.

II:B:2.3.2. Pertes dues à l'activation

Les pertes dues à l'activation proviennent de la cinétique de la réaction électrochimique. Il s'agit principalement de la qualité de la couche active cathodique. En effet, la réduction de l'oxygène est ici le facteur limitant. Ces pertes peuvent être corrigées en améliorant le catalyseur et sa répartition dans la zone active de l'électrode, au moment de la fabrication.

Il faut d'abord améliorer l'efficacité de chaque site catalytique (choix d'un catalyseur optimisé, taille de grain, triple contact, etc.) pour augmenter la cinétique de la réduction de l'oxygène. Dans le modèle de l'équation (I-2), on abaisse alors la pente de Tafel b . Notons que la seule influence actuellement admise sur ce paramètre provient de la nature du catalyseur (métallique, tel que le platine ou l'or, ou organo-métallique) et de son environnement. Le platine en milieu acide montre une pente de Tafel toujours proche de 0,07 V/déc. à 80°C. La cellule ne semble pas avoir d'influence sur b , même s'il n'est pas interdit d'imaginer que la qualité de l'hydratation du site peut jouer sur la cinétique de la réduction de l'oxygène.

Il est aussi nécessaire de favoriser l'utilisation d'un maximum de sites catalytiques. Ceci se traduit par une surface active de catalyseur plus grande, qui augmente le facteur de rugosité de l'électrode. Dans l'équation (I-2), cela est reflété par une augmentation du courant d'échange apparent i_0 (rapporté ici à l'aire géométrique).

La seule influence du mode de fonctionnement de la cellule dans cette part des pertes provient donc de la qualité de l'hydratation sur la zone catalytique. Elle doit être suffisante et homogène sur toute la surface de pile et sur toute l'épaisseur de l'électrode volumique. En effet, le Nafion[®] présent dans cette zone doit être hydraté pour avoir une conductivité ionique suffisante, et permettre ainsi un accès des

protons au plus grand nombre de grains de platine catalyseur, augmentant ainsi i_0 . Sinon, une partie des sites catalytiques devient inactive et la surtension d'activation augmente globalement sur l'ensemble de la surface de pile.

II:B:2.3.3. Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques nous concernent plus directement. Il s'agit d'une série de résistances ioniques et électroniques internes à la PAC dans son ensemble. La résistance spécifique r ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) peut être décrite de la manière suivante :

$$(II-10) \quad r = r_m + r_e + r_c$$

avec :

r_m : résistance ionique de la membrane,

r_e : résistance de contact ionique entre la membrane et l'électrode volumique, ainsi que résistance électronique des électrodes en tissu de carbone,

r_c : résistance de contact électronique et résistance des matériaux constituant la cellule à l'intérieur des blocs de graphite.

Si la tension est mesurée sur le collecteur externe de courant, on peut aussi ajouter une autre contribution r_{cc} : la résistance électronique de contact graphite / collecteur et du matériau constituant le collecteur (en général du cuivre).

Des mesures de ces diverses composantes ont été effectuées par des méthodes directes et indirectes.

Hormis l'utilisation de cœurs de pile offrant une résistance moindre (membrane et assemblage des électrodes plus adaptés), la réduction de r passe par une amélioration de la structure de la cellule. Il faut en particulier penser aux collecteurs de courant internes et externes. Il est nécessaire de minimiser les résistances de contact et celles des matériaux constitutifs.

II:B:2.3.4. Pertes dues à la limitation par la diffusion

Cette partie est attribuée à la limitation cinétique décrite au 1:4.2.2.3. *La limitation par la diffusion*. D'après les conclusions de Mosdale et al [74, 102, 157, 158], cette limitation provient de la cinétique de diffusion de l'oxygène à travers la couche de Nafion[®] imprégnant la zone active à fortes densités de courant, au niveau microscopique. Cette couche doit donc, de ce point de vue, être rendue la plus fine possible lors de la fabrication.

Surtout, elle ne doit surtout pas être recouverte d'une pellicule d'eau liquide qui finirait par boucher les pores à gaz, augmentant de façon spectaculaire cette limitation (*noyade* de l'électrode). D'un autre côté, une hydratation insuffisante empêche l'accès des protons au site catalytique, en provoquant un accroissement important de la résistance ionique locale. De manière plus fine, il faut aussi considérer que, dans une gamme d'hydratation moyenne, la diffusion de l'oxygène augmente avec l'hydratation du Nafion[®]. Ceci a été montré par Laconti et al [182]. Il est donc nécessaire de maintenir un chargement en eau suffisant du Nafion[®] de l'électrode volumique.

Ces pertes sont donc associées à la qualité de l'hydratation de la zone active à ce régime. La cellule, et en particulier la gestion de l'eau utilisée, y joue donc un rôle important. Un écart à la linéarité de la courbe courant-tension qui apparaît prématurément peut donc être attribué à un défaut d'hydratation dû à un mauvais fonctionnement de la cellule.

II:B:3. LES PERTES DE STRUCTURE : LA PILE RÉELLE

II:B:3.1. Zones mortes

Cette perte est très simple : si la surface d'électrode réellement active ne correspond pas à sa surface totale, la densité de courant calculée à partir du courant mesuré est fautive. En substituant à i la variable $a.i$ ($a > 1$), on obtient alors l'expression suivante :

$$(II-11) \quad U = E_{th} - r'.i - b.\log(i/i_0')$$

avec : $i_0' = i_0/a < i_0$

et : $r' = a.r > r$

On observe ainsi une augmentation de la résistance spécifique r et une réduction du courant d'échange apparent i_0 (traduisant une surface active de catalyseur plus petite), sans que la pente de Tafel ne soit modifiée. La courbe est alors atrophiée, comme les pointillés de la figure II-2. Une cellule de PAC doit donc aussi répartir les gaz sur l'ensemble de la surface de manière homogène. Il faut en particulier veiller à une évacuation de l'eau évitant des accumulations qui gêneraient l'accès des gaz, créant ainsi des zones mortes.

Certaines zones mortes peuvent aussi provenir de la fabrication du cœur de pile. En effet, les électrodes E-TEK imprégnées peuvent s'avérer être mal collées (pas d'interpénétration des chaînes Nafion® entre l'électrode et la membrane) sur une partie de la surface. Comme nous le verrons dans l'étude expérimentale, une amélioration du protocole de fabrication permet d'éliminer cette possibilité.

II:B:3.2. Utilisation du combustible

Une notion de rendement plus proche de la technologie nous incite à prendre en compte l'utilisation du combustible. En effet, dans de nombreux systèmes, tels les PAC à canaux exposés dans le premier chapitre, il est nécessaire de faire circuler l'hydrogène. Cette circulation est en général motivée par la gestion de l'eau. Elle entraîne d'après Selman et al [180] des pertes de combustible et provoque une valeur de l'utilisation du combustible u_c inférieure à 1.

Dans notre système à sortie d'hydrogène fermée, cette valeur est rigoureusement égale à 1.

II:B:3.3. Structures de maintien : le rendement technologique

Il est courant de trouver dans les articles sur les piles à combustible l'affirmation que leur rendement est bien supérieur à celui des moteurs thermiques. En effet, n'étant pas limité par le cycle de Carnot, le rendement thermodynamique de ces piles peut atteindre plus de 80%, comme nous l'avons vu pour une PAC EPS H₂/O₂. Toutefois, les phénomènes cinétiques et ohmiques, décrits lors du calcul du rendement électrique, ajoutent des pertes supplémentaires. On prendra alors comme référence le PCS, pour pouvoir comparer ce rendement à celui d'un moteur thermique. À 0,7 V, on obtient par exemple un rendement total de l'ordre de 47%.

En se rapprochant encore de l'application, il nous faut penser à inclure dans ce rendement les dépenses énergétiques attenantes au fonctionnement d'un empilement complet. Dans un empilement finalisé, la

pile devra fournir l'alimentation électrique des capteurs de pression, température, courant et tension et des systèmes de contrôle et de sécurité. Ce matériel électronique a une faible consommation (moins de 10% selon Angays et Ledran [35]). Par contre, le maintien des débits de gaz, incluant le contrôle (vannes pneumatiques) et surtout un compresseur d'air, est une dépense qui pourrait s'élever à plus du tiers de la puissance fournie par la pile [35]. Cela abaisserait alors le rendement total à environ 30%, valeur qui reste supérieure à celles des moteurs thermiques qui atteignent difficilement 15% dans les véhicules actuels.

À ce point, il faut toutefois différencier les applications concernées. Si le but est d'obtenir l'énergie sous forme mécanique, le moteur thermique la produit directement, alors que la pile doit encore passer par un moteur électrique. De même, la production d'électricité par un groupe électrogène thermique demande l'installation en bout de chaîne d'un alternateur. Toutefois, et même quand il faut en tenir compte, ces deux accessoires ont des rendements très élevés (> 85%).

Finalement, d'un point de vue plus pratique, il faut remarquer que le rendement des PAC possède un avantage supplémentaire important en ce qui concerne son utilisation quotidienne. Ce rendement augmente quand la charge est en dessous de la valeur nominale. Ce phénomène est exactement inversé sur les moteurs thermiques, au point de faire baisser de manière spectaculaire leur efficacité. Cela oblige les concepteurs de systèmes les utilisant à essayer de les faire tourner à un régime proche du meilleur rendement, d'où, par exemple, la présence de boîtes de vitesses dans les véhicules thermiques actuels.

II:C: LA GESTION DE L'EAU ET DES GAZ DANS NOTRE SYSTÈME

Comme nous venons de l'exposer, la principale influence de la qualité de la cellule entourant le cœur de pile sur ses performances tient à l'hydratation de la phase Nafion[®]. En effet, celle-ci a une influence essentielle sur sa conductivité.

L'avantage d'un poreux accumulant l'eau produite à la cathode est donc évident : une partie de cette eau peut passer par rétro-diffusion à l'anode, pour être absorbée par capillarité dans le fritté anodique. Elle sert alors à maintenir un degré d'humidité suffisant dans la chambre anodique, car l'hydrogène traversant le fritté se charge en eau à son contact. Ceci évite une déshydratation partielle ou totale de la zone active (électrode volumique Nafion[®] / Pt / C), maintenant une conductivité ionique et des coefficients de diffusion dans le Nafion[®] suffisamment élevés pour ne pas gêner l'accès des protons et des gaz.

Nous allons donc déterminer dans quelles conditions de pression, de température et de débit, les chambres anodique et cathodique sont en mesure d'entretenir cette hydratation.

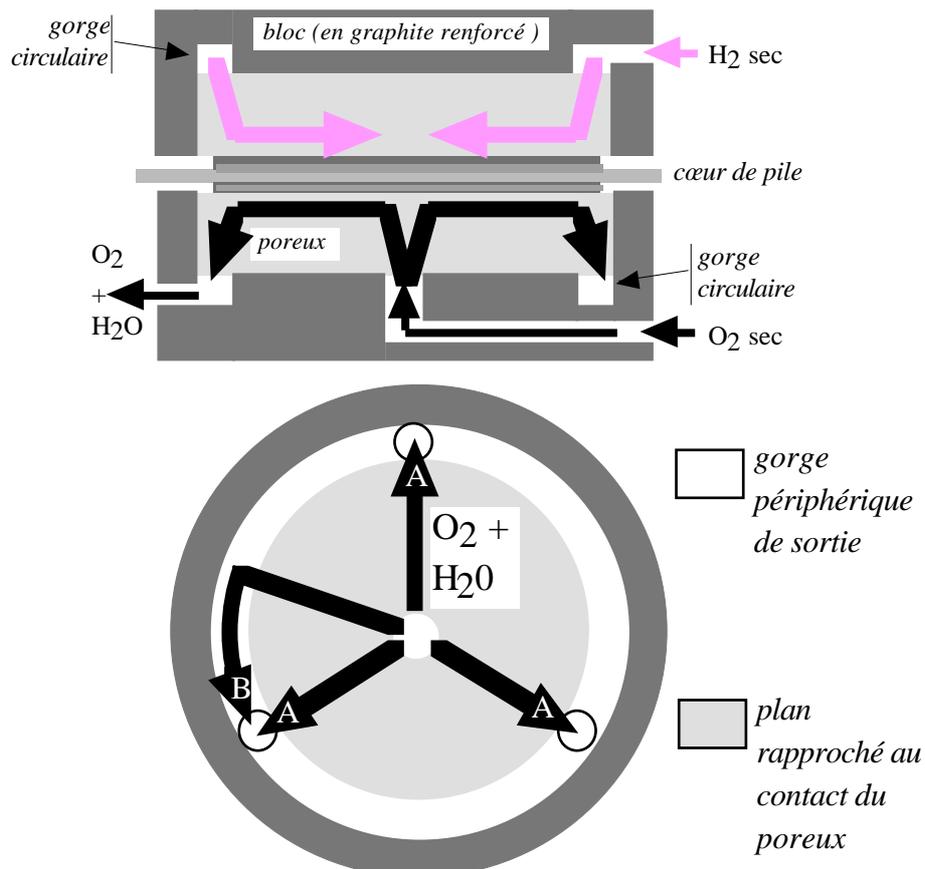


Figure II-3 : principe de distribution radiale inverse des gaz et de la gestion de l'eau dans la dernière cellule à serrage central. Les flèches A et B représentent les différents trajets de l'oxygène depuis l'orifice central d'arrivée et les trois orifices périphériques percés dans la gorge de sortie.

Toute cette partie suppose comme géométrie de cellule, la géométrie centrale de notre dernière cellule à serrage central (Cf. III:E: La troisième cellule : circulaire à serrage central, pour la description détaillée de cette expérience). La figure II-3 représente le schéma de principe de cette distribution, dans deux vues.

Cette technique de répartition des gaz a aussi d'autres conséquences.

Ces solides poreux jouent un rôle thermique, en réchauffant les gaz avant leur arrivée dans l'électrode. Leur grande surface de contact avec le gaz en fait d'excellents échangeurs thermiques. Les gaz arrivent donc chauffés sur le site catalytique, ce qui abaisse la surtension d'activation. Ce phénomène constitue un avantage intéressant de notre système.

Par contre, cette traversée de poreux doit s'accompagner d'une perte de charge. Nous présentons à la fin de cette partie une évaluation de ce P , corroboré par l'expérience.

II:C:1. À L'ANODE

II:C:1.1. La pression de vapeur saturante

À l'anode, le débit de sortie d'hydrogène est nul dans notre système, puisque la sortie reste fermée. Nous aurons donc de l'eau liquide présente dans la chambre quand la pression partielle d'eau atteindra p_{sat} , la pression de vapeur saturante de l'eau. Sa variation en température est donnée par la formule d'Antoine :

$$(II-12) \quad p_{sat} = \exp\left(a - \frac{b}{T - c}\right)$$

avec :

T : température,

$$a = 23,1961 \quad b = 3816,44 \quad c = 46,13$$

Cette variation est représentée sur le graphe de la figure II-4.

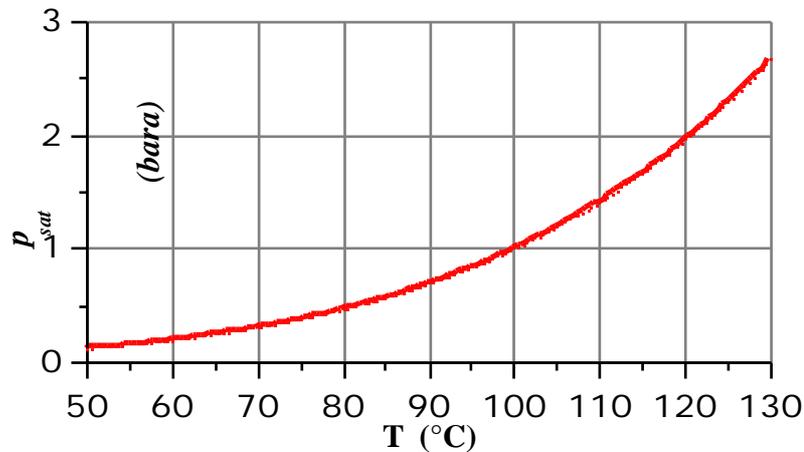


Figure II-4 : variation de la pression de vapeur saturante de l'eau entre 50 et 130°C ; d'après la formule d'Antoine.

II:C:1.2. Conséquence sur les performances

La présence d'eau liquide dans le fritté anodique ayant été observée expérimentalement (dans le cas d'un fonctionnement correct stabilisé, Cf. III:E:1.4. Mesures de l'eau présente dans les poreux de carbone), il apparaît un effet surprenant de la température, couplé à celui de la pression de fonctionnement.

Cette influence de la pression sur la tension de pile est importante. Tant que l'on reste dans un domaine de densité de courant où la tension n'est pas atteinte par les phénomènes de limitation par la diffusion, on constate que :

- elle ne semble pas avoir d'influence directe sur les pertes ohmiques,
- elle a une influence logarithmique sur la surtension d'activation, comme l'ont montré Mizuhata et al [94].

Ils obtiennent, expérimentalement, une variation du type :

$$(II-13) \quad |\eta| = \eta_0 + \beta \cdot \log(p_g)$$

avec

η : surtension anodique,

p_g : pression partielle de l'hydrogène,

β : coefficient de pression, constant tant que i reste faible ($< 0,3 \text{ A/cm}^2$ pour Mizuhata et al [94]).

La présence d'eau liquide dans toute la chambre se traduit par :

$$(II-14) \quad p_g = P - p_{sat}$$

avec P : pression totale du mélange gazeux.

Si on écrit l'influence de la pression totale P (celle qui est mesurée dans le circuit de pile) sur la surtension d'activation, on obtient alors :

$$(II-15) \quad |\eta| = \eta_0 + \beta \cdot \log(P - p_{sat})$$

Ainsi, à une pression totale donnée, une augmentation importante de la température peut faire diminuer suffisamment la pression partielle d'hydrogène pour avoir un effet globalement négatif sur la tension de pile. C'est ce qui a été montré expérimentalement par Mizuhata et al [94], et dans une moindre mesure par nos expériences à 120°C .

II:C:2. À LA CATHODE

Ce qui a été décrit précédemment pour l'hydrogène s'applique aussi pour l'oxygène. En effet la pression partielle d'eau p_{H_2O} intervient pour faire diminuer p_g . Ceci est vérifié avec notre système, la présence d'eau à saturation dans la phase gaz ($p_{H_2O} = p_{sat}$) implique qu'en maintenant une pression totale donnée de H_2/O_2 , on ait une décroissance des pressions partielles quand augmente la température (tableau II-2). Il nous faut toutefois faire l'hypothèse d'une présence d'eau liquide dans tout le volume de la chambre.

Tableau II-2 : variation des pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène en fonction de la température.
 (*) fonctionnement chaotique.

pressions totales de H ₂ /O ₂ (bar)	température (°C)	pressions partielles de H ₂ /O ₂ (bar)
4 / 6	80	3,5 / 5,5
	100	3 / 5
	120	2 / 4
4 / 2	80	3,5 / 1,5
	100	3 / 1
	(*)	2 / (0)

Sous de faibles pressions à 120°C, notre hypothèse ne peut plus être vérifiée, le pile ne fonctionnera plus en régime stationnaire, et la répartition des gaz (oxygène et vapeur d'eau) et de l'eau liquide ne sera plus uniforme. Étant donnée la grande influence de la pression d'oxygène sur la tension en dessous de 2 bar, on comprendra aisément qu'il soit difficile de faire fonctionner une pile sous cette pression totale à une température supérieure à 80°C.

II:C:2.1. Notion d'emport-vapeur

Pour traiter de l'évacuation de l'eau de la chambre cathodique, nous devons faire trois hypothèses sur le fonctionnement stationnaire de notre système :

- la perméation d'eau (électroosmose) à travers la membrane est soit négligeable, soit compensée par une rétro-diffusion équivalente,
- le débit de sortie est saturé d'eau (ce qui est vérifié expérimentalement par un capteur d'hygrométrie),
- de l'eau liquide est présente dans l'ensemble de la chambre (Cf. *Mesures de l'eau présente dans les poreux de carbone*),
- la pression totale est uniforme dans le volume de la chambre.

En effet, le mécanisme d'évacuation de l'eau de la chambre cathodique diffère notablement de celui rencontré dans les plaques distributrices à canaux. Au lieu d'un entraînement à flux séparé dans le fond d'un canal sous l'action du flux d'oxygène (ou d'air), on a ici un **effet bouchon**. Le solide poreux est très hydrophile et certains de ses pores sont remplis d'eau. Ainsi, le gaz doit forcer le passage en poussant littéralement une succession de micro bouchons d'eau qui se forment continuellement dans la matrice du poreux. Toutefois, si une partie de l'eau produite par la pile est évacuée selon ce mécanisme, il en est aussi emporté sous forme vapeur, bien sûr. Le but de cette partie est de calculer la proportion de ces deux processus en fonction des conditions de fonctionnement de la cellule (pression, température et débit d'oxygène).

Pour s'affranchir de la dépendance en température de la pression partielle d'eau, définissons l'**emport-vapeur** e_v comme le rapport de la quantité d'eau emportée par le flux de gaz sous forme vapeur sur la quantité d'eau produite. Nous pourrions alors faire fonctionner la pile dans différentes conditions de température et de pression avec des conditions d'hydratation comparables.

La connaissance de l'emport-vapeur fixe un régime d'hydratation. Ainsi, nous supposons qu'à e_v constant la proportion d'eau produite stockée sous forme liquide dans les poreux, reste du même ordre quelles que soient les conditions.

De cette façon, si la pile nécessite un rapport stœchiométrique $R_s = 3$ à 80°C sous $4/6$ bar, il sera possible de déterminer, à partir des abaques présentés ci-dessous, le débit correspondant au même régime dans d'autres conditions de température et de pression.

II:C:2.1.1. Expression de l'emport-vapeur e_v

En régime stationnaire, on n'a pas d'accumulation d'eau, on peut donc écrire :

$$(II-16) \quad e_v = \frac{n_{H_2O \text{ vapeur}}}{n_{H_2O}}$$

avec :

$n_{H_2O \text{ vapeur}}$: nombre de moles d'eau évacuées dans la phase gaz par unité de temps,

n_{H_2O} : nombre total de moles d'eau produites par la pile par unité de temps.

Nous allons exprimer e_v en fonction du rapport stœchiométrique, de la température et de la pression.

À la saturation du gaz en sortie, par définition de la fraction molaire maximum x_{sat} de l'eau dans le gaz de sortie, on a :

$$(II-17) \quad x_{sat} = \frac{n_{H_2O \text{ vapeur}}}{n_{total}} = \frac{n_{H_2O \text{ vapeur}}}{n_{H_2O \text{ vapeur}} + n_{O_2s}}$$

avec :

n_{O_2s} : nombre total de moles d'oxygène dans le gaz de sortie,

n_{total} : nombre total de moles de gaz sortantes.

donc, à l'équilibre liquide-gaz :

$$(II-18) \quad n_{H_2O \text{ vapeur}} = \frac{x_{sat}}{1 - x_{sat}} n_{O_2s}$$

Étant donné que l'oxygène est alors saturé en eau :

$$(II-19) \quad x_{sat} = \frac{p_{sat}}{P}$$

avec P : pression totale dans le milieu,

alors :

$$(II-20) \quad n_{H_2O \text{ vapeur}} = \frac{p_{sat}}{P - p_{sat}} n_{O_2s}$$

Or, n_{O_2s} est relié à la quantité d'eau produite par la relation suivante :

$$(II-21) \quad n_{O_2s} = \frac{1}{2} (R_s - 1) n_{H_2O}$$

avec :

R_s : rapport stœchiométrique (par définition égal au débit de gaz en entrée sur celui consommé).

Il vient donc finalement :

$$(II-22) \quad e_v = \frac{1}{2} (R_s - 1) \frac{P_{sat}}{P - P_{sat}}$$

II:C:2.1.2. Variations de l'empport-vapeur e_v

On peut alors représenter la variation de l'empport-vapeur en fonction du rapport stœchiométrique sous deux pressions d'oxygène utilisées lors de nos expériences (figure II-5 et II-6).

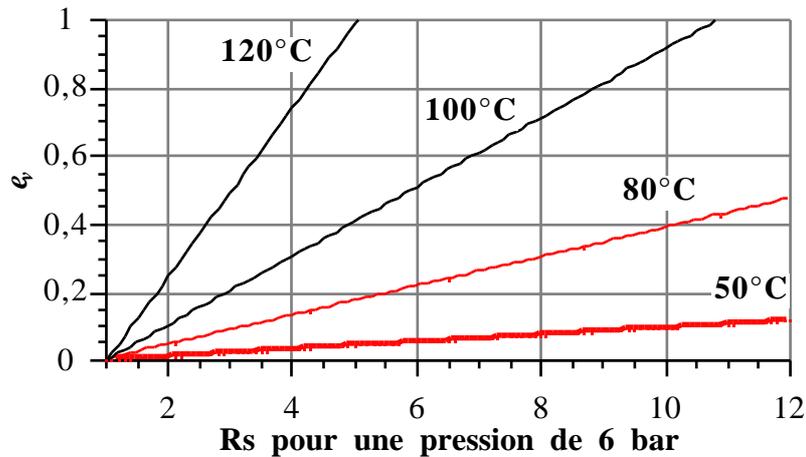


Figure II-5 : variation de l'empport-vapeur en fonction du rapport stœchiométrique sous 6 bar d'oxygène à différentes températures.

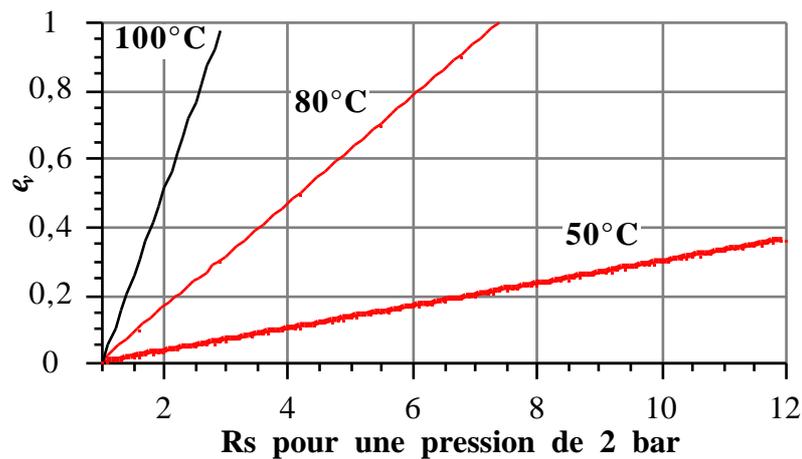


Figure II-6 : variation de l'empport-vapeur en fonction du rapport stœchiométrique sous 2 bar d'oxygène à différentes températures.

Ces variations permettent de donner une condition nécessaire imposée à R_s si l'on désire conserver de l'eau liquide dans la chambre cathodique. Les expériences ont en fait montré qu'on devait limiter l'empport-vapeur à une valeur inférieure à 0,5, sauf à faible densité de courant ($i < 0,1 \text{ A/cm}^2$).

Remarque :

Des calculs similaires montrent que la quantité d'eau apportée dans la cellule sous forme vapeur par des gaz saturés en eau (pré-hydratés, comme dans un système à canaux) est relativement faible. Par exemple, avec $R_s = 5$ à 80°C , les deux gaz ne peuvent introduire dans la pile qu'une quantité d'eau égale à un tiers de celle produite à la cathode. Il apparaît donc très "rentable" d'utiliser l'eau produite par la pile pour l'hydratation des gaz. Ceci est bien sûr encore plus vrai à de plus faibles températures.

II:C:2.2. La perte de charge dans le poreux cathodique

Nous avons fait précédemment l'hypothèse d'une perte de charge négligeable dans la traversée de la chambre cathodique (pression uniforme dans la chambre). Les frittés utilisés ici sont principalement du type CP60, commercialisés par la société Vicarb. On peut écrire la perte de charge de la manière suivante :

(II-23)
$$p = K.l.v$$

avec :

K : constante caractéristique du matériau, "impermeabilité", en Pa.s.m^{-2} (tous les calculs numériques sont effectués en unités S.I.)

l : longueur de traversée de poreux, en m

v : vitesse du gaz, en m/s, on a : $v = \frac{Q}{S}$ (Q étant le débit d'oxygène, en m^3/s)

En fait, la section S n'est pas constante avec notre géométrie centrale (distribution radiale de l'oxygène). Il faut donc intégrer cette expression sur le cylindre poreux. On se place ici en coordonnées cylindriques (r ; θ ; z). Si l'on suppose la distribution de débit uniforme en hauteur et en angle (c'est à dire selon θ et z), on peut réduire le problème à une intégrale simple en r (ici l) entre le diamètre de l'orifice d'entrée, d_1 , et celui de la gorge de sortie, d_2 .

On a alors :

(II-24)
$$p = K.Q \int_{d_1}^{d_2} \frac{dl}{S}, \text{ soit : } \boxed{p = \frac{K.Q}{2\pi h} \ln \frac{d_2}{d_1}}$$

avec :

$d_1 = 10 \text{ mm}$ et $d_2 = 112 \text{ mm}$

$Q = 10$ à 500 ln/h : débit d'oxygène, ici en m^3/s

$h = 5 \text{ mm}$: hauteur du cylindre poreux traversé, ici en m.

II:C:2.2.1. La valeur de K

L'impermeabilité à l'air des poreux de Vicarb est habituellement donnée dans la documentation. Toutefois, deux problèmes se posent.

D'abord la valeur de K n'est pas fournie pour la nuance CP60. Ensuite, la présence d'eau dans le poreux, à hauteur de 35% du volume libre, provoque une baisse de la porosité de 48 à 31%. Ceci laisse penser que la perméabilité doit être plus faible en fonctionnement (valeur de K plus élevée).

Nous utiliserons donc la relation de Kozeny-Carmen [183] qui s'écrit (en unité S.I.) :

$$(II-25) \quad K = \frac{32 \cdot \eta}{\varepsilon \varphi^2}$$

avec :

$\eta = 1,5 \cdot 10^{-5}$ m/s : viscosité cinématique de l'oxygène,

$\varepsilon = 0,31$: porosité du poreux,

$\varphi = 33 \mu\text{m} = 3,3 \cdot 10^{-5}$ m : diamètre moyen des pores.

Dans notre cas précis, on obtient la valeur $K = 1,4 \cdot 10^6$ Pa.s.m⁻². On obtient alors le coefficient de proportionnalité entre P et le débit d'oxygène indiqué sur la figure II-7.

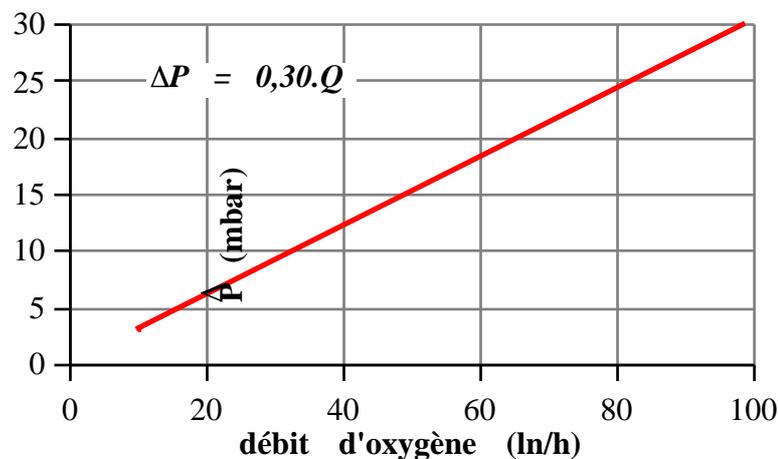


Figure II-7 : variation linéaire de la perte de charge du flux d'oxygène calculée entre l'entrée et la sortie en fonction de son débit dans notre dernière cellule circulaire à serrage central ; le facteur de proportionnalité est indiqué dans les unités du graphique.

La perte de charge reste donc très faible. Ce résultat est confirmé par les mesures de pression en sortie de cellule effectuées sur notre dernier dispositif (à serrage central). Celle-ci s'est en effet avérée inférieure aux précisions combinées des deux capteurs de pression (50 mbar).

II:C:2.2.2. Perspectives

Cette expression de la perte de charge nous permet de la comparer à celles de distributeurs à canaux, en ramenant l'épaisseur du poreux à une valeur proche de la profondeur d'un canal. Prenons par exemple une plaque distributrice de 250 cm² ($\varphi_1 = 20$ mm, $\varphi_2 = 178$ mm par exemple) avec un poreux d'épaisseur 2 mm. Si les conditions d'hydratation (chargement en eau du poreux) restent les mêmes, on obtiendrait une perte de charge variant de 7 à 70 mbar environ pour une valeur du débit d'oxygène allant de 10 à 100 ln/h.

Ces valeurs restent comparables à la perte de charge expérimentalement mesurée sur un distributeur à canaux de même taille. Le tableau II-3 établit une comparaison avec deux systèmes à 4 et 10 canaux parallèles. Ces dernières valeurs ont été déterminées expérimentalement [56, 57].

Tableau II-3 : comparaison de la perte de charge cathodique dans une distribution à poreux (calculée pour 2 mm d'épaisseur) et deux types de distribution à canaux (expérimentales) ; débit de gaz : 260 ln/h, surface : 250 cm².

distribution	ΔP (mbar)
4 canaux parallèles	400
10 canaux parallèles	20
poreux radial	178

Pour abaisser cette perte de charge, on peut penser réaliser des poreux de plus grande porosité. Cette idée a été mise en pratique lors de la sélection du matériau poreux, avec un carbone vitreux à 95% vol de vide. Toutefois, la faible résistance mécanique de ce matériau et son caractère hydrophobe (principalement dû à une taille de pores élevée et à la nature vitreuse du carbone) l'ont exclu de notre choix.

II:D: CONCLUSION

Pour améliorer les performances de la pile, il faut minimiser les pertes énumérées plus haut dans la partie consacrée au rendement.

Nous avons vu que les capacités de la cellule ne peuvent rien contre la thermodynamique. Augmenter la température a même un effet négatif de ce point de vue.

Par contre, la configuration de cellule est directement responsable de l'homogénéité et du volume hydraté d'électrode. Ceci est vrai dans les **trois zones** de densité de courant où la plus grande partie des pertes est due (i) à l'activation, (ii) à la chute ohmique ou (iii) à la diffusion.

(i) L'hydratation du Nafion[®] autour d'un maximum de sites permet d'accroître la surface catalytique active et donc de réduire la surtension d'activation.

(ii) Une hydratation correcte de la phase Nafion[®] est nécessaire à une meilleure conductivité ionique, pour diminuer la pente de la partie linéaire de la courbe courant-tension.

(iii) Enfin, la chute de la courbe à forte densité de courant peut être accentuée fortement par une hydratation insuffisante de la couche active. La présence d'eau liquide des deux côtés de la membrane dans notre système doit permettre une bonne hydratation des gaz, même à fort débit. C'est le rôle de notre solide poreux de distribution de gaz, qui est la pièce centrale de notre gestion *passive* de l'eau.

Cette eau liquide présente dans les chambres anodique et cathodique évite ainsi toute déshydratation locale ou globale des électrodes et de la membrane. Elle a toutefois l'inconvénient de diminuer indirectement, par la présence de la phase vapeur, la pression partielle du gaz réactif. Sous une pression totale de 4 bar à l'anode, la pression partielle d'hydrogène chute à 2 bar. De même à la cathode où cet **effet pervers** empêche le fonctionnement d'une pile à une température supérieure à 80°C à faible pression (2 bar).

La notion d'**emport-vapeur** permet de choisir le régime d'hydratation indépendamment de la température et de la pression. Nous verrons dans la troisième partie de ce travail le champs des valeurs de e_v tolérables par notre système. Les abaques exposés ici donnent déjà des fourchettes de valeurs qu'il est nécessaire de respecter pour conserver de l'eau liquide dans la chambre cathodique.

Le calcul de la **perte de charge** lors de la traversée de cette chambre à poreux par l'oxygène montre des valeurs comparables aux systèmes à canaux. Ces déterminations sont confirmées expérimentalement : ce P reste très faible. L'expulsion de l'eau par **effet bouchon** à travers un solide poreux peut s'avérer plus efficace que dans un canal, mais il faut alors éviter une formation inhomogène sur la surface de pile de ces micro-bouchons.

III: LES DISPOSITIFS RÉALISÉS AU
LABORATOIRE PCM

III:A: LES CŒURS DE PILE UTILISÉS

Pour mettre au point la cellule, l'ensemble entourant le cœur, un sandwich membrane - électrodes (partie de la PAC EPS dénommé dans cette étude "cœur de pile") de type standard a été utilisé pendant la plus grande partie de ce travail. Une fois nos objectifs atteints, des tests ont été menés sur des cœurs de pile différents, plus avancés.

III:A:1. LE CŒUR DE PILE STANDARD

III:A:1.1. Matériaux composant le cœur

III:A:1.1.1. Le Nafion®

La **membrane** utilisée pendant ce travail est principalement du Nafion® 117 (d'épaisseur 175 μm à sec), même si quelques tests en 112 (épaisseur 50 μm) ont aussi été effectués.

Le Nafion® utilisé pour la **solution d'imprégnation** est obtenu par dissolution en autoclave, selon la procédure décrite presque simultanément par C.R. Martins et dans un brevet de Grot [184]. Les grains obtenus sont broyés ; ils deviennent alors solubles dans différents mélanges de solvants polaires, tels que ceux utilisés par R. Mosdale [185].

III:A:1.1.2. Les électrodes E-TEK

Deux variétés d'**électrode** commerciale, toutes deux du type ELAT vendues par la société américaine E-TEK ont été montées : une chargée à 2 mgPt/cm^2 , et l'autre à 0,35 mgPt/cm^2 . Il s'agit de tissus de carbone sur lesquels sont déposés du PTFE et du carbone Vulcan XC72 (de surface active 110 à 150 m^2/g) platiné avec des particules dont la taille est d'environ 2,5 nm.

III:A:1.1.2.1. Épaisseurs

Ce carbone platiné comprend 40% (2 mgPt/cm^2) ou 20% (0,35 mgPt/cm^2) de platine en masse, et est réparti sur une épaisseur (*couche active*) de 0,15 ou 0,05 mm respectivement. Il faut aussi prendre en compte 0,36 mm de tissu pour obtenir une épaisseur totale d'électrode non compressée de 0,51 ou 0,41 mm. Cette épaisseur supplémentaire de tissu contenant du PTFE, est appelée *couche de diffusion*. Ces caractéristiques sont représentées sur la figure III-1.



Figure III-1 : coupe schématique d'une électrode E-TEK.

Après pressage, on a mesuré des **épaisseurs** d'un cœur de pile comprenant les deux types d'électrode, une face à 2 mgPt/cm^2 et l'autre à 0,35 mgPt/cm^2 . Les valeurs obtenues sont de $0,92 \pm 0,05$ mm cœur

non compressé, et de $0,69 \pm 0,05$ mm sous une pression de 7 MPa (70 kg/cm^2). Cette pression d'écrasement est le maximum du serrage appliqué ici. La figure III-2 visualise les différentes cotes sur ce cœur de pile, à la précision de $\pm 0,05$ mm.

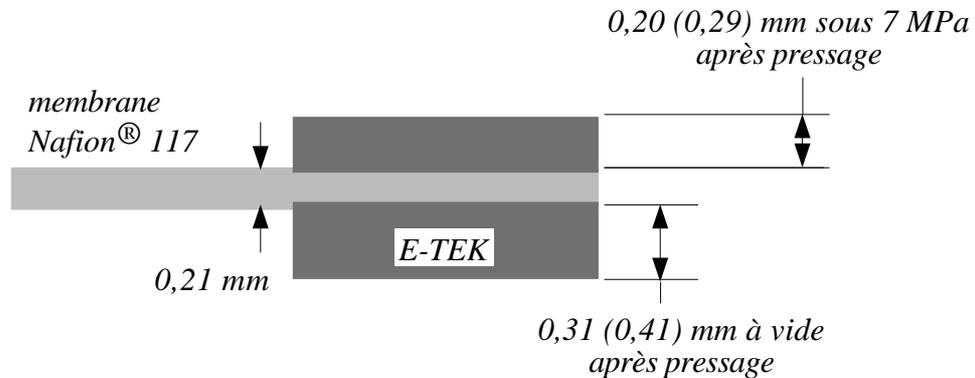


Figure III-2 : Composantes de l'épaisseur d'un cœur de pile pressé à chaud (les épaisseurs entre parenthèses donnent le cas d'électrodes à 2 mgPt/cm^2).

III:A:1.1.2.2. Résistances

D'après Mosdale [185], le tissu de carbone composant l'électrode a une résistivité de $2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, proche de celle d'un tissu de graphite ($0,5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). Nous avons précisé ces mesures sous écrasement, pour des électrodes à $0,35 \text{ mgPt/cm}^2$, afin de nous rapprocher des conditions opératoires de pile à combustible.

Un dispositif simple, utilisant un micro-ohmmètre quatre fils AOIP OM20 avec une presse a été utilisé sous des pressions d'écrasement comprises entre 0,5 et 8 MPa. Il a permis de savoir que dans tous les cas, cette résistance spécifique est inférieure à $2 \text{ m } \Omega \cdot \text{cm}^2$, précision de la mesure. Cette cause de perte ohmique est très faible au regard de la résistance spécifique de la PAC entière. En effet, cette résistance a été estimée par ajustement des courbes courant-tension à $r = 0,1 \text{ à } 1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

III:A:1.2. Origine du protocole de fabrication

Les cœurs de pile utilisés tout le long de cette étude (à l'exception des derniers fournis par la SORAPEC ou S. Escribano) ont été fabriqués en s'inspirant d'un procédé mis au point auparavant par F. Novel-Cattin [186]. Ce protocole se décompose en quatre étapes :

III:A:1.2.1. Imprégnation

Des électrodes commerciales E-TEK sont imprégnées au pinceau avec une solution de Nafion® sous une forme échangée lithium dans un mélange de méthanol, d'éthanol et d'isopropanol.

Cette solution a été modifiée par R. Mosdale [185] et S. Escribano [128], en prenant pour solvant un mélange d'éthanol et de diméthylformamide (DMF) dans les proportions suivantes : 109 g d'éthanol et 15 g de diméthylformamide (DMF) pour 5,1 g de Nafion® Li⁺. Le DMF, peu volatil permet d'obtenir un film plus uniforme grâce à une évaporation plus lente.

R. Mosdale a précisé les quantités de Nafion® à déposer lors de l'imprégnation ($1 \text{ à } 2 \text{ mg/cm}^2$) en fonction du chargement en platine de l'électrode [185]. Ces optimisations se justifient par l'équilibre à trouver entre un dépôt suffisant de Nafion® permettant une conductivité ionique élevée et une catalyse efficace, et une couche suffisamment fine pour éviter de limiter la diffusion des gaz. Ce type d'étude a

aussi été mené par d'autres, tel Woon-Kie Paik, Springer & Srinivasan [187], avec des conclusions proches.

III:A:1.2.2. Préparation de la membrane Nafion®

La membrane Nafion® 117 est passée successivement dans de l'eau oxygénée (afin de détruire les impuretés organiques), dans une solution d'acide nitrique (pour éliminer les impuretés minérales) et est enfin rincée dans plusieurs bains d'eau déminéralisée bouillante.

III:A:1.2.3. Pressage

Selon la procédure de F. Novel-Cattin [186], deux électrodes de 1 cm^2 sont placées sur la membrane de Nafion® 117 humide. Cet assemblage est pressé à 160°C (montée de 25°C à 160°C sous presse) entre deux feuilles d'acier inoxydable de 0,16 mm et sous 20 à 50 MPa (200 à 500 kg/cm^2) pendant une minute.

Le protocole a été modifié ensuite par R. Mosdale et S. Escribano [128]. La température de pressage a été ramenée à 140°C . Après un montage en presse à froid sous quelques MPa, les plaques sont chauffées jusqu'à 140°C . La pression de serrage est alors portée à 40 MPa pendant une minute.

Ce passage à une température élevée garantit que le film de Nafion® déposé sur les électrodes lors de l'imprégnation ne pourra plus être dissous par l'eau produite en fonctionnement. Cette insolubilisation par traitement thermique a été démontrée par Gebel et al [188].

III:A:1.2.4. Traitements avant test

Le cœur de pile ainsi obtenu est traité par trempage dans l'eau oxygénée à 80°C pendant une heure, puis échangé H^+ dans une solution d'acide sulfurique à température ambiante, puis rincé trois fois une heure dans l'eau déminéralisée bouillante. Il est conservé dans l'eau à température ambiante jusqu'à son montage en cellule, avant lequel il est légèrement essuyé au papier filtre.

III:A:1.3. Les adaptations pour des cœurs de pile de 100 cm^2

Les modifications apportées à ce protocole furent nombreuses, mais progressives. Elles sont en partie responsables de l'amélioration des performances de pile observées pendant cette thèse.

La procédure précédemment décrite s'applique difficilement à une surface de 100 cm^2 car le dégonflement de la membrane pose problème au moment du pressage à chaud. L'eau incluse dans la membrane s'évapore et des bulles de vapeur restent emprisonnées entre l'électrode et la membrane. Le cœur de pile ainsi obtenu présente une ondulation importante sur son pourtour qui peut conduire à un plissage lors du montage en cellule et provoquer des fuites de gaz, voire une perforation de la membrane. De plus, le gonflement longitudinal dans l'eau après pressage décolle les électrodes de la membrane, sur toute ou partie de la surface. Enfin, une fraction de la surface d'électrode n'adhère pas à la membrane, formant une (ou plusieurs) zone(s) morte(s). Après essais de diverses procédures de fabrication, le protocole précédent a donc été modifié pour aboutir finalement à la procédure suivante :

III:A:1.3.1. Imprégnation

Cette étape est modifiée en plusieurs points : la technique d'imprégnation, la quantité de Nafion[®] déposée pour former l'électrode volumique et son échange H⁺ avant le pressage.

Deux électrodes commerciales E-TEK de 115x115 mm sont imprégnées avec la solution de Nafion[®] Li⁺ décrite précédemment, à l'aide d'un pinceau à fibres acryliques fines, pour permettre un dépôt homogène. Ces électrodes sont ensuite séchées sous vide dynamique à 80°C. Ces deux opérations sont répétées plusieurs fois de suite jusqu'à atteindre environ 0,6 mg de Nafion[®] par cm². Un contrôle par pesée indique que chaque étape dépose une couche d'environ 0,2 mg de Nafion[®] par cm². À température ambiante, ces électrodes sont ensuite échangées H⁺ pendant une heure dans un bain d'acide sulfurique à 5% vol.. Elles sont ensuite rincées deux fois dans de l'eau déminéralisée et séchées sous vide dynamique à 80°C. On contrôle par pesée que leur chargement en Nafion[®] reste le même après ces rinçages. Finalement, elles sont découpées à la forme et aux cotes désirées

III:A:1.3.2. Préparation de la membrane Nafion[®]

Une surface de 1000 cm² environ de membrane Nafion[®] est nettoyée selon le traitement classique cité précédemment (H₂O₂, acide et rinçages, Cf. III:A:1.2.2. Préparation de la membrane Nafion[®]). Elle est ensuite aplatie sous quelques kilogrammes de pression, entre des papiers filtres pour la faire sécher pendant 24 heures. Après quoi, elle est découpée à la forme et aux cotes voulues. Elle sera donc utilisée sèche lors du pressage pour éviter les problèmes de dégonflement cités auparavant. Ce point constitue la principale évolution de cette étape.

III:A:1.3.3. Pressage

Les changements importants du protocole de pressage sont les suivants : montage dans la presse à sec, directement à 140°C, force de pressage ramenée à 8 MPa, soit 8 t pour 100 cm², et maintien physique de l'ensemble membrane - électrodes plus important :

On forme le sandwich électrode - membrane - électrode, en le plaçant entre deux feuilles de papier aluminium (face brillante au contact des électrodes). La partie extérieure de la membrane sans électrode en vis-à-vis (où sera placé le joint lors du montage en cellule) est maintenue par une épaisseur de 0,2 mm de PTFE, pour l'empêcher de se gondoler (figure III-3).

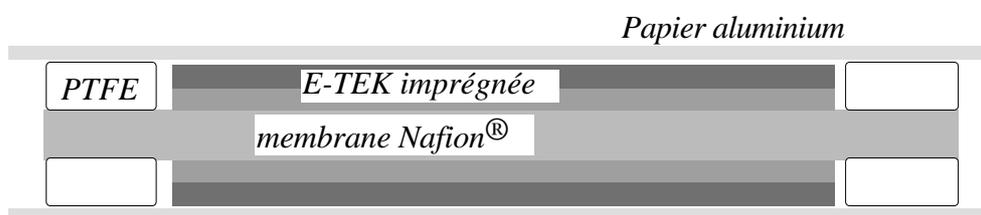


Figure III-3 : ensemble membrane - électrodes monté en sandwich dans du papier aluminium et calé par du PTFE pour l'opération de pressage à chaud.

Le futur cœur de pile est inséré entre deux plaques chauffantes en laiton préalablement réglées à 140°C. Celles-ci sont suffisamment massives (2 fois 3,5 kg) pour assurer une bonne homogénéité et stabilité de température sur toute la surface. La pression de serrage est immédiatement portée à 8 MPa (80 kg/cm²) pendant 1 minute 30 secondes.

Le cœur est ensuite retiré de son emballage de PTFE et d'aluminium, pour être stocké à sec dans du papier filtre, puis monté à **sec en cellule**.

III:A:1.3.4. Traitements avant test

La modification sans doute la plus importante de la méthode de préparation des cœurs de pile apparaît ici.

Le cœur n'est plus trempé dans une solution aqueuse avant montage, il est hydraté dans la cellule par un traitement spécifique qui se décompose en deux étapes. D'abord, la pile est soumise à une faible tension (inférieure à 0,5 V), sans sortie d'oxygène (les deux débits de gaz sont stœchiométriques) à 80°C et sous 4/6 bar de H₂/O₂. Ce pré-traitement dure autant de temps qu'il faut pour que le courant se stabilise (par exemple à environ 1 A/cm², avec des E-TEK à 0,35 mgPt/cm² sur Nafion[®] 117). On passe ensuite en régime normal : régulation galvanostatique pendant 24 heures au courant atteint avec débit d'oxygène proportionnel. Après quoi les tests peuvent commencer.

Cette hydratation passive dans la cellule (sans apport extérieur d'eau) a deux conséquences importantes au niveau de la sécurité de fonctionnement et du coût de fabrication de la pile. D'abord, les manipulations après pressage sont éliminées. Le risque de rupture mécanique lors d'un assèchement accidentel de la membrane (qui s'est produit plusieurs fois au début de ce travail) est éliminé. Ensuite, la pile peut être stockée à sec, à plat et montée plus facilement, ses cotes restant fixes. Une grande partie des manipulations à risques est ainsi éliminée.

III:A:2. AUTRES CŒURS DE PILE

III:A:2.1. Type Sorapec

Des cœurs de pile "Génération 4" (Cf. I:4.1.2.1. France, pour plus de précision) ont été testés sur notre dernière cellule. Ils semblent en tous points semblables au type standard décrit précédemment, si ce n'est une épaisseur légèrement supérieure (+ 0,1 mm environ). Le chargement en platine est toutefois légèrement inférieur à l'anode : environ 0,18 mgPt/cm² et toujours 0,35 mgPt/cm² à la cathode. Leur méthode de fabrication et leur composition restent confidentielles.

III:A:2.2. À très faibles chargements en Pt

Un travail important sur la fabrication et la caractérisation électrochimique de nouvelles électrodes (par pulvérisation sur divers supports) avait été entrepris par R. Mosdale [119]. Cette étude a été poursuivie par S. Escribano et a abouti à la fabrication de cœurs de pile de 100 cm² qui ont été testés sur notre dernière cellule.

La principale caractéristique de ces cœurs, qui les différencie du type standard, est leur chargement total en platine de l'ordre de 0,14 mgPt/cm² (au lieu de 0,7 mgPt/cm²). Elles ont été fabriquées par pulvérisation d'une suspension de carbone platiné, PTFE et Nafion[®] sur deux types de support :

- soit directement sur la membrane, avec ajout ou non d'un tissu de carbone contenant du PTFE comme couche de diffusion,
- soit sur le tissu, plus ou moins chargé en PTFE, qui est ensuite pressé sur la membrane.

Les procédures sont décrites dans la littérature [106, 189].

Nous présenterons comme exemple la plus originale dans sa conception. Celle-ci a été préparé selon la première procédure, avec pressage à chaud du tissu constituant la couche de diffusion. Nous la dénommerons SE1.

III:B: LES CELLULES PRÉCÉDENTES

Les premiers travaux sur les PAC-EPS dans notre laboratoire ont fait l'objet de la thèse de Frédéric Novel-Cattin intitulée *Élaboration et étude de pile à combustible selon la technologie électrolyte polymère solide*, 1990 [186]. Différentes études de fabrication et de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de cœurs de pile ont été menées sur de petites surfaces (1, puis 25 cm²). Les performances obtenues sur la cellule à poreux de surface 1 cm² étaient encourageantes : 0,7 V à 0,4 A/cm² sous 4/6 bar de H₂/O₂ à 70°C. Par contre une cellule de 25 cm² à 24 canaux parallèles de distribution a posé de nombreux problèmes : porosité, étanchéité, bouchons de matière, et donc contre-performances.

III:B:1. UNE CELLULE DE 25 CM²

Ces problèmes ont été résolus par R. Mosdale pendant sa thèse intitulée *Étude et développement d'une pile à combustible hydrogène / oxygène en technologie électrolyte polymère solide*, 1992, [135]. En effet, il a décidé de remplacer les canaux de distribution de gaz par un fritté de carbone supporté par des picots [132]. Le schéma de cette cellule est présenté sur la figure III-4.

File Name : "5x5ISO petit"
Title : (\3225x5ISO petit\:
Creator : (Claris CAD: Lase
CreationDate : (12:11 Mar
Pages : 1

Figure III-4 : Plan de perspective isométrique de la cellule 25 cm² réalisée par R. Mosdale lors de sa thèse (1992). Échelle 1/4.

(1) : pièces de serrages, (2) : isolant électrique, (3) : corps de cellule en acier inoxydable 316L, (4) : joints toriques, (5) diffuseurs de gaz poreux, (6) : cœur de pile. Échelle 1/4.

Ce dispositif non optimisé permettait d'obtenir les tensions de pile et d'électrode grâce à une électrode de référence, fournissant le potentiel mesuré sur la membrane. Il permettait également de réguler la température de cellule au-dessus de 30°C et de fonctionner sous pression. Les performances avec des cœurs de pile classiques E-TEK / Nafion[®] 117 étaient les suivantes : 0,76 V à 0,25 A/cm² sous 3/3 bar de H₂/O₂ à 80°C.

De plus, on a déjà ici l'avantage de pouvoir alimenter la pile en oxygène sec. En effet, une partie de l'eau produite par la pile est stockée dans le diffuseur de gaz poreux, qui est hydrophile. Des expériences à 30°C sans hydratation d'hydrogène sont même rapportées [190].

III:B:2. DES PROBLÈMES DE FONCTIONNEMENT

Cette cellule présentait les inconvénients suivants :

- des performances encore en deçà de celles publiées dans la littérature,
- une hydratation externe de l'hydrogène dans un bulleur pressurisé,
- une circulation d'hydrogène,
- un très fort débit d'oxygène pour évacuer l'eau produite et fonctionner correctement,
- un contrôle strict de l'hygrométrie des gaz en entrée et sortie, pour éviter tout assèchement ou noyade du cœur.
- une surface active trop petite pour envisager un empilement,

Une première analyse succincte du fonctionnement interne peut expliquer ces faiblesses. La distribution des gaz correspond au schéma de la figure III-5:

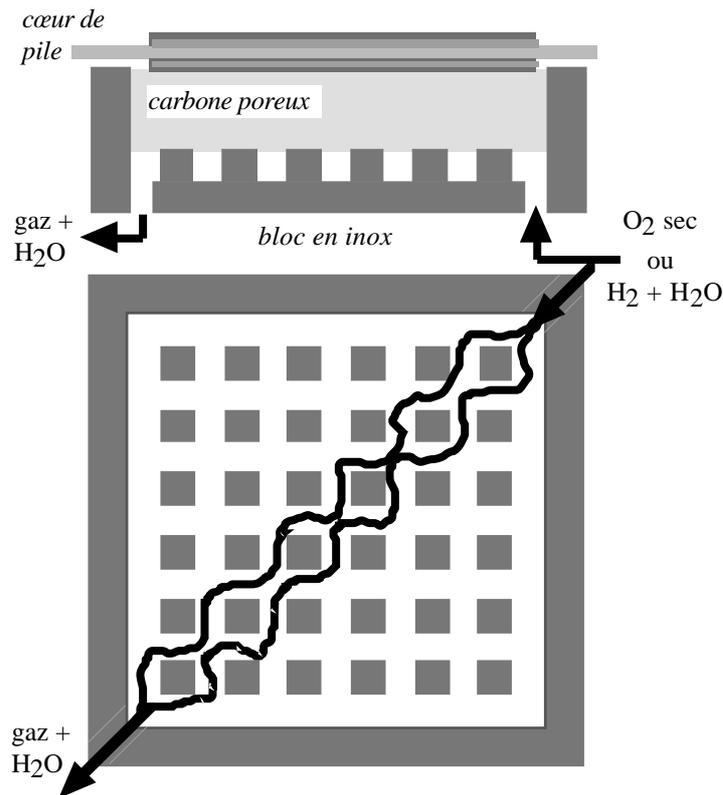


Figure III-5 : Schéma de principe de la distribution des gaz dans la cellule à picots et poreux de R. Mosdale. Le poreux et le cœur de pile ne sont pas représentés sur la vue de dessus (en bas).

Dans ce montage, la plus grande partie du gaz suit le chemin illustré ci-dessus, passant entre les picots, et restant en dessous du bloc de carbone poreux. Cette fraction du débit de gaz (oxygène ou hydrogène, les deux chambres de distribution sont symétriques) est perdue pour la consommation de la pile comme

pour l'évacuation de l'eau produite. D'autre part, les zones situées à l'écart du chemin préférentiel indiqué sur la figure III-5 fonctionnent peut-être, mais moins efficacement.

III:C: L'ENVIRONNEMENT DE FONCTIONNEMENT DES CELLULES 100 CM²

Les piles utilisées ici sont testées en contrôlant le courant (test galvanostatique) ou la tension (test potentiostatique). Les différentes données provenant de ces tests sont recueillies par le dispositif de mesure et d'acquisition. Le fonctionnement est aussi soumis à un système de sécurité. Ces trois points sont présentés dans cette partie.

L'assemblage est présenté ici dans une version complète, finale, après les modifications et améliorations apportées au cours de ce travail. Tous les équipements n'ont toutefois pas été utilisés simultanément.

III:C:1. CHARGE

Dans le montage électrique de la figure III-6, la charge électrique est le dispositif, qui prend la place du moteur ou de la résistance, dans lequel débite la pile :

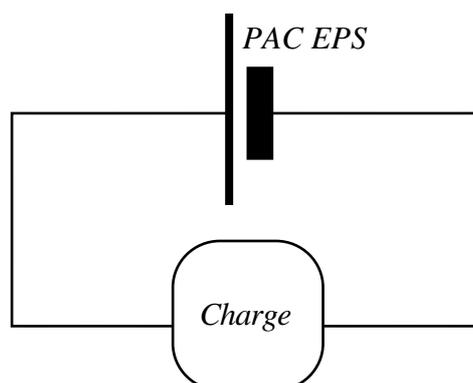


Figure III-6 : montage électrique de la pile.

Au contraire d'un moteur ou d'une résistance, cette charge doit être en mesure pour notre étude de fixer précisément soit la tension, soit le courant, dans le domaine suivant : de 0 à 2,5 V et de 0 à 100 A, puis 300 A (y compris pour de très forts courants à de faibles tensions).

C'est le rôle du matériel spécialement construit par la société SONEA.

III:C:2. CONTRÔLES, MESURES & ACQUISITIONS

III:C:2.1. Contrôles

Les paramètres imposés sont les suivants : le courant I (ou la tension U), la température de cellule T_c , les pressions d'oxygène P_{O_2} , d'hydrogène P_{H_2} et le débit d'oxygène Q et la pression de serrage P_s .

La charge est commandée par un micro-ordinateur Macintosh IISi, par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition National Instrument. Un programme QuickBasic permet une détermination de la longueur et de la stabilité des paliers de courant.

Une régulation de température, par circulation d'huile dans le corps de cellule, permet aussi d'imposer cette dernière. Les pressions de gaz sont fixées précisément par deux détendeurs successifs.

Le débit de gaz est fixé par une vanne pneumatique, contrôlée par un régulateur commandé par le micro-ordinateur de manière proportionnelle au courant.

Après avoir été grossièrement fixée par une série d'écrous, la pression de serrage est fixée dans notre dernière cellule par un dispositif mécanique d'excentrique. Celui-ci est alors contrôlé par un dynamomètre électronique précis à 0,5 kN près, mesurant donc une pression d'écrasement à 0,05 MPa près.

III:C:2.2. Mesures & régulations

La carte d'acquisition est utilisée pour transmettre à l'ordinateur les informations (transmises sous forme de signal de tension directe ou calibrée 0 - 10 ou 0 - 5 V) obtenues sur le montage par différents appareils de mesure.

III:C:2.2.1. Les mesure de tension

Il y a tout d'abord une série de prises de tension, comme l'illustre la figure III-7.

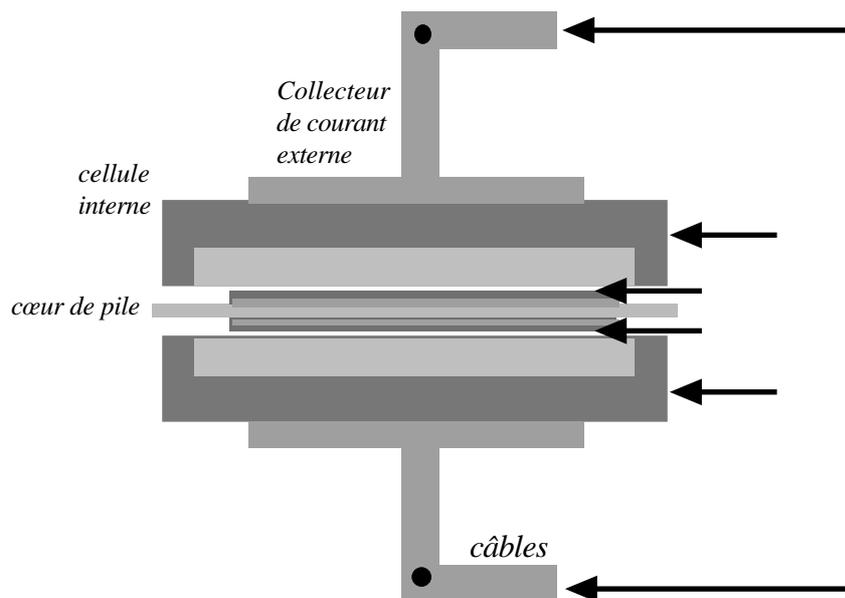


Figure III-7 : montage des capteurs de tension aux bornes du cœur de pile (X-X), de la cellule interne (Y-Y) et des câbles (Z-Z).

La tension prise entre les deux points Y correspond au potentiel de pile, tel qu'il est habituellement publié. Ils permettent de déterminer la valeur de r_c (défini au II:B:2.3.3. *Pertes ohmiques*).

Les points Z permettent de connaître les chutes de tension entre la cellule interne et les câbles du circuit, dues à r_{cc} .

En X, entre les distributeurs de gaz et les électrodes sont placés des **fils d'or** (isolés par une gaine de PTFE jusqu'au point de mesure) qui permettent de mesurer les chutes de tension à l'intérieur de la cellule, dues à $r_m + r_e$.

Le courant est lu sous forme d'un signal de tension 0 - 10 V, que l'on suit lors des expériences menées en potentiostatique. Ces signaux en tension (potentiels et courant) sont filtrés et amplifiés par un dispositif électronique éliminant l'essentiel des bruits parasites. Cela permet une précision de 0,25 mV sur le potentiel de pile (mesuré en Y), de 1 mV sur les autres potentiels et de 0,1 A sur le courant. Cette dernière valeur est augmentée à 0,33 A lorsque le calibre de la charge électrique est poussé à 300 A, à l'aide du booster.

III:C:2.2.2. Les autres mesures physiques

En entrée de pile sont mesurés les pressions et débits des gaz, par des capteurs qui retransmettent ces informations en 0 - 10 V à la carte d'acquisition. Seul le débit d'oxygène est enregistré, car celui d'hydrogène (sortie fermée) est proportionnel au courant.

La température est vérifiée par une sonde thermocouple, et enregistrée.

En sortie est mesurée la pression d'oxygène pour déterminer la perte de charge de l'oxygène dans la cellule.

III:C:3. LA SÉCURITÉ

Le système de sécurité agit en quatre points, tous reliés à une interruption des électrovannes placées en sortie des bouteilles.

- Un capteur de gaz réducteur (tel que H₂) type Oldham CEX 800, pour détecter une éventuelle fuite (il est par ailleurs relié au réseau de sécurité de la Formation Locale de Sécurité),
- une alarme à 125°C sur la lecture de température,
- une détection de tension négative par la charge électrique,
- un interrupteur manuel.

En pratique, il s'avère que seules les deux dernières sécurités ont été utilisées.

III:D: LES PREMIÈRES CELLULES DE 100 CM²

La première tentative de passage à 100 cm² a été effectuée par un simple agrandissement, en graphite (imprégné de résine phénolique pour le rendre imperméable), du modèle 25 cm² à picots réalisé par R. Mosdale et décrit précédemment. L'agrandissement n'a été réalisé qu'en largeur, l'épaisseur de la cellule restant identique, pour éviter un encombrement trop important. Ceci a eu pour résultat de fragiliser la cellule, et, dès les premiers montages, a conduit à une fissuration entraînant des fuites importantes de gaz. Avant cet accident, cette cellule reproduisait les mêmes problèmes de fonctionnement que ceux décrits sur la cellule de 25 cm² (débit d'oxygène très important, circulation et pré-hydratation externe de l'hydrogène), avec en plus des performances médiocres (0,7 V à 0,12 A/cm² à 60°C sous 3/4 bar de H₂/O₂).

Cet échec a permis de tirer deux conclusions importantes :

- le système de serrage par deux plaques de serrage avec une série d'écrous périphériques est délicat à manier avec une pièce fragile en graphite imprégné,
- le parcours du gaz doit être optimisé pour éviter que la plus grande partie ne soit perdue en passant entre les picots.

III:D:1. LA PREMIÈRE CELLULE : LE MODÈLE INOX CARRÉ

III:D:1.1. Modification de conception

Afin d'éviter les problèmes mécaniques, le dispositif de serrage précédent (2 plaques métalliques maintenues par de grandes vis) est conservé, mais le corps de cellule interne (confinement des gaz) est usiné en acier inoxydable 316L. De plus, l'utilisation d'un matériau autre que le graphite constitue un essai intéressant. Cette nuance d'acier est économique (par rapport au titane, autre candidat potentiel qui résiste aux conditions agressives de pile).

Afin d'améliorer les contacts entre la cellule interne et les collecteurs de courant en cuivre, ceux-ci sont désormais fixés solidement à l'aide d'une dizaine de vis sur le corps en acier.

III:D:1.2. Une nouvelle répartition de gaz

La principale avancée de ce prototype réside dans l'utilisation nouvelle qui est faite du poreux distributeur de gaz (carbone de fritté de type CP60, commercialisé par la société Vicarb). Cette version de cellule inaugure le principe de circulation de l'oxygène qui sera définitivement adopté à l'issue de cette étude.

Ceci tranche radicalement avec la distribution classique à canaux et permet une gestion de l'eau simplifiée, en stockant l'eau produite dans la chambre cathodique. Cette eau pourra migrer ensuite vers l'anode à travers la membrane, ce qui permettra d'utiliser de l'hydrogène sec en entrée de cellule.

En ce qui concerne la distribution des gaz, une modification de conception apparaît par rapport à un système à canaux : on ne maîtrise plus le trajet du gaz de manière directe, il ne s'écoule plus par un chemin unique. Ceci implique de prendre soin de la géométrie des orifices d'entrée et de sortie des gaz,

ainsi que de la répartition sous-jacente. Il faut forcer, d'une manière ou d'une autre, le gaz à passer à travers le milieu poreux, de façon homogène sur toute la surface. Ainsi, le fritté ne repose plus sur une série de picots, mais sur le fond de la plaque de confinement ce qui implique le trajet du gaz illustré par la figure III-8 pour l'exemple de l'oxygène.

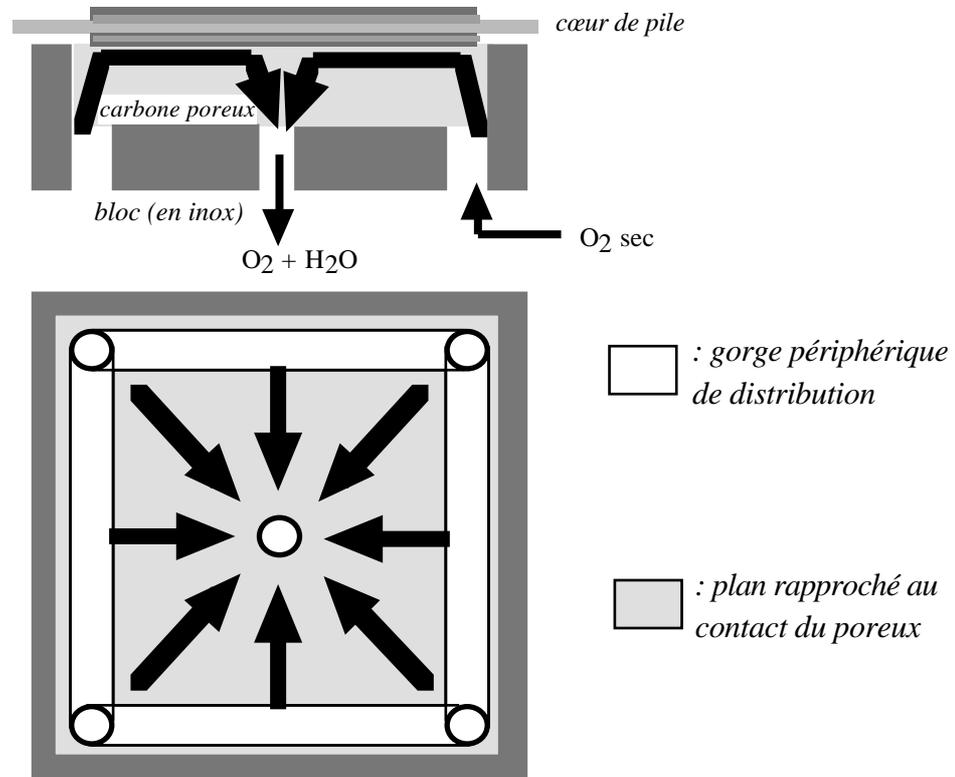


Figure III-8 : principe de répartition de l'oxygène dans la cellule inox carrée

La distribution de l'hydrogène est très similaire, mais sans sortie. En effet, des essais systématiques d'utilisation avec ou sans hydratation du combustible montrent qu'il est possible de s'en passer lors d'un fonctionnement stabilisé. Ceci confirme les hypothèses sur l'hydratation interne du flux d'hydrogène effectuées lors de la conception du dispositif, qui sont par ailleurs vérifiées par des calculs (Cf. II:C: *La gestion de l'eau dans notre système*). La circulation d'hydrogène n'est plus nécessaire.

III:D:1.3. Performances

Les performances restent toutefois loin de celles de la littérature, comme l'illustre la caractéristique de la figure III-9, obtenue en régime non isotherme :

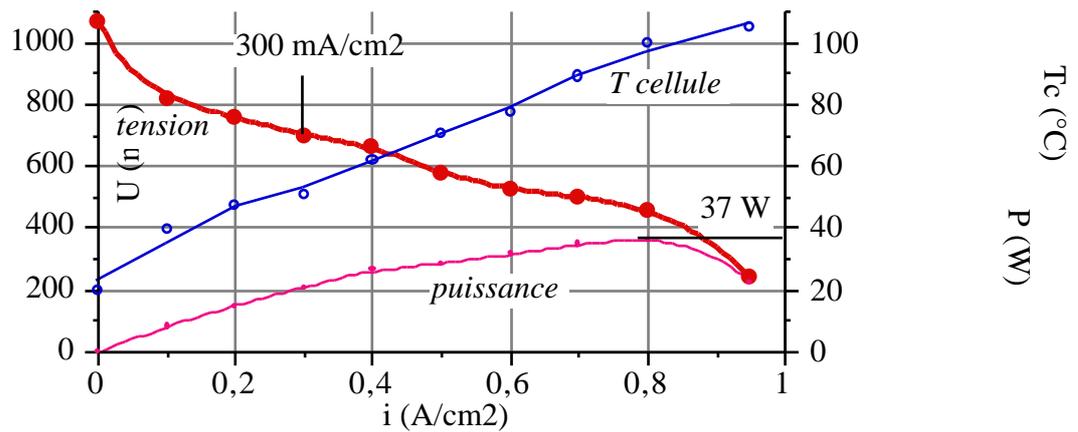


Figure III-9 : caractéristique de la cellule inox carrée (cœur de pile standard chargé à 0,35 et 2 mgPt/cm² à l'anode et la cathode respectivement) : $P_{H_2} = 4,0$ bar $P_{O_2} = 6,0$ bar, débit d'oxygène $Q = 150$ ln/h (rapport stœchiométrique $R_s = 5$ à 50, emport-vapeur variable), système à sortie centrale d'oxygène.

En effet, ces densités de courant résultent de courants importants, qui induisent un effet Joule suffisant pour modifier notablement la température de la cellule.

Cette cellule apporte les points positifs suivants par rapport à la précédente :

- des performances améliorées,
- l'abandon de l'hydratation externe de l'hydrogène (après celle de l'oxygène),
- la surtension anodique, mesurée grâce à un dispositif d'électrode de référence similaire à celui mis en place par R. Mosdale [132], s'est montrée très faible.

Les insuffisances de ce système sont les suivantes :

- le fonctionnement non isotherme,
- un débit de gaz non contrôlé précisément (le rapport stœchiométrique R_s est variable selon le courant), mais encore trop important,
- des zones mortes peuvent subsister, le parcours de l'oxygène n'étant pas aussi facile sur tous les trajets : les diagonales, plus longues, sont défavorisées.

III:D:2. LA DEUXIÈME CELLULE : LE MODÈLE À FOND AMOVIBLE

Le problème de la répartition des gaz semble crucial pour atteindre un fonctionnement homogène sur toute la surface. L'approche suivante est donc de construire un prototype simple et adaptable, permettant de modifier aisément cette répartition, tout en conservant le principe décrit ci-dessus.

III:D:2.1. Une distribution des gaz à géométrie variable

Une pièce supplémentaire amovible (le répartiteur de gaz) est placée entre le poreux et le corps de cellule. Elle permet de modifier un paramètre important, la longueur l de traversée de l'oxygène dans le poreux, comme l'illustre le schéma de la figure III-10.

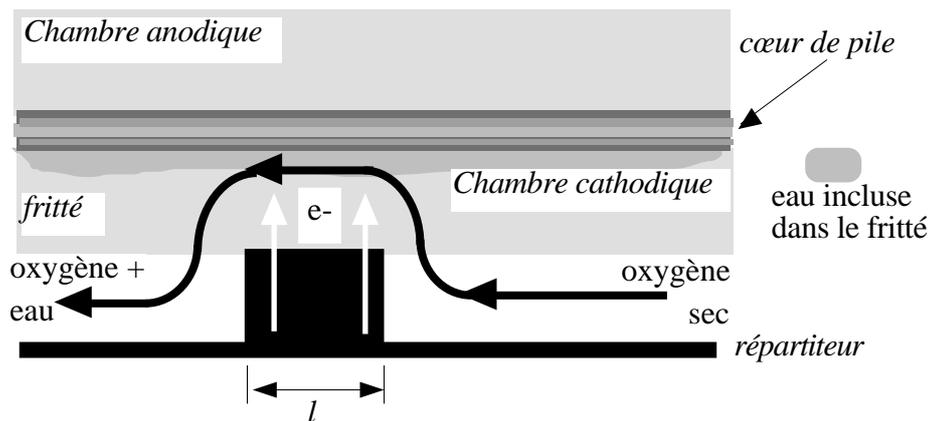


Figure III-10 : schéma de principe du passage de l'oxygène dans le fritté cathodique figurant la longueur l de traversée du poreux par l'oxygène.

De plus, le nombre d'orifices est ramené à deux, une entrée et une sortie pour chaque gaz, ce qui simplifie la cellule. La figure III-11 donne un schéma de ce montage.

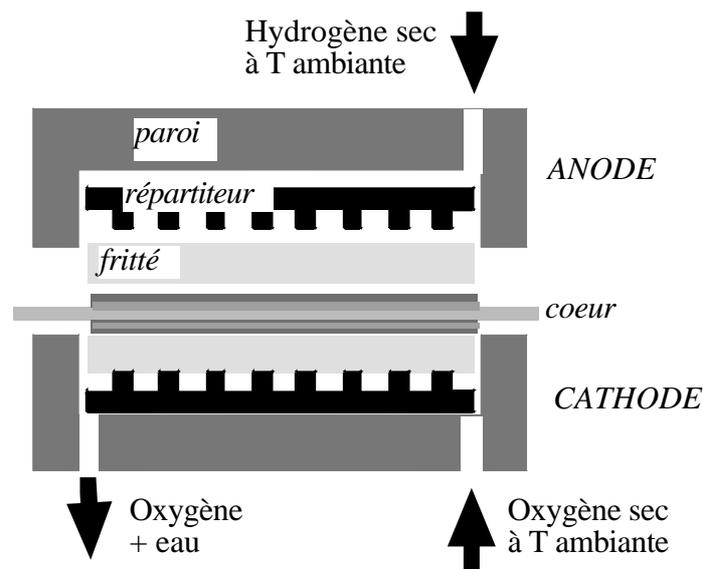


Figure III-11 : schéma de montage de la cellule à fond amovible (le serrage est toujours effectué par une série d'écrous périphériques dont on contrôle le serrage à l'aide d'une clé dynamométrique).

L'intégralité de la cellule interne est en acier inoxydable 316L, y compris les poreux.

Désormais, tous les tests sont effectués avec la sortie d'hydrogène fermée et des gaz secs.

Les surtensions anodiques mesurées sur la cellule précédente et sur celle-ci sont très faibles, quelle que soit la distribution d'hydrogène. Cette dernière sera donc rapidement réduite à un répartiteur à gorges croisées illustré sur la figure III-12.

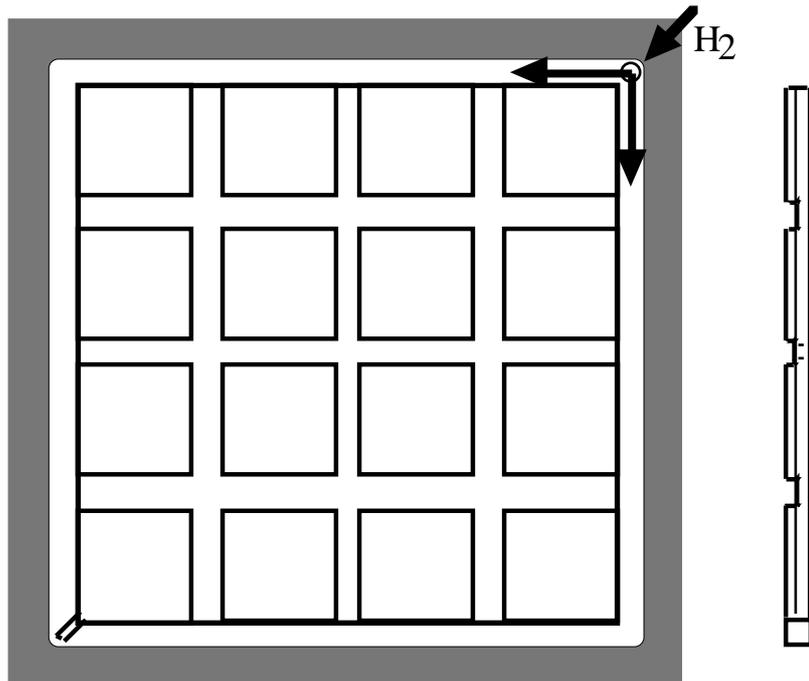


Figure III-12 : le répartiteur amovible retenu pour le compartiment anodique.

Les essais ont surtout porté sur le répartiteur d'oxygène. Différentes géométries ont permis de moduler la longueur l de fritté traversée par le flux de gaz. Le distributeur serpentin, qui réduit l au minimum, est donné en exemple sur la figure III-13.

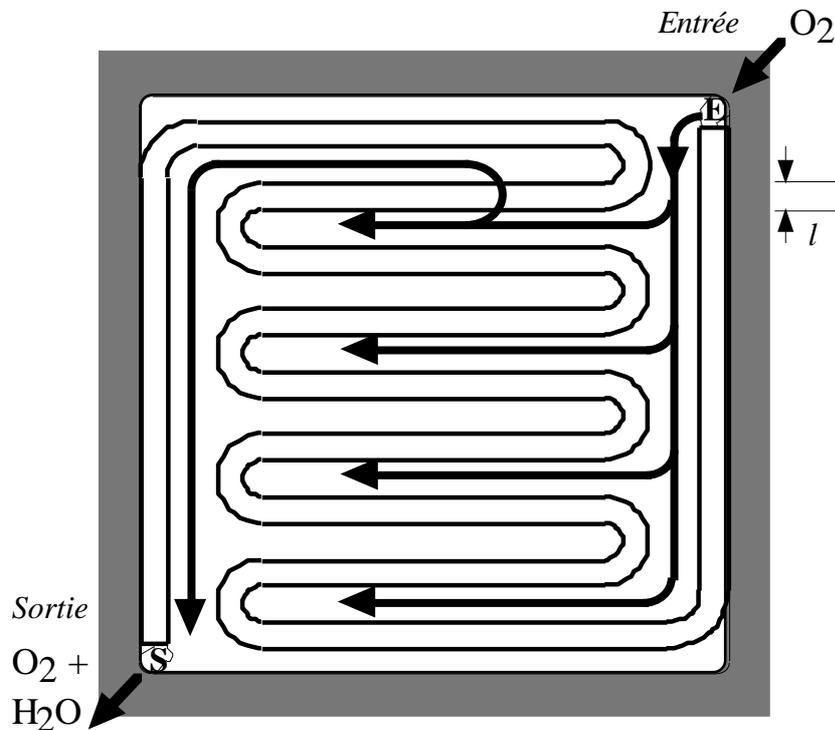


Figure III-13 : exemple de répartiteur cathodique à faible paramètre l .

Bien d'autres répartiteurs ont été testés pour déterminer la valeur optimale de l .

III:D:2.2. Choix des matériaux et de la géométrie de répartition

III:D:2.2.1. La corrosion

La première conséquence du fonctionnement en moyenne durée est une corrosion des pièces constituant l'élément de cellule. Le poreux, le répartiteur, et même le bloc de confinement, tous en acier inoxydable 316L, s'oxydent sur leurs zones de contact électrique dans la chambre cathodique.

Plus précisément, la corrosion a lieu dans le compartiment de sortie de la chambre cathodique, où peut se condenser l'eau liquide ultra-pure produite par la pile. La cause réelle de la corrosion est probablement une conjonction entre la grande densité de courant aux points de contact électrique et cette accumulation d'eau très corrosive sous 6 bar d'oxygène à une température localement supérieure à 100°C. Le contact avec la membrane de Nafion[®] ne semble pas en cause.

Cette corrosion a une conséquence importante. Le Nafion[®] (membrane et électrodes) du cœur de pile employé est empoisonné, c'est à dire partiellement échangé par des cations autres que H⁺. Ceci a été confirmé par des analyses élémentaires des eaux issues d'échanges effectuées après fonctionnement. Ces analyses ont montré une apparition de cations métalliques (essentiellement Fe III, non présents dans un cœur de pile neuf) à hauteur de 5 à 80% des sites sulfoniques. La dégradation progressive des performances est sans aucun doute liée à ce phénomène, qui entraîne une diminution du nombre de porteurs H⁺ lors du processus de conduction protonique, donc une réduction de i .

Ceci semble compromettre définitivement l'usage de cette nuance d'acier pour des cellules fonctionnant plus de quelques dizaines d'heures avec notre technologie de gestion de l'eau. En fait, on peut penser qu'un répartiteur de gaz n'imposant pas de grandes densités de courant aux points de contact électrique, tel que celui choisi pour la dernière cellule, pourrait résister. Cela reste à vérifier. Par ailleurs une technique de distribution différente (canaux par exemple) est peut-être moins sujette à ce problème, comme l'affirment Mallant et al à ECN [144].

III:D:2.2.2. Premières mesures de résistance de cellule

Nous avons mesuré la résistance de la cellule sans le coeur de pile, à température ambiante. En effet, une grande partie des pertes ohmiques peut provenir d'une résistance électronique importante dans le dispositif.

III:D:2.2.2.1. Montage

Un "cœur" de substitution, c'est à dire un fritté de métal de 0,6 mm, est mis à la place habituelle du coeur.

Un micro-ohmmètre AOIP OM20 de précision 1 μ est utilisé (calibre 20 μ , I = 1 A) dans le montage 4 fils illustré sur la figure III-14.

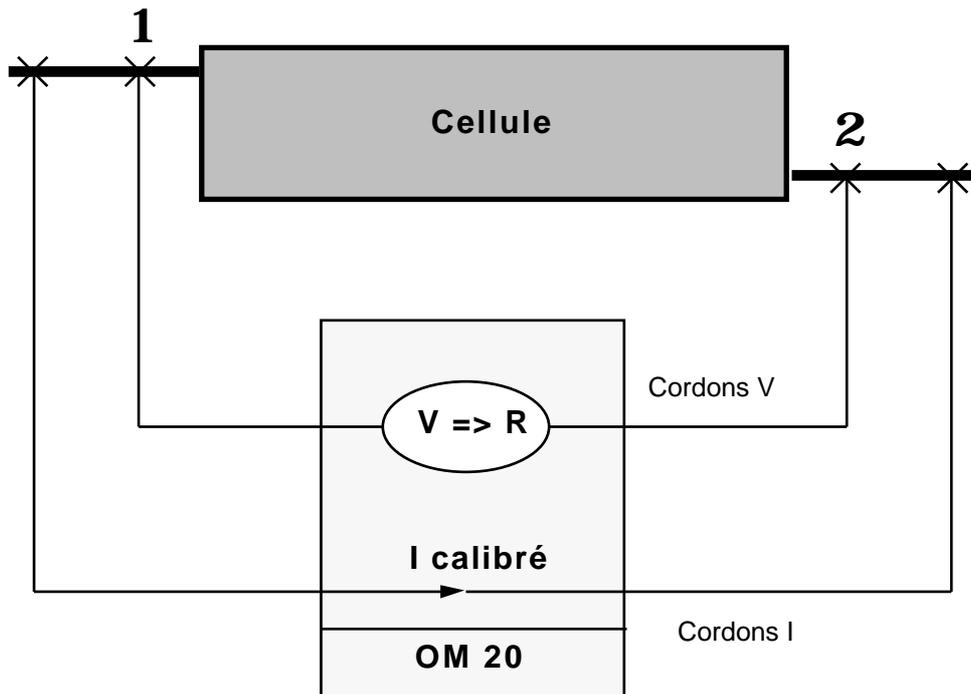


Figure III-14 : mesure de résistivité de notre deuxième cellule (inox à fond amovible), sans cœur de pile ; montage à 4 fils de l'OM20.

Ce montage permet de mesurer avec une grande précision la résistance entre les points 1 et 2 car il permet d'éliminer :

- la résistance des cordons V qui sont parcourus par des courants négligeables,
- les chutes de tension au niveau des résistances de contact puisque les points 1 et 2 sont traversés par des courants négligeables.

Ce montage permet de mesurer les résistances de la structure entourant le cœur de pile et des contacts internes en fonction du serrage dynamométrique exercé sur les écrous des plaques de serrage. La résistance mesurée est en effet la somme des résistances suivantes :

- contact entre les amenées de courant en cuivre et le corps, (r_{cc}),
- matériaux des pièces constituant la cellule et contact entre ces pièces (r_c).

Cette dernière dépend fortement de la pression de serrage P_s entre les pièces.

III:D:2.2.2.2. Résultats

Une première série de mesures a été effectuée en variant le couple de serrage appliqué aux écrous, de 0 à 14 N.m. Ce couple de serrage est proportionnel à la force de serrage exercée par chacun des 8 écrous serrés à la clé dynamométrique. Il reste une erreur importante sur ce facteur de proportionnalité qui n'a pu être mesuré précisément. Dans le cas idéal d'un coefficient de frottement vis/écrou/rondelle de 0,12 (pas d'usure, bon graissage...), 10 N.m correspondent à 7400 N verticaux, soit sensiblement 6 MPa calculés pour une pile de 100 cm². Cette valeur calculée de P_s est un maximum qui ne saurait être dépassé en pratique, les frottements étant sans doute sous-estimés. L'échelle des abscisses du graphe de la figure III-15 est donc donnée à titre indicatif :

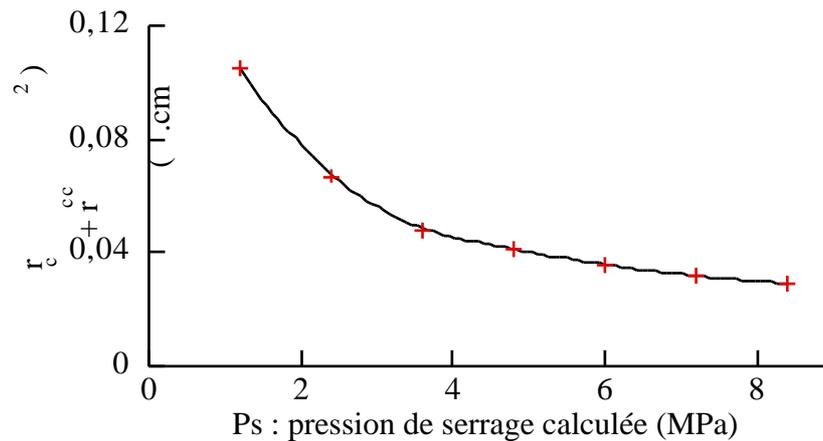


Figure III-15 : résistance spécifique de la deuxième cellule (inox à fond amovible), sans cœur de pile, $r_c + r_{cc}$, en fonction de la pression de serrage calculée par rapport au couple appliqué aux écrous.

La cellule est ici constituée du répartiteur serpentin et du fritté inox d'un côté, et d'un répartiteur à canaux (sans poreux) de l'autre. Le cœur avait été remplacé par un tissu d'acier inoxydable de 0,6 mm d'épaisseur. Des résultats similaires sont obtenus avec d'autres répartiteurs de gaz qui ne modifient pas la tendance et très peu les valeurs observées. En particulier l'apparition d'un contact supplémentaire (deux pièces au lieu d'une dans la chambre anodique par exemple) ne modifie pas fondamentalement cette résistance de cellule ; en effet sous 6 MPa calculés, la variation reste inférieure à $0,01 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Avec cette valeur (6 MPa), utilisée lors des caractérisations électriques, nous avons donc mesuré une résistance spécifique de cellule ($r_c + r_{cc}$) d'environ $0,04 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Malgré l'imprécision sur l'estimation de la pression de serrage (de l'ordre de 50%), nous obtenons une valeur de $r_c + r_{cc}$ très faible devant celle de la résistance spécifique de l'ensemble de la PAC ($r = 0,6$ à $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) calculée par ajustement des courbes courant - tension de fournies par ce montage.

III:D:2.3. Les performances

Le répartiteur de gaz constitue une pièce supplémentaire sous le poreux apportant ainsi une faible résistance électronique en série, de chaque côté de la pile. Ainsi, cette cellule ne permet que d'évaluer relativement nos différentes géométries sans établir de performances absolues, comparables à celles de la littérature.

III:D:2.3.1. Les améliorations

Les résultats en terme de puissance sont du même ordre que ceux de la cellule précédente, alors qu'elles sont ici altérées par la pollution de l'électrolyte.

L'amélioration du fonctionnement est plus qualitative que quantitative. Du fait des changements intervenus dans la cellule, on peut désormais mener à bien des tests de moyenne durée, d'une stabilité et d'une reproductibilité plus grandes que précédemment. Ils peuvent désormais être effectués en galvanostatique, et maintenus sur plusieurs dizaines d'heures (figure III-16).

Figure III-16 : Chronopotentiométrie de la deuxième cellule à fond amovible ($l = 10$ mm), cœur de pile standard 117 (0,35 et 2 mgPt/cm²), 4/6 bar de H₂/O₂ à 80°C, emport-vapeur $e_v = 10\%$, densité de courant : $i = 0,3$ A/cm².

À différentes densités de courant, la pile a supporté des fonctionnements ininterrompus de plusieurs centaines d'heures. Les gaz ne sont pas hydratés avant leur entrée en cellule, et la sortie d'hydrogène est fermée.

De plus, le débit d'oxygène nécessaire à un bon fonctionnement peut être réduit à une valeur correspondant à un emport-vapeur de l'ordre de 10 à 20%.

Enfin, la surtension anodique reste très faible, comme le montre la figure III-17. Celle-ci est mesurée à l'aide d'une électrode de référence MMS analogue à celle utilisée par R. Mosdale [132]. Ceci confirme que l'essentiel des pertes est dû à la cathode ou des zones mortes.

figure III-17 : caractéristique électrochimique de la cellule inox à fond amovible (cœur de pile standard 117 chargé à 0,35 et 2 mgPt/cm² à l'anode et la cathode respectivement) : P_{H2} = 4,0 bar P_{O2} = 6,0 bar, emport-vapeur e_v : 10 à 50%, système utilisant un paramètre $l = 20$ mm, température variant de 30 à 100°C. Chaque palier est stabilisé sur plusieurs heures.

III:D:2.3.2. Les solutions pour une amélioration ultérieure

Il faut tempérer les mesures de performances électrochimiques par les critiques suivantes, qui seront prises en compte par la suite :

- non contrôle de la température de fonctionnement à une densité de courant donnée,
- impossibilité de faire des bilans en eau,
- inhomogénéités de température non quantifiables sur tout le volume de la cellule,
- pression de serrage non mesurée, et inhomogène sur la surface de la pile,
- corrosion à moyen terme (quelques centaines d'heures).

Néanmoins, cette cellule aura permis de déterminer qu'une valeur plus grande de l paraît préférable. Même si ce paramètre ne semble pas avoir d'influence directe sur les performances, une traversée plus longue permet un fonctionnement stabilisé sur une plus longue durée (avec une réserve d'eau plus grande dans les poreux), avec des performances au moins aussi élevées, et une facilité de fabrication bien plus grande. De plus, la symétrie de la géométrie de répartition semble aussi jouer un grand rôle dans les chemins préférentiels suivis par l'oxygène dans la chambre cathodique. Il faut faire en sorte d'imposer des pertes de charge aussi proches que possible à tous les chemins.

Par ailleurs, il apparaît une **conclusion** importante quant au manque à gagner en performances pures par rapport à celles publiées dans la littérature. Un problème se posait à propos de la valeur trop élevée de la résistance spécifique de ces piles ($r = 0,6$ à 1 .cm²). La présence de zones mortes pouvait être soupçonnée. Par ailleurs, ce surcroît de résistance pouvait avoir son origine aussi bien dans le cœur de

pile, que dans les contacts entre ce cœur et la cellule, ou encore dans la cellule elle-même. Cette dernière cause est éliminée par les mesures de résistance de cellule sans cœur.

Il reste donc à mesurer la résistance de contact entre le cœur et la cellule (expérience *des fils d'or*, Cf. *III:C:2.2.1. Les mesure de tension*). Ceci doit être fait après avoir pris soin d'améliorer la fabrication du cœur pour éviter les zones mortes dues à un mauvais contact ionique membrane / électrode sur une partie de la surface.

III:E: LA TROISIÈME CELLULE : CIRCULAIRE À SERRAGE À CENTRAL

À la fin de ce travail, nous sommes parvenus à une cellule optimisée de PAC EPS que nous allons présenter dans cette partie. Ce montage sert désormais de banc de test pour les nouveaux cœurs de pile produits par S. Escribano dans notre laboratoire.

III:E:1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

III:E:1.1. Distribution des gaz

Les conclusions des essais précédents nous amènent à choisir une valeur élevée du paramètre l . La longueur de la traversée de fritté par le flux d'oxygène est donc portée à une valeur maximum compte tenu de notre surface, dans le cadre de la distribution radiale inverse (figure III-18) d'hydrogène et d'oxygène.

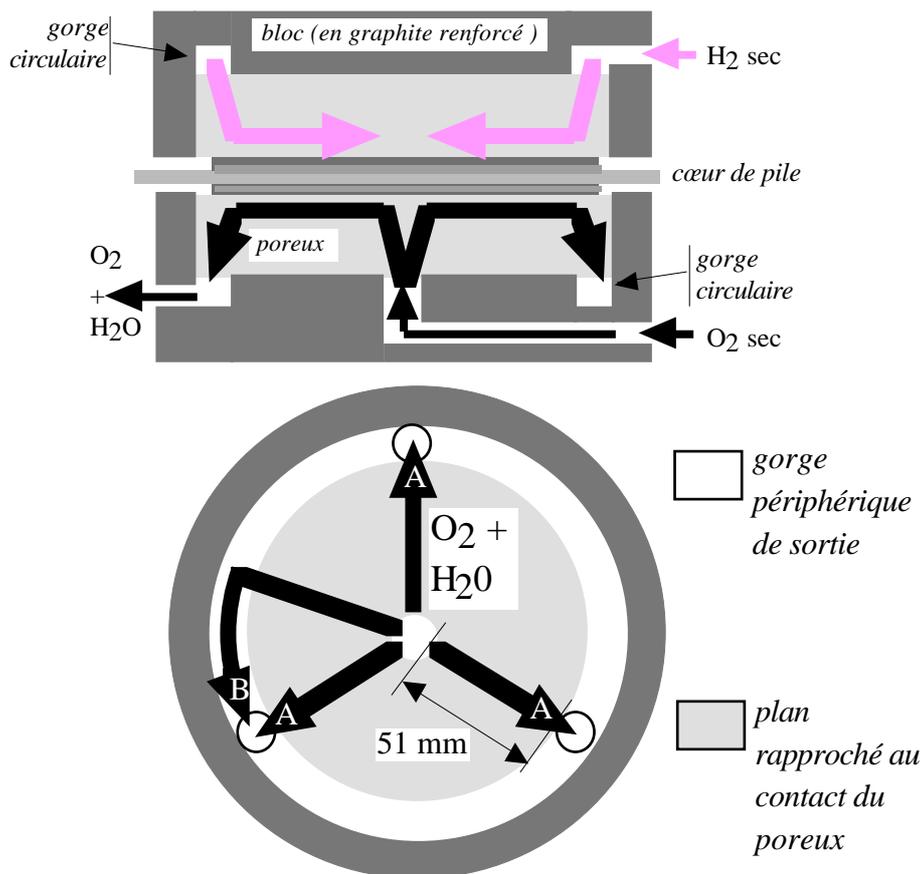


Figure III-18 : principe de distribution radiale inverse des gaz et de la gestion de l'eau dans la dernière cellule à serrage central. Les flèches A et B représentent les différents trajets de l'oxygène depuis l'orifice central d'arrivée et les trois orifices périphériques percés dans la gorge de sortie.

La géométrie circulaire simplifie singulièrement la fabrication par l'usage du tour au lieu de la fraiseuse numérique. Mais surtout, elle est choisie pour sa symétrie, afin d'égaliser les pertes de charge entre les différents chemins suivis par l'oxygène dans la chambre cathodique. Le distributeur amovible de la cellule précédente fait désormais corps avec la paroi de cellule (appelée aussi *bloc de confinement*). L'annexe 1 donne le plan de la plaque oxygène (figure A1). Les trois sorties sont réunies par une fourche à trois branches. Celle-ci est ensuite reliée à des condenseurs d'eau, puis à une vanne pneumatique de régulation de débit.

Les solides poreux utilisés sont principalement du type CP60. Ils ont des pores de diamètre moyen de 33 μm environ et une porosité donnant 48% de vide environ. D'une densité proche de l'unité, ils sont légers et offrent une résistance à la compression suffisante ($> 7 \text{ MPa}$). Ils ont été sélectionnés pour leur caractère hydrophile et leur résistance mécanique et chimique parmi différents matériaux (acier inox 316L, graphite poreux, carbone vitreux dispersé et carbone poreux) de différents grades (tailles de pore et porosités).

Le bloc de confinement des gaz est en graphite AXF5-QX, imprégné de résine phénolique, inattaquable dans les conditions de fonctionnement et de meilleure tenue mécanique que la nuance CGWX utilisée au commencement de ce travail.

III:E:1.2. Montage

Les expériences précédentes nous ont amenés aux améliorations pratiques suivantes :

- Un bain thermostaté et un circuit d'huile dans les plaques de cuivre (qui servent aussi de répartiteurs pour le serrage central) permettent d'atteindre 120°C.
- Une isolation thermique et un contrôle de la température en deux points différents, une prise au centre et une en périphérie. Ceci permet de vérifier que l'écart de température ne dépassait jamais quelques °C.
- Un dispositif de condensation et de récupération de l'eau en sortie d'oxygène permet de mesurer le débit d'eau évacué par la cellule.
- Une expérience de mesure locale de la tension directement sur coeur de pile (expérience des **fil d'or**, Cf. III:C:2.2.1. *Les mesure de tension*).
- Un système de serrage central par excentrique (Cf. photographie dans l'annexe), contrôlé par un capteur de contrainte en continu. Il permet d'assurer une pression homogène et connue sur le coeur de pile et donc de contrôler son écrasement. Le serrage de la cellule a été fixé à 2,7 MPa après des tests de différentes valeurs (tenant compte des mesures de résistance de cellule décrites au III:E:3.1. *Résistances de la cellule seule*). Ce serrage est assuré par les deux collecteurs externes de courant en cuivre. Ils sont vissés à la paroi de cellule et enduits d'une graisse à contact chargée à l'argent.
- Les systèmes de contrôle et d'acquisition décrits précédemment permettent désormais un fonctionnement autonome de l'expérience, l'ordinateur fixant lui-même les paliers de courant en jugeant leur stabilité.

Les plans des figures A2 et A3 de l'Annexe 1 illustrent ce montage.

III:E:1.3. Choix de la distribution radiale inverse

L'option de faire pénétrer l'hydrogène par la gorge périphérique a été choisie après l'expérience suivante. Le même cœur de pile a été monté avec l'entrée d'hydrogène branchée dans un cas au centre et dans l'autre cas en périphérie de la plaque anodique en graphite renforcé. Ce changement d'arrivée a été effectué sans démontage et dans les mêmes conditions de fonctionnement. Il apparaît en effet que les démontages et remontages altèrent les qualités du cœur de pile, et donc ses performances. Ceci permet la comparaison directe des résultats (figure III-19).

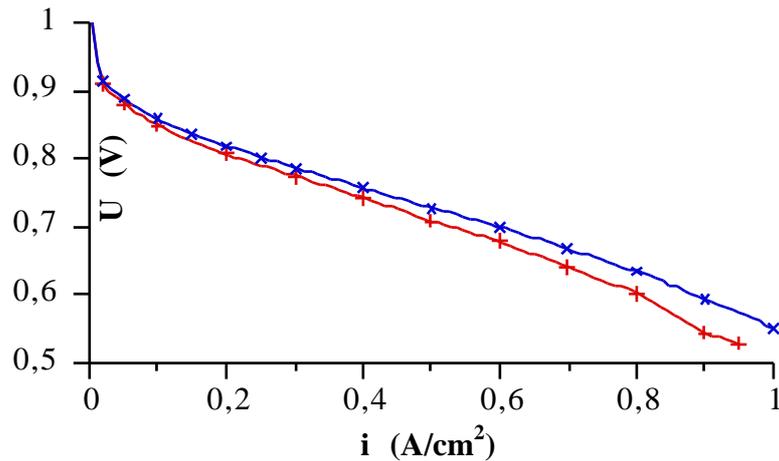


Figure III-19 : courbes courant-tension de la dernière cellule (à serrage central) à 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, cœur de pile standard 117 (0,35 et 2 mgPt/cm² à l'anode et la cathode respectivement) ; (+) arrivée centrale de l'hydrogène ; (x) arrivée périphérique de l'hydrogène.

Cette amélioration des performances (+ 10 à 20% en courant) est aussi constatée à 80°C sur plusieurs cœurs de pile. On peut l'attribuer à une meilleure hydratation de l'hydrogène. Il est en effet observé de visu que le poreux cathodique contient plus d'eau en périphérie qu'au centre, ce qui est logique étant donné le sens du trajet de l'oxygène dans la chambre cathodique, et la température plus faible de quelques degrés à la périphérie. Il apparaît donc qu'une grande partie de l'eau migrant, par rétro-diffusion de la chambre cathodique à la chambre anodique à travers la membrane, le fait à la périphérie de la pile, comme l'illustre la figure III-20.

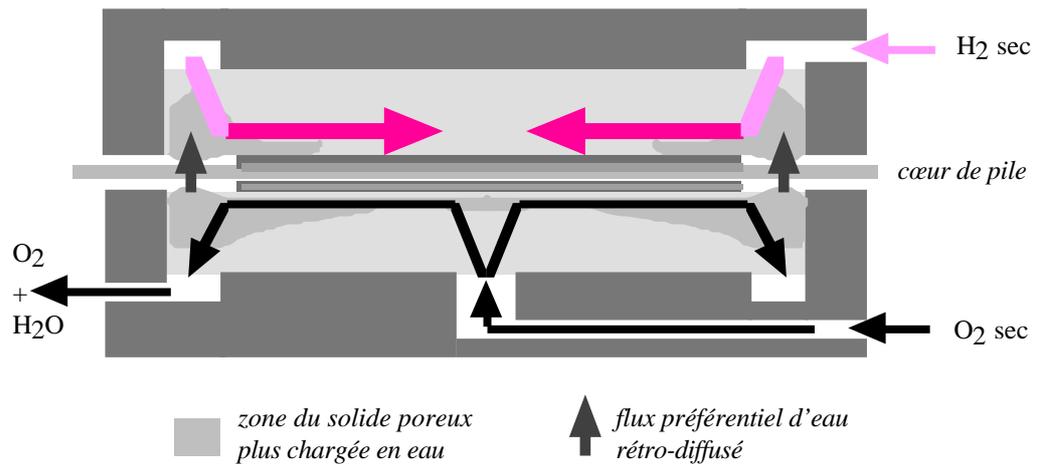


Figure III-20 : chemin préférentiel de l'eau rétro-diffusant de la chambre anodique à la chambre cathodique à travers la membrane.

Une zone de 5 mm de large environ est en effet dépourvue du tissu hydrophobe constituant l'électrode. Arrivant par la périphérie, l'hydrogène dispose donc d'un délai plus grand pour s'hydrater, avant d'être consommé, que s'il entrait dans le poreux par le centre.

III:E:1.4. Mesures de l'eau présente dans les poreux de carbone

Au démontage, après fonctionnement stabilisé de plusieurs centaines d'heures à environ 80°C sous 4/6 bar de H₂/O₂, l'observation des frittés de carbone immédiatement après l'arrêt de la pile nous apprend que de l'eau liquide est présente au sein de leurs pores. Une pesée permet de déterminer la quantité d'eau présente.

Les pores constituent environ 48% du volume de ce type de solide poreux. Dans notre cas (des cylindres de diamètre 121 mm et de hauteur 5 mm), cela représente un volume libre de 27,6 cm³.

Quantitativement, les mesures sont données dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : quantités d'eau pesées dans les frittés au démontage de la cellule. (*) la mesure effectuée après fonctionnement du cœur de pile au Nafion® 112 (50 μm) n'a pu être reproduite, car nous n'avons disposé que d'un seul cœur de ce type.

cœur de pile	chambre	masse d'eau (g)	fraction du volume libre occupé
standard 117	cathode	10 ± 2,3	36%
	anode	0,35 ± 0,2	1,3%
standard 112 (*)	cathode	7,2	26%
	anode	5,2	19%

On a vérifié que la décompression n'avait pas d'influence sur le chargement en eau des frittés de carbone. Il apparaît en fait que ces poreux sont très hydrophiles.

On constate là encore l'effet important de l'utilisation d'une membrane plus fine, telle que le Nafion® 112. Celle-ci s'avère bien plus perméable à l'eau : le fritté anodique est, après fonctionnement,

bien plus hydraté qu'avec des cœurs de pile au Nafion[®] 117. Cette perméabilité plus importante peut être expliquée par la finesse de la membrane et aussi par un chargement en eau plus grand de la membrane Nafion[®] 112, par effet de peau (le rapport Surface / Volume est ici plus important que pour le Nafion[®] 117).

Par ailleurs, quelles que soient les quantités obtenues, on constate que la partie centrale du poreux cathodique en contact avec l'électrode est visiblement moins chargée en eau. Cette observation purement qualitative permet de penser que cette zone (toujours inférieure à 15% de la surface de l'électrode) fonctionne moins bien que le reste de la pile.

Enfin, on observe que la périphérie du poreux cathodique, en contact direct avec la membrane, s'avère bien plus hydratée. Ce constat confirme la conclusion précédemment exposée concernant le mécanisme d'hydratation interne de l'hydrogène incident (Cf. III:E:1.3. *Choix de la distribution radiale inverse*).

III:E:2. RÉSULTATS DE FONCTIONNEMENT

Le prototype présenté dans cette partie a fourni des résultats en sensible progrès, tant au niveau des performances que de la durée de fonctionnement.

Les cœurs de pile utilisés sont désormais obtenus avec le protocole final de fabrication, optimisé pour des surfaces de 100 cm², décrit précédemment. Les électrodes sont toutes deux chargées à 0,35 mgPt/cm² et la membrane est du Nafion[®] 117 (*standard 117*), sauf dans le cas d'une seule expérience conduite avec du Nafion[®] 112 (*standard 112*). Nous nous sommes attachés à montrer la reproductibilité de nos résultats en réalisant des expériences sur de nombreux cœurs de même type. Quelques expériences sont menées à bien sur des cœurs fournis par la SORAPEC (*génération 4*) ou par S. Escribano.

III:E:2.1. Caractérisations électrochimiques

III:E:2.1.1. Caractéristiques

Des courbes courant-tension sont tracées en galvanostatique (avec des paliers après stabilisation de la tension de l'ordre de l'heure). Chaque courbe est répétée plusieurs fois avec le même cœur et avec d'autres cœurs du même type (en particulier pour le standard 117). Dans chaque cas, une (ou plusieurs) valeur(s) de la densité de courant, choisie en général entre 0,5 et 1 A/cm², est imposée sur plus de 24h pour en vérifier la stabilité.

Les conditions de pression et de température sont les suivantes : 80 et 100°C sous 4/6 bar de H₂/O₂. La première température est une valeur assez courante dans la littérature qui permet la comparaison. La seconde température permet des performances supérieures en conservant de l'eau liquide dans les solides poreux de répartition. Les conditions de débit sont données par l'emport-vapeur, sauf pour les faibles densités de courant où un débit minimum, toujours supérieur à 15 ln/h, a du être maintenu.

Chaque courbe U(i) est ajustée sur l'équation simple (I-2), comme cela est communément admis dans la littérature. Le domaine de densité de courant utilisé pour ces courbes est de 0 à 1 A/cm². La limitation par la diffusion n'intervient pas à 100°C, ni en dessous de 0,9 A/cm² à 80°C. Les ajustements sont donc effectués sur les domaines représentés par des traits pleins sur les courbes.

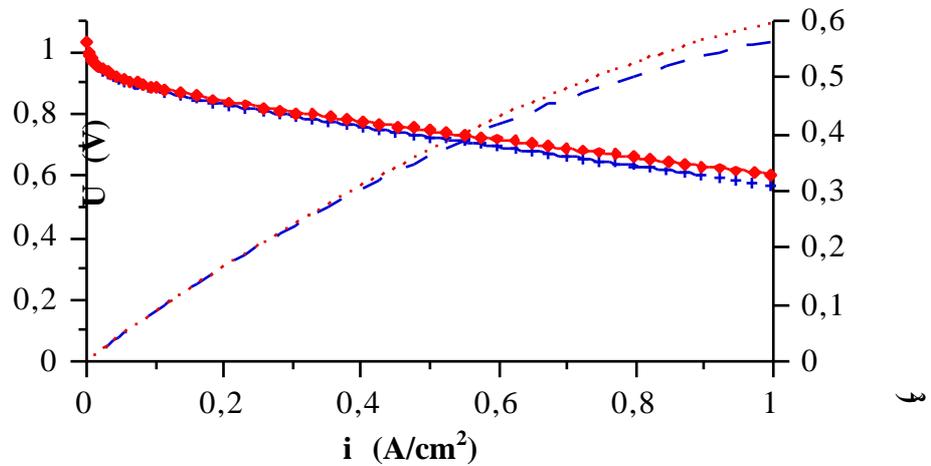
III:E:2.1.1.1. Standard 117

Figure III-21 : courbes courant-tension (avec les densités de puissance) des cœurs de pile standard 117 ($2 \times 0,35 \text{ mgPt/cm}^2$) à 80 et 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur e_v : 25 à 40%, serrage : 2,7 MPa ; (+) tension de pile à 80°C ; () à 100°C ; (--) densités de puissance à 80°C ; (...) à 100°C.

Retenons la valeur de la densité de courant à 0,7 V, usuellement prise pour les comparaisons : 0,7 A/cm² à 100°C (0,6 A/cm² à 80°C). Elle a été vérifiée par un test de longue durée à 100°C (plus de 100 heures). On peut noter une densité de puissance de 0,6 W/cm² à 1 A/cm².

III:E:2.1.1.2. Cœurs de pile SORAPEC génération 4

Ces cœur fournissent des résultats exactement similaires à ceux obtenus avec des cœurs de pile standard 117. Rappelons qu'ils diffèrent par un chargement en platine légèrement inférieur à l'anode (0,18 au lieu de 0,35 mgPt/cm²) et par un protocole de fabrication spécifique.

Ces expériences ont pour intérêt principal de nous permettre de valider les résultats précédents avec d'autres cœurs de pile.

III:E:2.1.1.3. Standard 112

Un cœur de pile utilisant la membrane Nafion[®] 112 (50 μm) a été testé pendant une centaine d'heures environ. Fabriqué selon le même protocole que le standard 117, il montre des performances très supérieures, bien que les résultats présentés ici (figure III-22) n'aient pu être optimisés, en particulier pour le paramètre e_v . Cette expérience est d'abord effectuée pour nous permettre d'évaluer les différentes composantes de la résistance de notre système, en donnant une valeur de la résistance spécifique de la membrane.

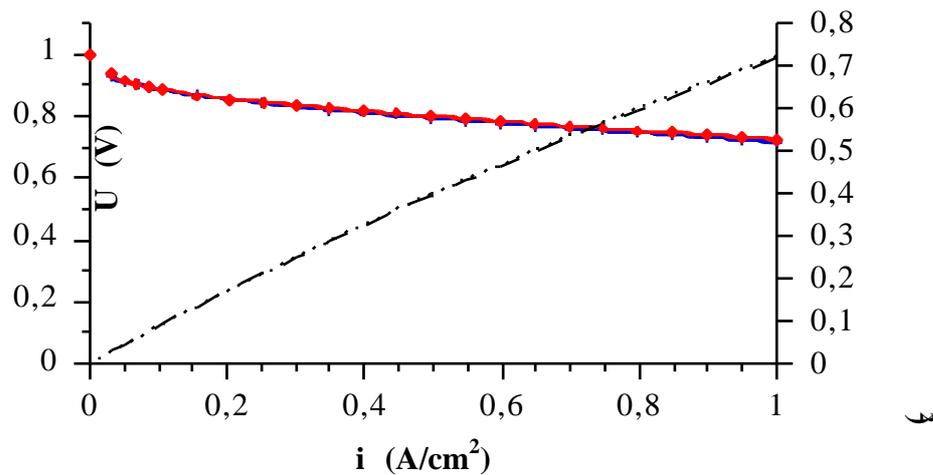


Figure III-22 : courbes courant-tension (avec le densité de puissance) des cœurs de pile standard 112 ($2 \times 0,35 \text{ mgPt/cm}^2$) à 80 et 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur e_v : 25% et 30 à 50% respectivement, serrage : 2,7 MPa ; (+) tension de pile à 80°C ; (x) à 100°C ; (---) densités de puissance à 80°C ; (...) à 100°C.

La charge, au moment de ces expériences, ne pouvait dépasser un courant de 100 A, soit une densité de courant de 1 A/cm^2 . Ainsi, les tensions obtenues restent supérieures à 0,707 V à 80°C et 0,724 V à 100°C. On atteint alors une densité de puissance de $0,72 \text{ W/cm}^2$, puissance qui serait dépassée en utilisant la charge actuelle (utilisable jusqu'à 300 A).

Cette valeur de 1 A/cm^2 a été stabilisée pendant plus de quatre heures. Des tests de plus longue durée n'ont pu être effectués car la pile a cyclé par paliers pendant presque toute la durée de cette expérience. La finesse de la membrane, donc sa fragilité, a entraîné sa rupture à la suite d'un incident. Un séjour accidentel prolongé (8 heures) à pression ambiante mais à 100°C a provoqué son assèchement, ce qui a induit sa perforation lors de la remise en pression. Ce genre de membrane n'a pas encore atteint le même niveau de sécurité que les autres.

III:E:2.1.1.4. Piles à très faibles chargements

S. Escribano nous a donné différents cœurs de pile à tester sur cette dernière cellule. Présentons par exemple le cœur de pile SE1, dont les performances sont données par la figure III-23.

Si les performances (0,7 V à 0,53, 0,61 et 0,66 A/cm² à 80, 100 et 115°C respectivement) n'atteignent pas celles du standard 117, elle s'en rapprochent beaucoup. Ceci est tout à fait remarquable si l'on garde à l'esprit le chargement en platine cinq fois plus faible (au total : 0,14 au lieu de $2 \times 0,35 = 0,70 \text{ mgPt/cm}^2$). En ce qui concerne le fonctionnement de cellule, ces expériences montrent que l'emport-vapeur convenable à un fonctionnement stabilisé dépend grandement de la nature du cœur de pile. Une valeur aussi faible que $e_v = 10\%$ n'est pas utilisable sur des cœurs SORAPEC ou standard.

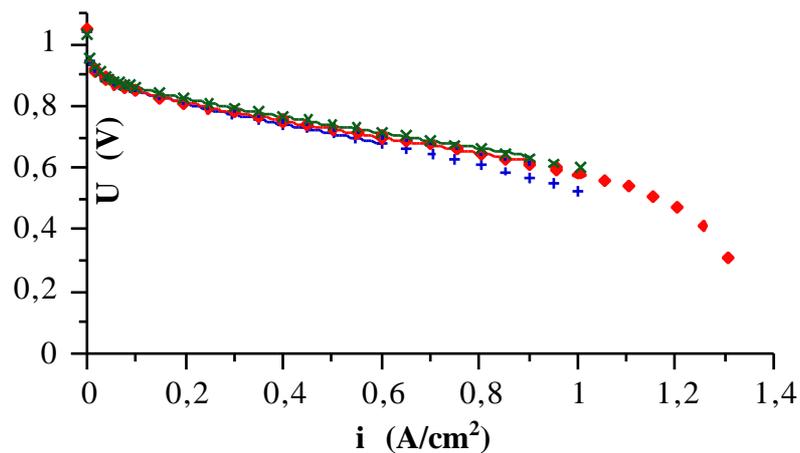


Figure III-23 : courbe courant-tension du cœur de pile SE1 ($0,14 \text{ mgPt/cm}^2$ sur Nafion[®] 117) à différentes températures sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur e_v : 10%, serrage : 2,7 MPa ; (+) tension de pile à 80°C ; () à 100°C ; (x) à 115°C.

III:E:2.1.1.5. paramètres d'ajustement

Les paramètres b (pente de Tafel), i_0 (courant d'échange apparent) et r (chute ohmique) sont déduits des ajustements de l'équation simple (I-2) par la méthode des moindres carrés. Ces valeurs sont présentées dans le tableau III-2 pour les différents types de cœur de pile testés dans les conditions précédentes.

$$(I-2) \quad U = E_{th} - r \cdot i - b \cdot \log(i/i_0)$$

avec, comme nous l'avons déjà vu :

$$(II-3) \quad E_{th} = - \frac{G}{n \cdot F}$$

Connaissant la variation de G en fonction de la température et de la pression, il est facile de calculer que, pour des pressions anodique et cathodique totales de 4/6 bar, on a :

- $E_{th} = 1,214 \text{ V}$ à 80°C, car les pressions partielles de H_2 et O_2 sont de 3,5 et 5,5 bar en tenant compte de la pression partielle de vapeur d'eau,
- $E_{th} = 1,196 \text{ V}$ à 100°C sous des pressions partielles de 3/5 bar,
- $E_{th} = 1,179 \text{ V}$ à 115°C sous des pressions partielles 2,33/4,33 bar.

Remarque

Conformément à la pratique décrite au I:D:2.2. *La modélisation des courbes caractéristiques*, nous négligeons la deuxième valeur de la pente de Tafel (double de la première) pour les grandes surtensions ($U < 0,8 \text{ V}$ environ), devant l'importance de la chute ohmique dans ce domaine de densité de courant.

Tableau III-2 : valeurs des paramètres d'ajustement de l'équation (I-2) aux courbes expérimentales obtenues sur les différents cœurs de pile montés dans la cellule 3 à serrage central. Conditions : 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, membrane Nafion[®] 117 (sauf standard 112). Le domaine d'ajustement est environ de 0,5-0,6 à 0,99 V, évitant la zone de diffusion.

type de cœur et membrane	température (°C)	b (V/déc.)	i ₀ apparent (μA/cm ²)	r (Ω.cm ²)
standard 112	80	0,066 ± 0,001	1,6 ± 0,2	0,114 ± 0,001
	100	0,066 ± 0,004	3,3 ± 1,8	0,108 ± 0,005
standard 117	80	0,063 ± 0,001	1,2 ± 0,2	0,268 ± 0,002
	100	0,062 ± 0,001	2,6 ± 0,3	0,244 ± 0,002
SORAPEC g4/ 117	80	0,066 ± 0,002	2,2 ± 0,4	0,260 ± 0,004
	100	0,076 ± 0,003	19 ± 5	0,228 ± 0,005
ES1 / 117	80	0,060 ± 0,001	0,20 ± 0,03	0,248 ± 0,003
	100	0,055 ± 0,003	0,14 ± 0,08	0,219 ± 0,005
	115	0,056 ± 0,002	0,6 ± 0,3	0,211 ± 0,005

Étant donné le peu de points à faible densité de courant sur les courbes du cœur de pile standard 112, les valeurs correspondantes de b et i₀ sont à considérer avec prudence. Ceci explique en particulier l'incertitude relative plus importante constatée sur le courant d'échange. Toutefois, b et i₀ sont du même ordre que pour les mêmes électrodes sur Nafion[®] 117, ce qui permet de justifier la qualité de l'ajustement. Nous pourrions ainsi utiliser les valeurs de r obtenues pour les calculs des composantes de résistance spécifique de membrane.

En dehors de la grande différence entre Nafion[®] 112 et 117, il est possible de faire les remarques suivantes :

- La montée en température de 80 à 100°C, toutes choses égales par ailleurs, a un effet positif sur la résistance spécifique de la pile. Ceci provient bien sûr de l'augmentation de conductivité du Nafion[®] et de la diminution de la surtension d'activation avec la hausse de la température.
- Les valeurs des pentes de Tafel b et des courants d'échange i₀ obtenus sont conformes à la littérature [53, 131].
- Les résistances spécifiques des cœurs de pile ES1 sont plus faibles que pour le standard 117. Ceci doit s'expliquer par un meilleur contact ionique entre la membrane et l'électrode volumique. La pulvérisation directe de l'électrolyte sur la membrane à chaud doit probablement améliorer l'interpénétration des chaînes polymères.

III:E:2.1.2. Expériences à 120 °C

Les performances obtenues sur les cœurs de pile standard 117 à 120°C sont à peine supérieures à celles obtenues à 100°C. L'influence de l'augmentation de température de 100 à 120°C est bien plus faible que lors du passage de 80 à 100°C. Ce résultat peut provenir de l'effet pervers de la pression partielle d'eau décrit précédemment (Cf. II:C: *La gestion de l'eau dans notre système*). De plus, le faible débit nécessaire au maintien d'un emport-vapeur inférieur à 50% ne permet sans doute pas de répartir un flux

homogène de comburant sur l'ensemble de la surface de pile. L'évacuation de l'eau est alors moins efficace sur une partie de cette surface.

Toutefois, un fonctionnement à cette température a plusieurs avantages car il permet :

- une gestion thermique plus facile, car le T entre la pile et la source froide (atmosphère extérieure) est plus grand, ce qui facilite l'évacuation de la chaleur,
- un fonctionnement à plus faibles débits d'oxygène.

III:E:2.1.3. Influence de la nature du cœur de pile

Il est à noter que la nature du cœur de pile intervient dans la gestion de l'eau. Le cœur SE1, élaboré avec une couche de diffusion à fort chargement de PTFE, montre une progression importante de la densité de courant à 0,7 V en fonction de la température (figure III-24) au delà de 100°C, contrairement au standard.

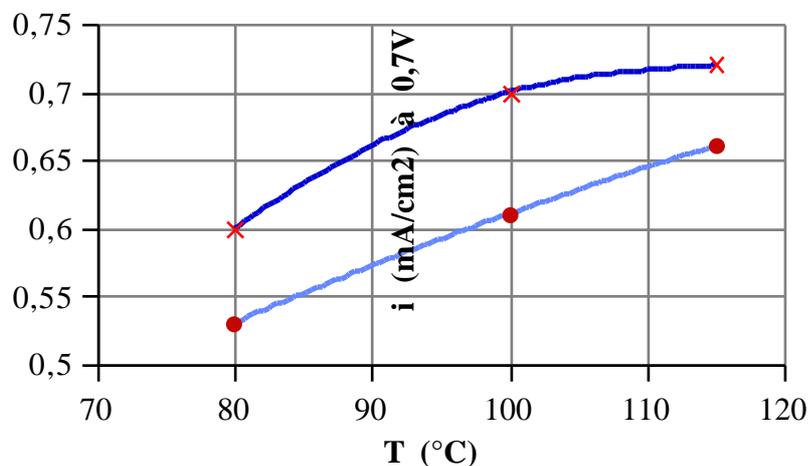


Figure III-24 : évolution de la densité de courant à 0,7 V en fonction de la température sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène. (●) cœurs de pile SE1 chargé à 0,14 mgPt/cm² sur Nafion[®] 117, emport-vapeur e_v 10%, (x) standard 117 (2 x 0,35 mgPt/cm²), e_v 25 à 60%.

Paradoxalement, cette progression au-delà de 100°C doit être liée au fait que, dans ce cas, l'emport-vapeur nécessaire à un bon fonctionnement est bien plus faible que pour les cœurs de pile standard 117. Ceci est sans doute lié à la composition de la couche de diffusion, et en particulier au taux de chargement élevé de l'élément hydrophobe (le PTFE) dans ce tissu de carbone par rapport à la quantité de Nafion[®]. On peut aussi penser à la très faible quantité d'électrolyte présente dans la couche active (dépôt inférieur à 0,2 mg de Nafion[®] par cm²).

III:E:2.1.4. Variation de l'emport-vapeur nécessaire avec les cœurs de pile utilisé

Les conditions d'utilisation optimale de notre système laissent une grande latitude de valeurs possibles au paramètre e_v . Nous avons expérimentalement vérifié avec des cœurs de pile standards 117 qu'il était possible de faire fonctionner notre cellule sans problème avec des valeurs comprises entre 15 et 50%. Cette souplesse d'utilisation permet d'éviter soit un assèchement soit une inondation du cœur de pile. Le solide poreux constitue un réservoir - tampon qui permet une bonne gestion de l'eau.

Il faut nuancer cette affirmation par quelques remarques :

- La nature du cœur de pile influe beaucoup sur cette plage de valeurs autorisées. Les cœurs standards et SORAPEC supportent effectivement l'intervalle [15-50%], mais ceux de S. Escribano permettent une utilisation stabilisée avec une valeur de e_v inférieure à 4% (probablement due à la couche de diffusion).
- L'influence de e_v n'est pas tout à fait indépendante de la température. En effet, un débit d'oxygène légèrement supérieur à celui correspondant à l'emport prévu est nécessaire. Il s'agit probablement d'un problème de répartition homogène du débit d'oxygène sur toute la surface.

III:E:2.2. Fonctionnement de moyenne durée

Cette cellule a fonctionné sans autres problèmes pendant plusieurs mois (soit plusieurs milliers d'heures) et continue de fonctionner à l'heure actuelle toujours sans décroissances des performances.

Un grand nombre d'essais stabilisés a été effectué sur des durées de 10 à 250 heures, à des densités de courant comprises entre 0,4 et 1 A/cm² avec des cœurs de pile de type standard 117 mais aussi avec ceux fournis par la SORAPEC, type *génération 4*. Ces tests ont permis de confirmer certaines valeurs de palier obtenues sur les courbes courant tension présentées précédemment. Ce sont eux aussi qui ont permis de sélectionner les valeurs convenables d'emport-vapeur utilisées pour tracer ces caractéristiques électriques.

Citons par exemple l'expérience suivante, réalisée sur 40 heures avec un cœur de pile standard 117, sous 4/6 bar de H₂/O₂ à 80°C, et illustrée par la figure III-25. Le début de cette courbe représente la période d'hydratation du cœur monté sec en cellule.

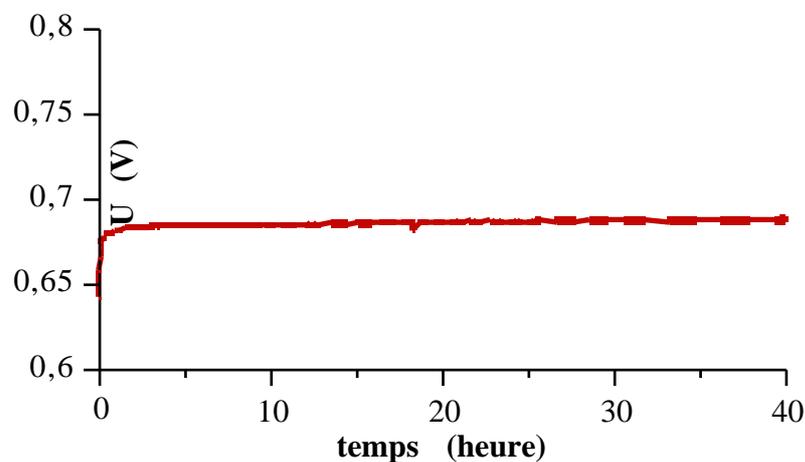


Figure III-25 : essai de fonctionnement de moyenne durée avec une densité de courant fixée à 0,6 A/cm² ; l'épaisseur du trait représente l'incertitude sur la lecture de tension. Cœur de pile standard 117, 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène à 80°C, emport-vapeur e_v 25%.

Des résultats montrant une stabilité similaire ont été obtenus avec les autres types de cœur. Citons ainsi le montage du cœur SE1, avec lequel, par exemple, le palier 0,709 V (0,6 A/cm² ; 100°C ; e_v = 10% ; 4/6 bar de H₂/O₂) a été conservé sur plus de 40 heures.

III:E:2.3. Influence de la pression

III:E:2.3.1. Caractéristiques

Des essais de fonctionnement ont aussi été effectués à des pressions plus basses que le standard 4/6 bar de H₂/O₂. La figure III-26 présente un exemple de ce type d'expérience.

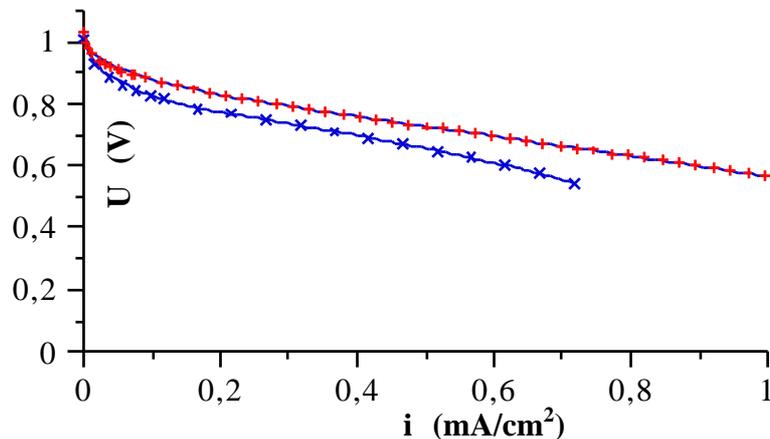


Figure III-26 : caractéristique courant-tension de la cellule à serrage central sous pression de 2/2 (x) et 4/6 (+) bar d'hydrogène et d'oxygène à 80°C, emport-vapeur e_v 20%, cœur de pile standard 117.

On remarque que la surtension d'activation est plus importante qu'à plus haute pression. La courbe tracée sous 2/2 bar s'écarte de la linéarité dès 0,4 A/cm². La limitation par la diffusion intervient donc à de plus faibles densités de courant.

III:E:2.3.2. Variation de U avec la pression

Pour aborder un peu mieux ce phénomène, on peut tracer la variation de la tension de pile en fonction de la pression **totale** d'oxygène, celle d'hydrogène restant fixe (figure III-27).

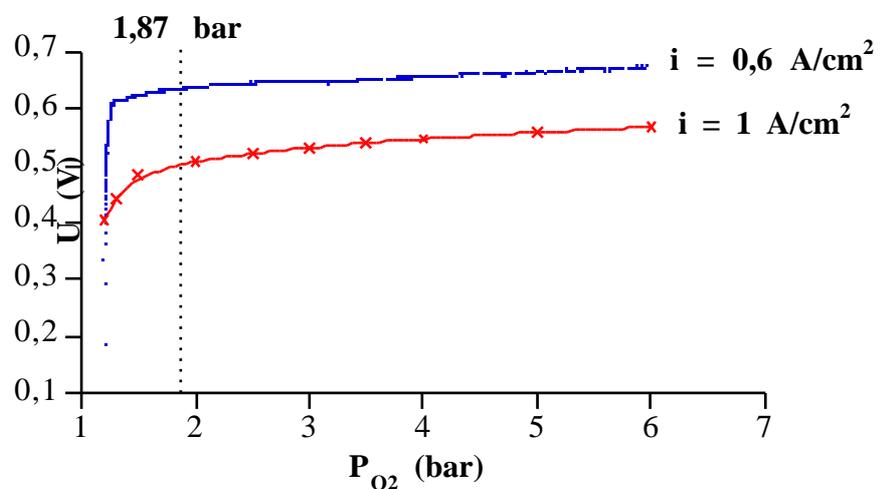


Figure III-27 : variation de la tension de pile en fonction de la pression **totale** d'oxygène ($P_{H_2} = 4$ bar). Température 80°C, emport-vapeur e_v variant de 20% à 100% quand P_{O_2} baisse, cœur de pile SORAPEC génération 4.

Cette courbe expérimentale nous permet de constater que l'influence de la pression devient considérable en dessous de 2 bar. En effet, la condition de présence d'eau liquide, déterminée à l'aide des calculs effectués précédemment (Cf. II:C: *La gestion de l'eau dans notre système*) n'est plus respectée. À 80°C et sous un rapport stœchiométrique $R_s = 6$, il faut une pression supérieure à 1,87 bar. La chute de tension constatée aux pressions totales d'oxygène inférieures à cette valeur s'explique par une déshydratation de la phase Nafion® et un fonctionnement chaotique.

Plus précisément, nous avons pu vérifier qu'en régime normal, tant que de l'eau liquide était présente dans le système, la variation de la tension de pile est linéaire en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène (figure III-28). Cette conclusion rejoint celle de Mizuhata et al [94].

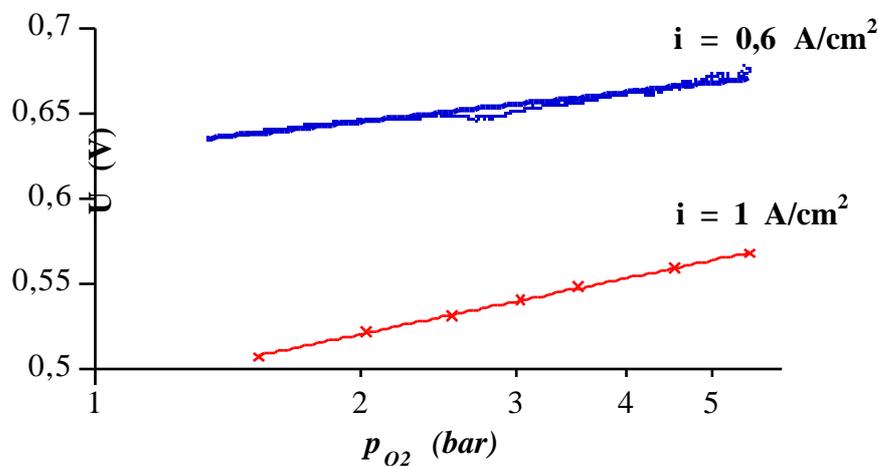


Figure III-28 : variation linéaire de la tension de pile en fonction du logarithme de la pression **partielle** d'oxygène, la pression totale d'hydrogène est fixée à 4 bar, même données que précédemment. La courbe du haut représente la tension de pile à 0,6 A/cm² et celle du bas à 1 A/cm² à 80°C, cœur de pile SORAPEC génération 4.

Les pentes observées (0,06 V/déc. à 0,6 A/cm² et 0,11 V/déc. à 1 A/cm²) sont inférieures à celles présentées par Mizuhata et al [94] (0,15 et 0,35 V/déc.). Notre système paraît donc moins sensible à une baisse de pressions.

III:E:2.4. Essai en air

Quelques essais en air ont été tentés sur notre dernière cellule. Des problèmes importants de stabilité liés au débit d'air apparaissent. Le rapport stœchiométrique R_s nécessaire au fonctionnement reste formellement le même que pour l'oxygène pur ($R_s = 5$ ou 6 par rapport à l'oxygène, avec un cœur de pile standard 117). Ceci impose des débits considérables, car l'air ne contient que 20% de O₂. Dans de telles conditions de débit, il n'est plus possible de maintenir de l'eau liquide dans le solide en carbone fritté, à moins de diminuer considérablement la température. Toutefois, même dans ce cas, le régime stationnaire reste difficile à établir, comme l'illustre la figure III-29.

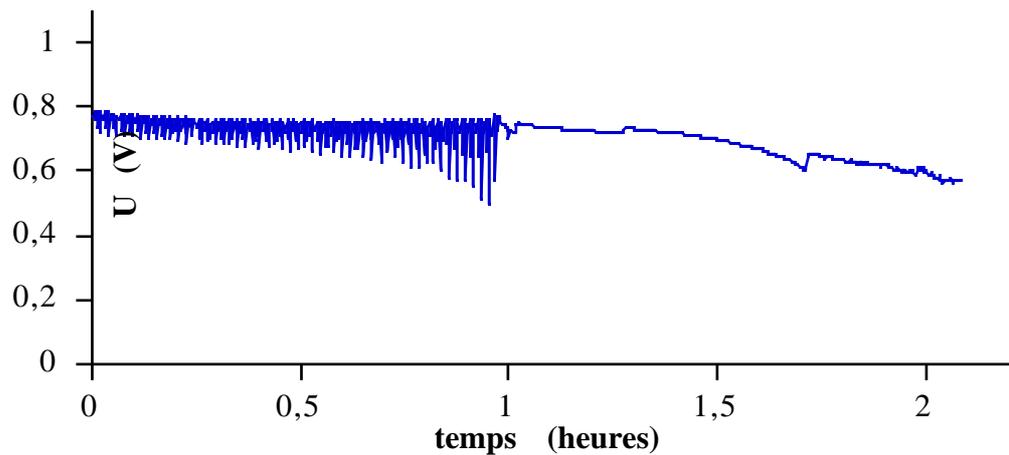


Figure III-29 : Chronopotentiométrie à $0,22 \text{ A/cm}^2$ de notre dernière cellule avec de l'air comme comburant. Pressions de 4/6 bar de H_2/air , cœur de pile standard 117, température 50°C , emport-vapeur e_v 30% (l'instabilité de la première heure est due à un défaut de régulation du débit de sortie d'air).

Ce problème d'instabilité peut être attribué à une mauvaise répartition de la concentration d'oxygène sur toute la surface. Il semble donc lui aussi lié à un défaut d'homogénéité du débit d'air sur toute la surface de pile. Il peut alors se produire des accumulations d'azote sur les chemins défavorisés par une perte de charge plus importante, provoquant des zones mortes par défaut de comburant. Il devient nécessaire de penser à la mise au point d'un diffuseur pour équilibrer les différents chemins de traversée du poreux (Cf. *Conclusion*).

À titre purement indicatif, nous pouvons quand même présenter une courbe courant-tension obtenue sur une durée totale de moins d'une heure (figure III-30).

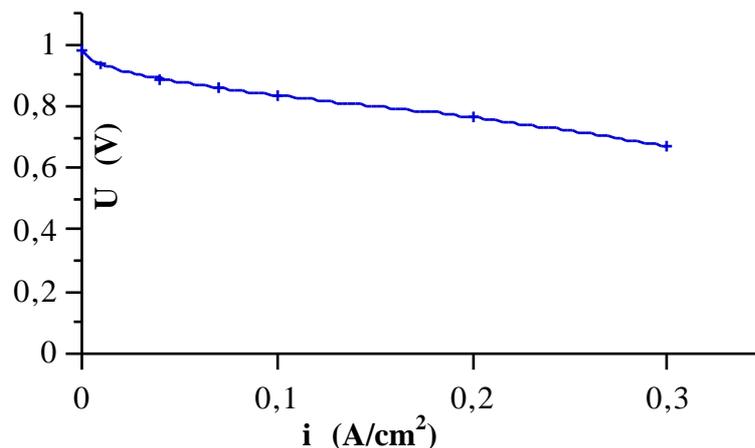


Figure III-30 : caractéristique $U(i)$ de notre dernière cellule avec de l'air comme comburant. Pressions de 4/6 bar de H_2/air , cœur de pile standard 117, température 100°C , emport-vapeur $e_v > 100\%$: un tel régime ne peut être que transitoire dans la mesure où de l'eau est encore présente.

Remarquons malgré ce problème d'instabilité que nous obtenons une courbe comparable à celle obtenue en oxygène pur sous une pression de 2 bar. Ceci laisse penser qu'une fois le problème de répartition réglé, les performances d'un tel système en air pourrait devenir intéressantes.

III:E:3. ÉVALUATION DES RÉSISTANCES

Rappelons les différentes composantes de la résistance de notre montage, illustrées sur la figure III-31.

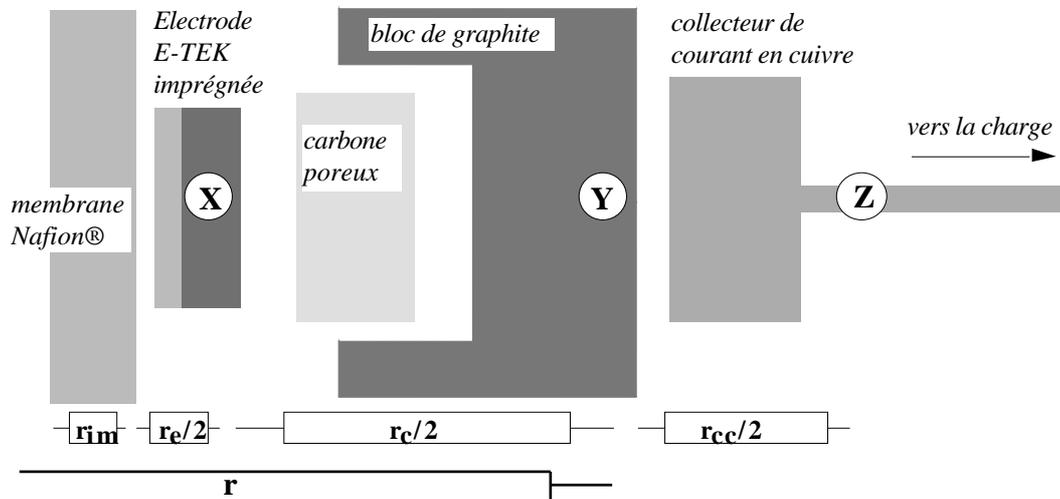


Figure III-31 : schéma des différents composants de la résistance de cellule (seule une demi-cellule est représentée), X, Y et Z font référence aux différents points de mesure de la tension. r est la somme de r_m , r_e et r_c , sans r_{cc} car la tension de pile (celle affichée dans les courbes) est prise en Y.

III:E:3.1. Résistances de la cellule seule

La conclusion du montage précédent (Cf. III:D:2.3. *Les performances*) était que la trop grande chute ohmique de nos résultats d'alors n'était pas due à une résistance électronique des composants de la cellule, mais à d'autres causes. Un montage similaire à celui utilisé précédemment a permis de vérifier cela sur cette dernière cellule à serrage central. Toutefois, pour se prémunir contre d'éventuelles augmentations des résistances de contact avec le courant, une source de courant de 19 A est utilisée (au lieu de 1 A précédemment). Par ailleurs, afin d'identifier les résistances de contact cœur / poreux entre le fonctionnement réel et celui simulé, le simili-cœur en acier est remplacé par un mince tissu de carbone (Zoltek PWB3). Enfin, les prises de tension sont effectuées en Y (figure III-31), pour déterminer r_c seul. On observe une diminution linéaire de la résistance spécifique en fonction de la température entre l'ambiante et 100°C (figure III-32).

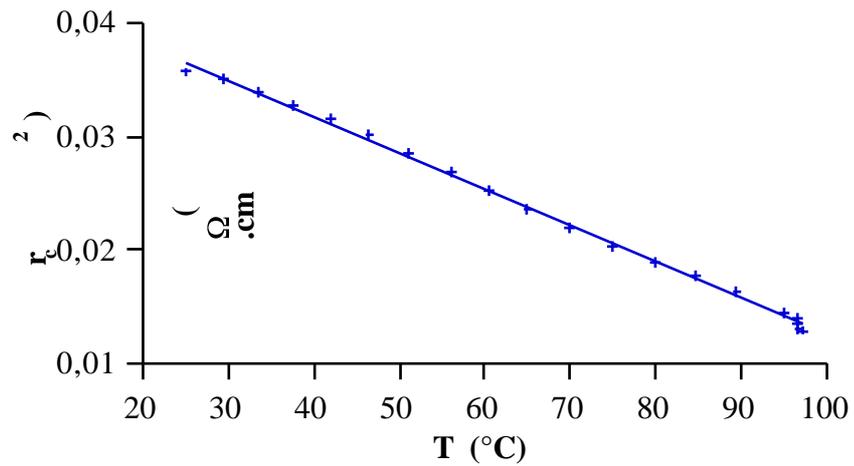


figure III-32 : variation de la résistance spécifique r_c de la troisième cellule seule en fonction de la température T sous un serrage de 2,8 MPa.

En fonction du serrage, la variation est représentée sur la figure III-33. Elle devient très faible au delà de 1,5 MPa.

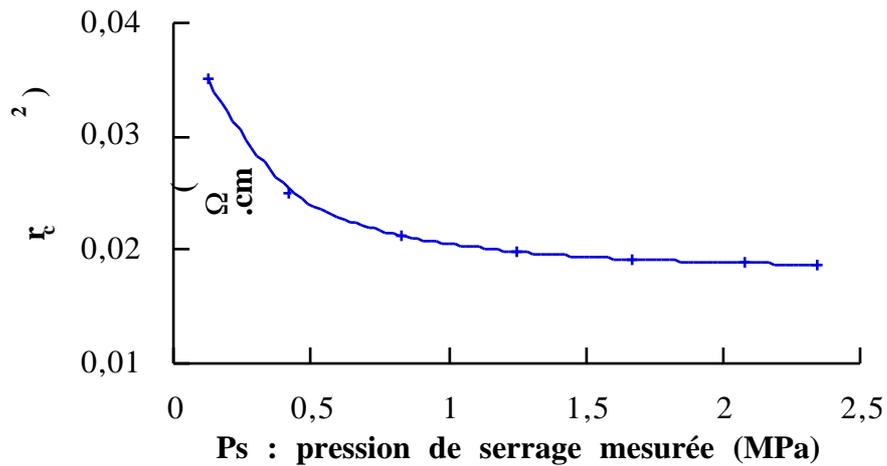


Figure III-33 : variation de la résistance spécifique r_c de la troisième cellule seule en fonction de la pression de serrage P_s à 80°C. Le serrage est mesuré directement à l'aide d'un capteur de force.

La composante mesurée ici représente seulement r_c telle qu'elle a été définie précédemment. Celle-ci inclut la résistance de contact électronique entre le tissu de carbone, très similaire à celui utilisé dans les électrodes E-TEK, et le solide poreux utilisé comme distributeur de gaz.

La plage d'utilisation possible sans incidence importante sur la valeur de r_c commence donc à 2 MPa environ.

III:E:3.2. Évaluation de r en fonctionnement

III:E:3.2.1. Calculs

Pour pouvoir évaluer les différentes composantes de la résistance spécifique r de la pile, nous devons faire l'hypothèse suivante. Les valeurs du paramètre d'évaluation r de l'équation (I-2) issues des ajustements présentés plus haut sont identifiées à celles de la résistance spécifique de la pile. La valeur de r est donc supposée constante sur l'étendue du domaine des densités de courant considéré (0 à 1 A/cm²). De la même manière, nous supposons que les autres composantes restent aussi constantes. Cette approximation est justifiée car nos mesures de tension, en différents points de la cellule, nous apprennent que les résistances non dues au cœur de pile, comprises dans r_c , n'augmentent que de quelques pour-cents dans ce domaine de densité de courant.

Ainsi, en dehors du test précédent qui donne directement r_c , les différentes composantes de r sont obtenues de la manière suivante :

- r_c est obtenu par la mesure de la chute ohmique en fonctionnement à l'aide des fils d'or placés sur le tissu de carbone de l'électrode ou lors de l'expérience décrite au sous-paragraphe précédent,
- r_e et r_m sont déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$r_{m117} + r_e + r_c = r'$$

$$r_{m112} + r_e + r_c = r''$$

r' et r'' sont les valeurs de r obtenues par les ajustements des courbes courant-tension des standards 117 et 112

On admet aussi que :

- la résistance de membrane est proportionnelle à l'épaisseur : $r_{m117} = 3,5.r_{m112}$
- la somme ($r_e + r_c$) est indépendante de la membrane car r_e provient dans les deux cas du protocole standard de fabrication de cœurs de pile et r_c de la cellule.

III:E:3.2.2. Résultats

Sans aller jusqu'à dire que cette technique constitue une méthode de la mesure de conductivité du Nafion[®] 1100, nous avons trouvé une bonne corrélation entre nos valeurs et celles communément admises, qui sont présentées dans la première partie de cette étude.

La valeur que nous avons prise à 80°C, avec un chargement en eau de $i = 0,1$ S/cm (établi en présence d'un gaz saturé en eau), est de $r_{cc} = 0,025 \pm 0,004$.cm². Les épaisseurs des membranes gonflées ont été mesurées (0,06 mm et 0,21 mm pour le Nafion[®] 112 et 117 respectivement), afin de calculer les valeurs théoriques de résistance spécifique. Les mesures de tension prises en fonctionnement entre le corps de cellule en graphite et les câbles électriques de la pile permettent la constatation suivante. La résistance spécifique r_{cc} , entre le corps de graphite et le collecteur externe de courant est évaluée à $0,025 \pm 0,004$.cm² à 80°C et à $0,023 \pm 0,004$.cm² à 100°C. Rappelons qu'elle ne fait pas partie de r .

Nous avons visualisé les composantes de r sur la figure III-34, pour différents cœurs à différentes températures.

Les quatre premières barres (standard 117 et 112) donnent les valeurs obtenues par le calcul exposé au sous-paragraphe précédent.

Les barres intitulées “théo.117 80°C” et “théo.112 80°C” donnent la résistance d’une pile comprenant des cœurs dont la résistance est évaluée théoriquement à partir de la valeur de la conductivité du Nafion[®] σ_i , tirée de la littérature. Ceci est effectué pour les deux épaisseurs de membrane, avec la même valeur pour ($r_e + r_c$).

Enfin, aux deux températures de test, les composantes de la résistance spécifique du cœur de pile ES1 sont calculées à partir de la valeur mesurée pour la membrane Nafion[®] 117 seule dans le standard 117. On obtient ainsi une évaluation de la chute ohmique dans cette électrode fabriquée par pulvérisation sur membrane.

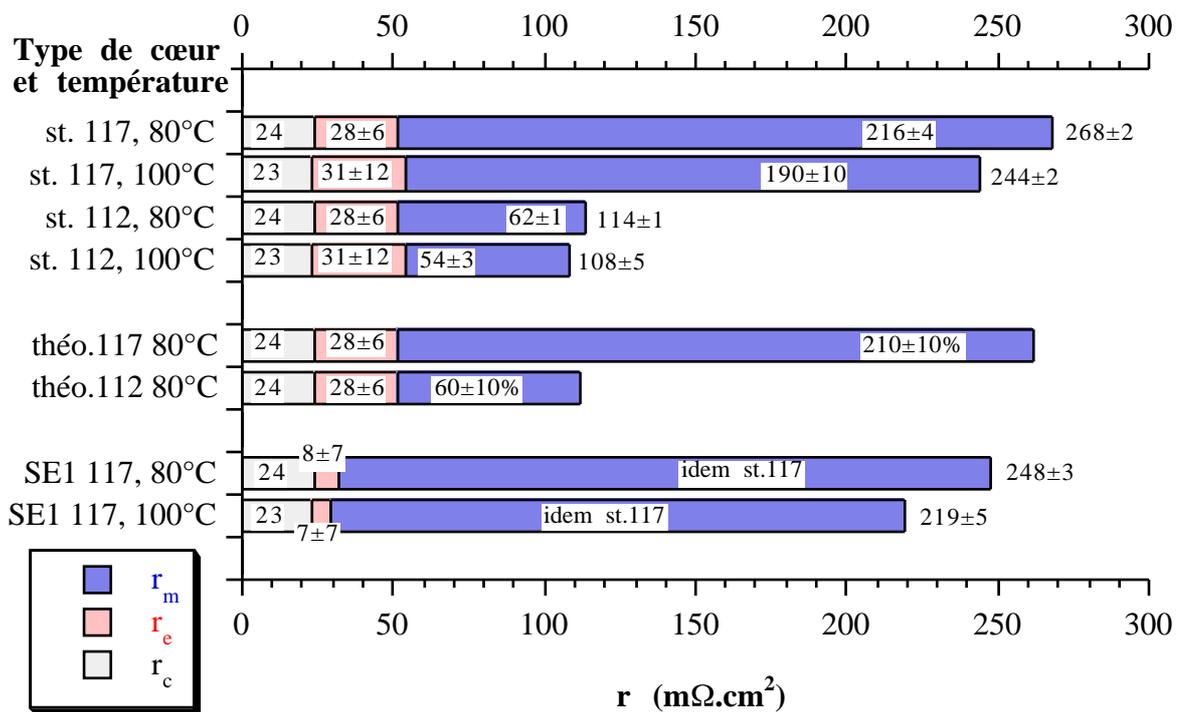


Figure III-34 : composantes des résistances spécifiques de notre dernière cellule montée avec différents cœurs de pile (la précision sur r_c est constante et égale à ± 4 mΩ.cm²). À l'extrémité de chaque barre est indiquée la valeur totale de r .

III:E:3.2.3. Conclusion

Il apparaît une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales de r_m et celles obtenues par des mesures de la conductivité σ_i . Cela laisse à penser que, sur les zones de densité de courant utilisées pour les ajustements, la membrane est hydratée correctement (≈ 14 H₂O/SO₃⁻). Ceci étant dit, la grande imprécision sur la mesure de l'épaisseur de membrane et sur la conductivité du Nafion[®] 1100 ne nous permet pas de faire une comparaison plus fine.

Par contre, il est désormais très clair que l'essentiel de la chute ohmique est due à la membrane électrolyte dans notre cellule. Celle-ci a une part considérable dans les cœurs de pile avec du Nafion[®] 117 (78 à 81%), et reste importante pour ceux utilisant le Nafion[®] 112 (50 à 54%).

Malgré l'imprécision importante sur le calcul de la résistance spécifique des électrodes du cœur ES1, nous pouvons tout de même remarquer son amélioration. Toutefois, cette diminution spectaculaire, au

niveau de la résistance d'électrode, ne permet de gagner que quelques pour-cents sur la valeur totale de r .

Il semble donc difficile de faire progresser les performances plus avant sans utiliser une membrane plus adaptée que le Nafion[®] 117, plus fine ou de plus faible résistivité.

III:E:3.2.3.1. Remarque :

On peut noter que la somme $r_c + r_{cc}$ reste du même ordre de grandeur ($\approx 0,05 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) que les valeurs mesurées sur notre deuxième cellule à fond amovible en acier inoxydable (Cf. *III:D:2.2.2. Premières mesures de résistance de cellule*). Ce résultat est obtenu malgré l'utilisation de matériaux moins conducteurs, ce qui tend à prouver que l'essentiel de ces résistances électroniques provient des contacts. En outre, r_{cc} n'a pas été optimisé dans ce montage autrement que par l'utilisation de graisse à contact chargée à l'argent.

III:F: L'EMPILEMENT À DEUX ÉLÉMENTS

Le fonctionnement en petit empilement à deux éléments était un des objectifs finaux de ce travail. En effet, le passage d'une cellule unique à un empilement s'accompagne souvent d'une perte de performance unitaire, toutes choses égales par ailleurs. Ceci a été constaté par exemple par Moore et al à Loughborough [73] sur une surface de pile et dans des conditions très proches des nôtres.

III:F:1. DISPOSITIF

III:F:1.1. Montage

La distribution des gaz reprend le principe de la cellule unique à serrage central pour chacune des deux piles qui composent ce montage. En fait, les deux parois extrêmes de cellule sont celles utilisées précédemment (Cf. plans des figure A1 et A2 en Annexes). Un plan de l'élément intercalaire est donné sur la figure A4 (Cf. Annexes).

Les deux cellules sont alimentées en parallèle selon la disposition présentée sur la figure III-35.

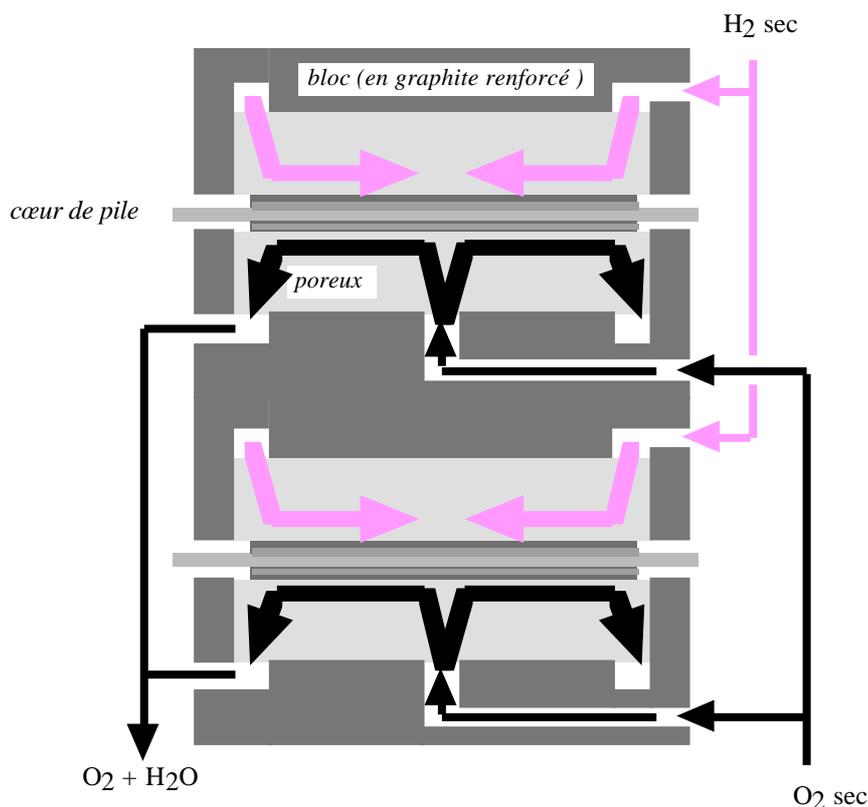


Figure III-35 : schéma de principe de l'alimentation en gaz de l'empilement à deux éléments en parallèle. Les échelles, en particulier les rapports des épaisseurs sur les largeurs, ne sont pas respectées.

Cette répartition entre les deux piles est ici réalisée à l'extérieur des blocs de graphite à l'aide de tubes en PVDF et de raccords en PTFE. Pour chaque pile, deux sorties d'oxygène diamétralement opposées

permettent l'évacuation de l'eau produite avec le flux de gaz. Ces deux canalisations sont ensuite réunies pour être raccordées à des condenseurs d'eau, puis à la même vanne pneumatique de régulation que dans le montage précédent.

Dans un empilement plus important, on pourrait réaliser cette distribution par usinage à l'intérieur des blocs de confinement.

III:F:1.2. Hydratation in situ des cœurs de pile

Les cœurs de pile utilisés sont du type standard 117 et SORAPEC *génération 4*. Il est à noter que, comme pour les autres utilisés ici, ces derniers sont montés à sec en cellule. Ils doivent donc tous subir une période d'hydratation en cellule avant d'atteindre leur fonctionnement optimal.

Nous avons donc procédé à cette hydratation, avec un résultat très satisfaisant (figure III-36). De petites différences avec le protocole précédemment défini sur cellule unique existent toutefois. Pour des raisons de sécurité, la première tension imposée à l'empilement est de 1 V (point A) au lieu de $2 \times 0,2$ V, afin d'éviter toute possibilité qu'un des deux éléments ne fonctionne en électrolyseur. Cela se traduit en une dizaine de minutes (figure III-36) par des tensions égales à 0,5 V pour chaque pile. Ensuite (point B), le courant est imposé comme précédemment. Néanmoins, ici il est fixé à $0,5 \text{ A/cm}^2$, toujours par sécurité, pendant 24 heures.

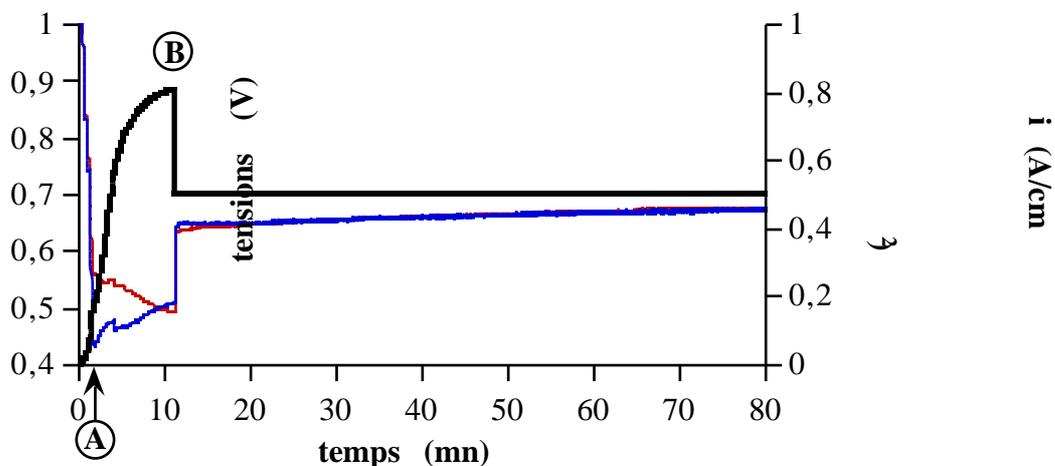


Figure III-36 : chronoampéro-potentiométrie (le courant est en trait fort, les tensions en trait fin) du début de l'hydratation in situ de deux cœurs de pile (type SORAPEC génération 4 à 80°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène) dans l'empilement à deux éléments. Le point A figure le moment où U est imposé à 1 V, B celui du changement de régime, quand la densité de courant est imposée à $0,5 \text{ A/cm}^2$.

Il est très important que ce processus puisse être mené à bien dans un empilement, comme nous le faisons précédemment dans la cellule unique. La réussite de cette étape n'était pas évidente a priori. En effet, la moindre disparité d'hydratation entre les deux piles entraîne un déséquilibre des débits de gaz qui lui-même favorise une des deux piles, etc. Cette expérience est donc très sensible à une éventuelle inégalité d'alimentation en gaz et de gestion de l'eau entre les deux cellules.

III:F:2. RÉSULTATS

Des caractéristiques électriques sont tracées de la même manière que pour la cellule unique présentée dans la partie précédente. Le protocole est exactement le même. Les deux tensions de pile sont bien sûr mesurées sur les blocs de confinement des gaz (toujours en graphite), en plus de la tension d'empilement.

III:F:2.1. Sous 4/6 bar de H_2/O_2

Pour plus de clarté, nous séparons les courbes à 80 et 100°C (figure III-37). De même que précédemment, un palier a été confirmé par une expérience de moyenne durée.

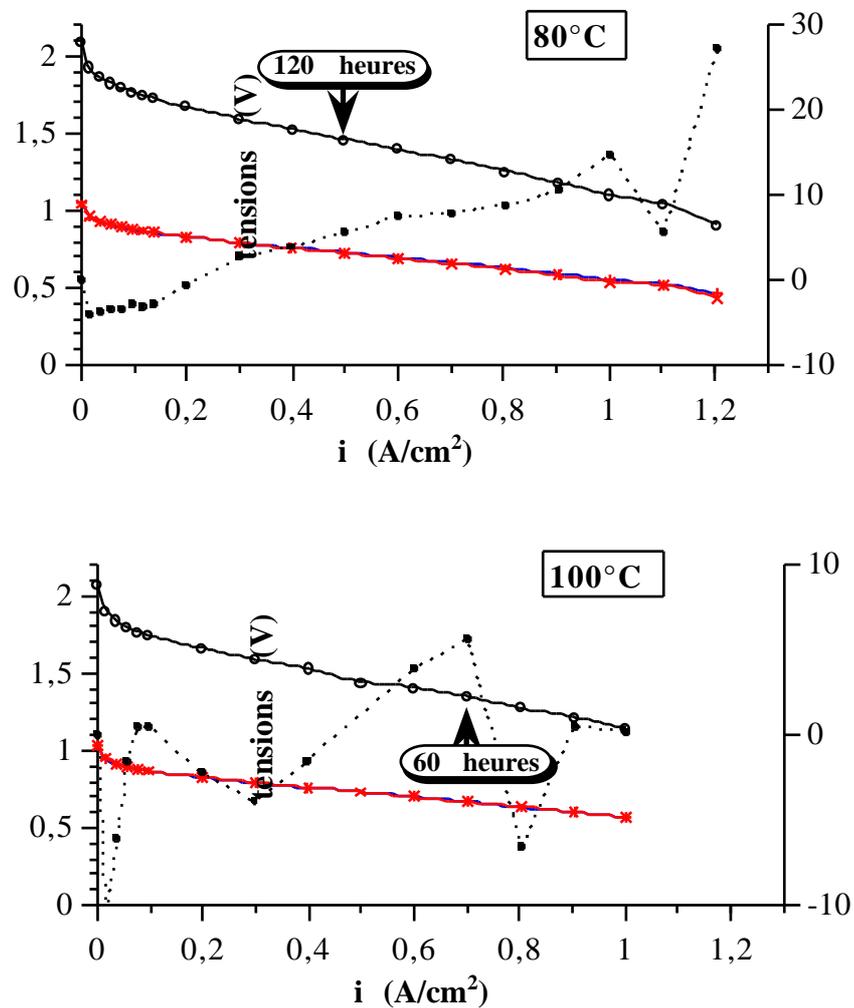


Figure III-37 : caractéristiques électriques $U(i)$ de l'empilement à deux éléments à 80 et 100°C sous 4/6 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur e_v 18 et 40% respectivement. Cœurs de pile SORAPEC génération 4 (0,18-0,35 mgPt/cm² sur Nafion[®] 117). (+) tension de la pile n°1 (position basse), (x) pile n°2 (position haute), (o) tension totale, (▲) différence entre les piles 1 et 2. Les traits pleins ou pointillés ne représentent pas des ajustements.

Nous n'observons pas ici de différence notable avec les courbes réalisées dans la dernière cellule unique. Les paliers de courant retrouvent des valeurs de tension égales à quelques mV près.

De plus, il faut remarquer que les deux piles ont des potentiels très proches. Comme le montre la figure III-37, la différence de tension entre les deux piles augmente légèrement avec la densité de courant. Elle n'excède toutefois pas 10 mV dans le domaine de fonctionnement normal, c'est à dire en restant dans la zone linéaire de la courbe.

III:F:2.2. À plus basses pressions : 4/2 et 2/2 bar de H_2/O_2

Afin d'évaluer la capacité d'un tel système à fonctionner dans un domaine de pression plus facile à mettre en œuvre, on a procédé à une série d'expériences à 80°C. Les mêmes cœurs de pile (SORAPEC génération 4) ont été utilisés sous des pressions de 4/2 et 2/2 bar de H_2/O_2 (figure III-38). On a réduit le débit de sortie d'oxygène pour maintenir un emport-vapeur suffisamment faible pour avoir de l'eau liquide dans les poreux.

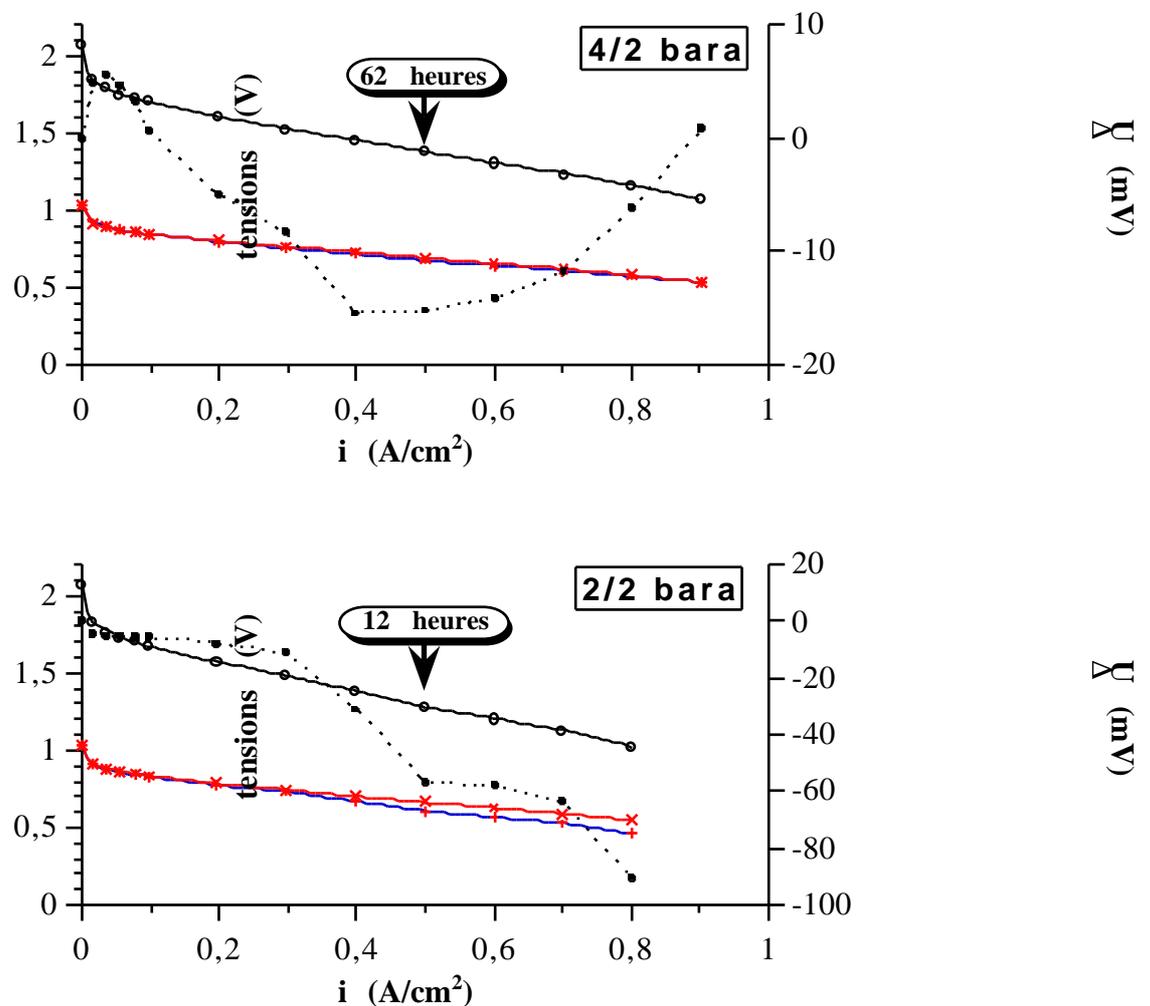


Figure III-38 : caractéristique électrique de l'empilement à deux éléments à 100°C sous 4/2 et 2/2 bar d'hydrogène et d'oxygène, emport-vapeur e_v 80 et 90% respectivement. Cœurs de pile SORAPEC génération 4 (0,18-0,35 mgPt/cm² sur Nafion[®] 117). (+) tension de la pile n°1 (basse), (x) pile n°2 (haute), (o) tension totale, (■) différence entre les piles 1 et 2. Les traits pleins ou pointillés ne représentent pas des ajustements.

Dans le cas 2/2 bar, on retrouve la performance de la cellule unique dans les mêmes conditions (0,7 V à environ 0,4 A/cm², Cf. II:E:2.3. *Influence de la pression*).

Il reste à établir la raison de la forte différence de fonctionnement entre les deux piles dans ce dernier cas. Il semble raisonnable de penser à un problème de limitation par la diffusion à l'anode. En effet, la seule différence entre ces deux séries d'expérience est la pression d'hydrogène.

Toutefois l'important est la démonstration du fonctionnement d'un tel système à de plus basses pressions que celles qui ont servi tout le long de cette étude.

III:F:3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

On a fait la démonstration qu'un empilement à deux éléments fonctionnait de manière satisfaisante. On peut donc envisager un empilement à n éléments basé sur ce principe de distribution de gaz et de gestion de l'eau. Cette perspective est illustrée sur la figure III-39.

File Name : proj. d'empil.eps2 ss prév.

Title : (\322Projet d'empilement \210 poreux\323 - Feuille 1)

Creator : (Claris CAD: LaserWriter 8 F1-8.1.1)

CreationDate : (14:30 Mercredi 22 Mars 1995)

Pages : 1

figure III-39 : projet d'empilement à n éléments utilisant notre dispositif de distribution de gaz et de gestion de l'eau.

CONCLUSION

Au début de ce travail, nous nous étions fixé trois objectifs: l'**extension** de la surface active de pile, la **simplification** du dispositif entourant le cœur de pile et l'obtention de **performances** comparables à celles publiées sur de plus petites aires.

La cellule de 25 cm² existante au laboratoire utilisait des solides poreux de répartition de gaz, mais fonctionnait mal. La non-utilisation d'une partie des gaz entraînait probablement des zones mortes qui altéraient les résultats.

La presque totalité des recherches sur le fonctionnement de plus grandes surfaces de pile était et est toujours basée sur la technologie de répartiteurs de gaz à canaux. Retrouver sur de **grandes surfaces** les bons résultats obtenus sur quelques cm² posait des problèmes.

En premier lieu, nous avons dû comprendre tout le parti que l'on pouvait tirer de ce **solide poreux** dans la gestion de l'eau, et la mettre en place pour une taille plus importante. En obligeant le gaz à passer à l'intérieur du poreux au contact de l'électrode, nous lui avons fait jouer un double rôle : améliorer la **distribution des gaz** et établir une **gestion passive de l'eau**. La simplification du dispositif devenait alors envisageable. Le choix du matériau de cellule s'est porté sur une nuance de graphite imprégné, celui du matériau poreux sur un type de carbone fritté. Il nous a fallu aussi déterminer une tendance dans le choix de la longueur l de traversée par le gaz de ce poreux distributeur. Le système d'hydratation interne ainsi mis au point nous a même permis de supprimer une circulation d'hydrogène, réduisant ainsi le circuit anodique à une simple arrivée de gaz. En ce qui concerne le fonctionnement cathodique, nous avons introduit la notion d'**emport-vapeur** e_v , pour essayer de s'affranchir des conditions de pression et de température de la pile. Des deux côtés, les poreux jouent un rôle d'échangeur thermique en chauffant les réactifs avant leur arrivée sur le site catalytique.

Gagner en performance revient à augmenter la tension de pile à densité de courant donnée. Nous avons donc évalué les responsabilités de la cellule entourant le cœur dans les différentes surtensions. Une fois mise en place une distribution uniforme et une hydratation suffisante des gaz, la plus grande partie des pertes sur lesquelles nous pouvons agir provient de la **chute ohmique** dans la cellule. Nous l'avons donc mesurée et réduite pour vérifier ensuite que les composantes de la résistance spécifique r de la pile ne provenaient alors quasi-exclusivement que du cœur de pile, en particulier de la membrane elle-même. Le dispositif final a donc permis des **performances** à la hauteur des meilleurs résultats publiés dans des conditions expérimentales semblables aux nôtres (membranes, chargements en platine, températures & pressions...) avec en plus une gestion de l'eau simplifiée. La valeur représentative est celle de la densité de courant 0,7 A/cm² à 0,7 V à 80°C sous 4/6 bar de H₂/O₂. Si des tests en très longue durée n'ont pu être effectués faute de temps, il n'en reste pas moins que la cellule a fonctionné plusieurs milliers d'heures cumulées sans décroissance de ses performances. De plus, des essais de durée ont prouvé la stabilité de son fonctionnement jusqu'à 250 heures avec de l'oxygène pur comme comburant.

Il faut ajouter à ces résultats le fonctionnement réussi d'un **empilement** de laboratoire à deux éléments. Le passage à ce montage n'a pas entraîné de pertes de performances par rapport à la cellule

unité précédente. Ceci est un stade incontournable dans la réalisation d'un empilement pilote à n éléments.

Pour en revenir à la cellule unité, maintenant que le principe de cette gestion de l'eau et des gaz est maîtrisé, il est possible d'envisager de pousser son **étude** plus avant. Nous n'avons pas déterminé de relation importante (en dehors de l'assèchement total et de l'inondation) entre l'emport-vapeur e_v , le chargement en eau du poreux et les performances de pile. Le temps a manqué pour un examen plus poussé de cette corrélation. De même, l'influence de la nature du cœur de pile, et en particulier de la composition de la couche de diffusion, sur l'emport nécessaire au bon fonctionnement de cellule devrait être très intéressante à préciser.

Par ailleurs, il reste à effectuer des **calculs** que nous n'avons pas eu le temps d'achever sur l'homogénéité de la distribution de l'oxygène sur toute la surface de pile. Ces calculs seraient alors très utiles pour concevoir un diffuseur qui est peut-être nécessaire pour donner à tous les chemins de traversée (type A et B) une perte de charge égale (figure III-40).

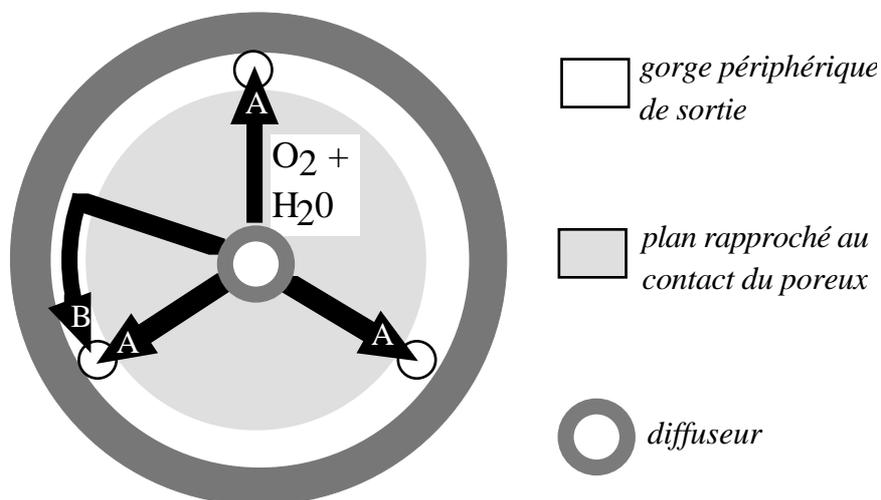


Figure III-40 : diffuseur permettant d'établir des parcours d'oxygène de même perte de charge, sur une distribution de gaz telle que celle de notre dernière cellule à serrage central.

Ce calcul devra tenir compte de la production d'eau dans la pile. Un travail de modélisation intéressant est donc envisageable.

Cette dernière étude permettra alors de faire fonctionner la pile plus efficacement avec l'**air** comme comburant, ce qui constitue l'étape naturelle suivante de ce travail. En effet, on peut envisager désormais des **applications** pour ce type de pile à combustible à électrolyte polymère solide. L'absence de dispositif de support externe pour l'hydratation des gaz et la recirculation d'hydrogène donne un avantage certain à cette technologie particulière de répartition des gaz et de gestion de l'eau. La fabrication du système est ainsi plus économique, et sa fiabilité s'en trouve renforcée.

Une application au **véhicule électrique**, motivation première de ce travail, impose un système le plus dense et le plus compact possible. Notre dispositif offre l'avantage d'un gain de place dû à la minimisation des dispositifs de support externe. On peut penser réduire l'épaisseur de chaque élément d'empilement et augmenter sa surface active. Le fractionnement sans interstice notable du solide poreux constitue pour cela une solution simple et peu coûteuse.

Les avantages liés à la simplification du système permettent aussi d'envisager une application **stationnaire**. Si les exigences de volume et de poids sont moins critiques, celle de fiabilité et d'économie restent très importantes. Dans ces conditions, l'avantage par rapport à un système à canaux de facture classique à hydratation externe parait intéressant.

ANNEXES

Nous présentons ici les plans de notre dernière cellule (unique) à serrage central (figure A1, A2 et A3).
Le plan de la plaque centrale de l'empilement est aussi présenté sur la figure A4.

File Name : 3-cellule ronde 02.eps2 ss prév
Title : (\3223-cellule ronde 6 trous 02\323 - joints toriques)
Creator : (Claris CAD: LaserWriter 8 F1-8.1.1)
CreationDate : (14:22 Mardi 7 Mars 1995)
Pages : 1

Figure A1 : plan de la paroi de cellule circulaire à serrage central (graphite AXF5QX). Échelle 1. On notera que les six trous taraudés à 60° sont là pour permettre une utilisation dans le montage bipolaire décrit dans la partie III-F. Seuls trois d'entre eux sont utilisés pour la sortie du flux d'oxygène et d'eau en montage cellule unique. On peut remarquer le long trou borgne de diamètre 2 mm qui sert à la prise de température près du centre de la cellule. Un autre orifice moins profond, situé sur la paroi anodique, est prévu pour la mesure de température proche de la périphérie.

File Name : 3-Vue d'ens-gaz.eps2 ssp
Title : (\3223-Vue d'ensemble\323 - indicateurs s
Creator : (Claris CAD: LaserWriter 8 F1-8.1.1)
CreationDate : (15:10 Mardi 7 Mars 1995)
Pages : 1

Figure A2 : plan d'ensemble de la cellule circulaire à serrage central : montage des arrivées de gaz et des collecteurs externes de courant en cuivre utilisés comme plaque de serrage et de régulation thermique, la gorge de joint n'est pas représentée. Échelle 2/15.

A : amenée de courant négative (cuivre) ; B : collecteurs externes de courant anodique (cuivre) ; C : tubes d'alimentation en huile (cuivre) ; D : corps de cellule anodique (graphite AXF5-QX) ; E & F : raccords instantanés Stäubli® d'arrivée de H₂ et O₂ (acier inox. 316 L) ; G : corps de cellule cathodique (graphite AXF5-QX) ; H : collecteurs externes de courant cathodique (cuivre) ; I : amenée de courant positive (cuivre) ; J : raccords instantanés Stäubli® de sortie de H₂O et O₂ (acier inox. 316 L) ; K : bouchons (acier inox. 316 L) ; L : gorge de sortie de H₂O et O₂ ; L : orifice d'entrée de O₂ dans la chambre cathodique.

File Name : 3-Vue d'ens-serrage.eps2 ssp
Title : (\3223-Vue d'ensemble\323 - indicateurs
Creator : (Claris CAD: LaserWriter 8 F1-8.1.1)
CreationDate : (15:51 Mardi 7 Mars 1995)
Pages : 1

Figure A3 : plan d'ensemble de la cellule circulaire à serrage central : montage du système de serrage et d'isolation. Échelle 2/15.

A : isolant (fibre de verre) et capteur de pression d'écrasement ; B : couvercle du dispositif de serrage (dural) ; C : isolation thermique (fibre de verre) ; D : corps du dispositif de serrage (dural) ; E : détail de la pièce D, système d'accrochage du couvercle sur un 1/6ème de tour.

File Name : 3-interc. cell. rond.eps2 ss pr
Title : (\3223-intercallaire cellule ronde\323 - cotes)
Creator : (Claris CAD: LaserWriter 8 F1-8.1.1)
CreationDate : (14:31 Mardi 21 Mars 1995)
Pages : 1

Figure A4 : plan de la paroi bipolaire de cellule pour l'empilement à deux éléments (graphite AXF5QX). Échelle 1.

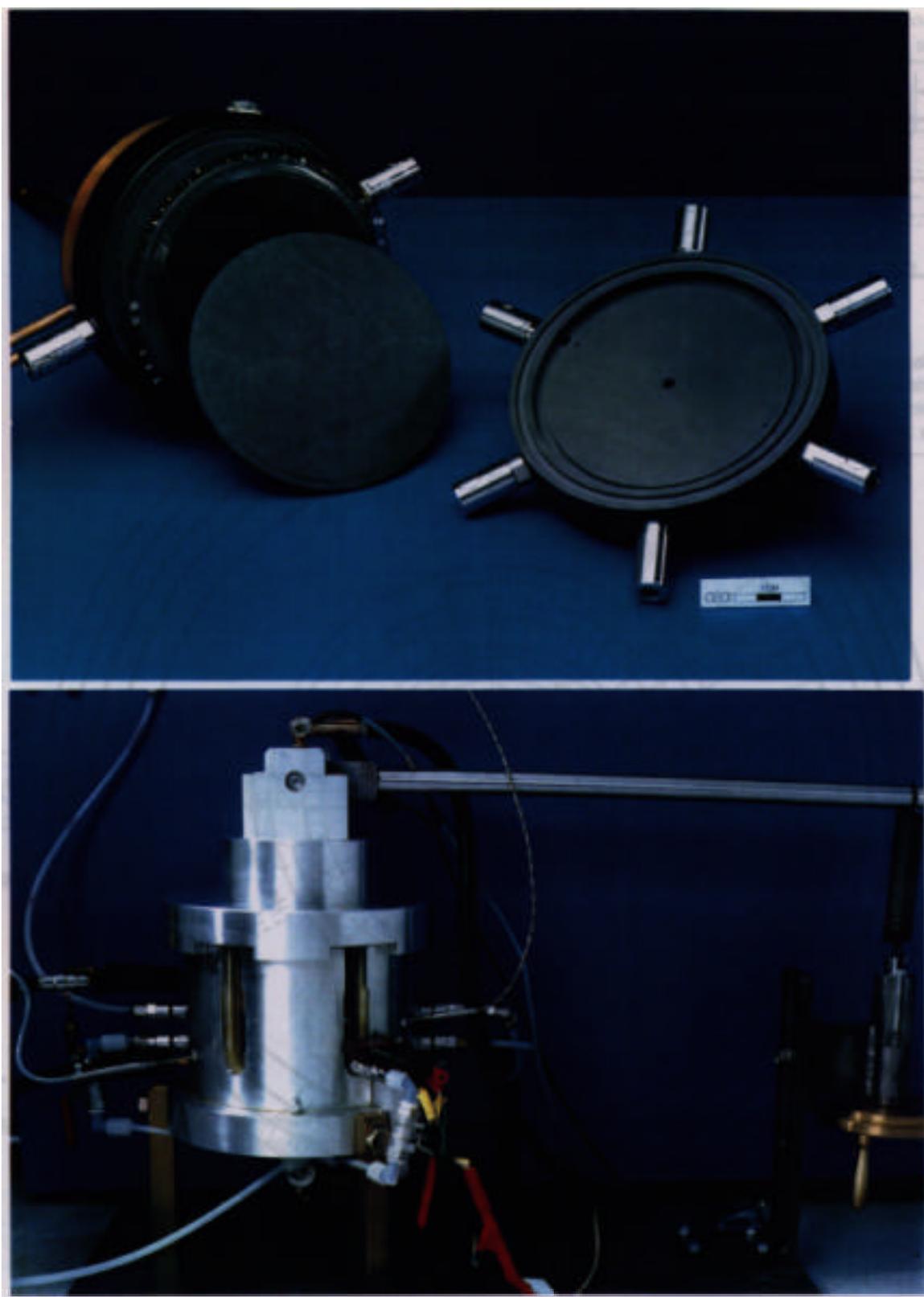


Figure A5 : photographies de la cellule circulaire à serrage central :
haut (de gauche à droite) : paroi de cellule, poreux de carbone, cœur de pile,
assemblage de l'autre paroi avec un collecteur externe de courant en cuivre.
bas : montage complet vue de l'extérieur, avec le serrage excentrique.

INDEX

- “C”, 33, 45, 46
 acier inoxydable, 43, 86, 99, 101
 activation, 69, 82, 117
 activité, 46
 Ahn, 42
 air, 118, 132
 ajustements, 111, 113, 122, 123
 alcane, 18
 alliages, 34, 47
 ammoniac, 18
 AOIP OM20, 85, 101
 argon, 48
 Arrhenius, 46
 Asahi, 33, 47
 assèchement, 88, 115
 attaques corrosives, 37
 autonomie, 15
 azote, 48
 Ballard, 26, 32, 44
 BAM G3, 44, 45
 batteries, 15
 bilan énergétique, 52
 bouchons d'eau, 76
 canaux, 41, 45, 46, 48, 50, 59, 76, 82, 131
 canaux parallèles, 27
 caractéristique, 51
 carbone platiné, 88
 carbone poreux, 91
 catalyseur, 33
 cathode, 45
 cations métalliques, 101
 CEA, 41
 cellule, 36, 46, 48, 58, 88, 126, 129
 cellule interne, 37
 cellule unique, 36
 céramique, 19
 chambre cathodique, 101
 chargement en eau, 31
 Chemical Engineers, 33
 chute ohmique, 82, 113, 120, 122, 123
 chute ohmique., 54
 chutes ohmiques, 30, 37
 circuit électronique, 37
 CO, 20, 22, 46
 co-génération de chaleur, 21
 CO₂, 22
 CO₃-, 20
 cœur de pile, 44, 58, 84, 87, 101
 cœurs de pile, 59, 85, 90
 collecteur de courant, 30
 collecteurs de courant, 37
 collecteurs externes, 37
 comburant, 18
 combustible, 18
 comparaison, 58
 complexes bimétalliques, 34
 compression, 107
 condensation, 107
 conducteurs électroniques, 38
 conductivité, 46, 114, 122
 conductivité ionique, 31
 contact, 30, 120
 contact ionique, 114
 corrosion, 37, 43, 101
 couche active, 115
 couche de diffusion, 45, 132
 couples, 18
 courant d'échange apparent, 113
 CP60, 96
 créneau, 27
 cuivre, 37
 d'hydratation, 51
 De Nora, 43
 dégonflement, 86
 Delft, 43
 densité de puissance, 111, 112
 Dhar, 32
 diffusion, 47, 82, 117
 diméthylformamide, 85
 distribution des gaz, 125
 distribution radiale inverse, 46
 Dow, 32, 33, 44, 46, 48
 E-TEK, 36, 45, 47, 58, 84, 85, 90
 eau ultra-pure, 38
 ECN, 43, 101
 effet bouchon, 28, 76, 82
 effet pervers, 82
 électrode, 84
 électrode volumique, 36
 électrodes, 18, 35, 44, 47, 49, 58, 85, 87, 88
 électrolyseur, 15, 126
 électrolyte, 18, 19
 électroosmose, 45
 élément, 36, 37
 élément d'empilement, 26
 éléments terminaux, 36
 empilement, 16, 36, 44, 132
 empilement à deux éléments, 125
 empoisonnement, 34
 empoisonné, 101
 emport-vapeur, 76, 82, 114, 115, 116, 128, 131
 enthalpie, 65
 entropie, 65
 environnement, 15
 épaisseur, 84
 Ergenics Power System Inc., 49
 ES1, 123
 Escribano, 85
 éthanol, 85
 fabrication, 86
 faible chargement de platine, 46
 Faita, 43
 feuille de PTFE, 45
 fils d'or, 94, 107
 flottes captives, 15
 fritté, 27
 Fuel Cell Bus, 44
 galvanostatique, 93, 110
 galvanostatique pendant 24 heures, 88
 gaz carbonique, 22

- gaz secs, 46
 General Electric, 18
 General Motors, 32
 générateur, 18
 Génération 4, 41, 110, 111, 116, 117, 118, 126, 128
 gestion de l'eau, 44, 46, 48, 61
 gestion thermique, 115
 Globetech, 41, 48
 gonflement, 46
 graphite, 38, 43
 graphite AXF5-QX, 107
 Grove, 18
 Hamilton-Standard, 49
 hélium, 48
 Holze, 42
 hybrides, 15
 hydratation, 49, 58, 116, 126
 hydratation externe, 91
 hydratation interne, 16, 46
 hydrazine, 18
 hydrogène, 15, 18
 hydrophile, 91, 107
 hydrophiles., 109
 IFC, 48
 imprégnation, 47
 imprégnation d'une résine., 38
 inondation, 115
 inox, 43
 Institut Paul Scherrer, 43
 International Fuel Cell, 23
 International Fuel Cells Corporation, 48
 interpénétration des chaînes, 36, 114
 Jacques réalise une pile de 1,5 kW [44]., 18
 Johnson & Matthey, 42, 48
 joint d'étanchéité, 44
 joint plat, 44
 joint torique, 44
 Joule II, 43
 L'équipe de Lynntech, 48
 Laboratoire d'Applications Spéciales de la Physique,
 26, 41
 LANL, 36
 LASP, 27
 Ledjeff, 39, 41
 Los Alamos National Laboratory, 26
 Loughborough, 42, 59, 125
 macro-homogène, 52
 Madras, 49
 Mantegazza, 43
 matériau, 43
 matériaux, 37, 61
 mélange eutectique de carbonate, 20
 membrane, 32, 122
 membranes, 46, 58
 membranes reconstituées, 49
 Messine, 43
 métal plaqué, 38
 méthane, 20
 méthanol, 15, 18
 méthodes d'élaboration, 36
 Micro-courants, 68
 micro-ohmmètre, 85, 101
 microcristallites, 39
 microscope électronique à balayage, 43
 Milan, 43
 militaires, 22
 modèles, 50
 modélisation, 51, 55
 monoxyde de carbone, 34
 Moore, 42
 Mosdale, 85, 90
 moyenne durée, 103, 127
 Nafion®, 31, 85, 118, 123
 Nafion® 105, 49
 Nafion® 1100, 31, 122, 123
 Nafion® 112, 49, 110, 111, 123
 Nafion® 112, 110
 Nafion® 115, 49
 Nafion® 117, 45, 46, 49, 84, 86, 90, 110, 114, 123
 Nafion® 117., 124
 Nafion® 117, 110
 navires, 21
 Nguyen, 52
 nickel, 20
 niobium, 38
 nouvelles membranes, 44
 Novel-Cattin, 85, 90
 Ohm, 53
 or, 38
 oxyde de titane, 39
 papier aluminium, 87
 papiers filtres, 87
 Parthasarathy, 49
 PCI, 67
 PCM, 33, 36
 PCS, 67, 71
 pente de Tafel, 113
 pentes de Tafel, 114
 performances, 45, 47, 49, 59, 97, 105, 114, 131
 périphérie, 108, 110
 perte de charge, 58, 79, 82
 pertes ohmiques, 101
 picots, 90, 91
 pinceau, 87
 plaque bipolaire, 26
 plaques chauffantes, 87
 platine, 34, 38, 39, 53, 58, 59, 111, 112
 plissage, 86
 pore, 107
 pores, 52
 pores cylindriques, 52
 poreux, 38, 90, 91, 107, 121, 128
 poreux pour la distribution, 48
 porosités, 107
 potentiel mixte, 68
 potentiel thermodynamique, 65
 potentiostatique, 93
 Pouvoir Calorifique, 67
 Pratt & Whitney, 18
 pression, 58, 110
 pression de serrage, 102
 pression de vapeur saturante, 46
 pressions, 40
 prix, 16
 pseudo-bidimensionnel, 52
 PTFE, 35, 36, 47, 84, 87, 88, 115
 puissance, 44
 pulvérisation, 47, 88

- pulvérisation directe, 114
rapport stœchiométrique, 78, 118
redissolution, 36
référence, 90
reformage, 20, 21, 22
reformage du méthanol, 46
reformage interne, 21
Reiser, 48
rendement électrique, 67
rendement faradique, 67
rendement thermodynamique, 65
rendement total, 67, 71, 72
répartiteur à gorges croisées, 99
répartiteur d'oxygène, 100
répartiteur de gaz, 98, 103
répartition des gaz, 61
résistance, 52, 101, 120
résistance de contact, 105
résistance spécifique, 44, 45, 48, 103, 105, 111, 120, 122, 123
résistance spécifique totale, 32
résistances, 53
résistances de contact, 30, 120
résistivité, 85
rétro-diffusion, 108
rolling, 47
roulage, 47
Santa Clara, 21
SE1, 89, 112, 115, 116
sécurité, 88, 126
serpentin, 100
serrage central, 107
Siemens, 26, 32
silice, 39
simplification, 131
solution d'imprégnation, 84
solution de Nafion®, 85
solvants polaires, 84
SORAPEC, 41, 59, 112, 116
spatial, 18
spatiales (navettes spatiales), 22
spray, 47
sputtering, 47
Srinivasan, 33, 49
Srinivasan [72, 86-88]. On la retrouve aussi dans les publications de .i.Lynntech, 32
Staiti, 43
standard 112, 110, 111
Standard 117, 111, 112, 115, 116
standards 117, 115
stationnaire, 133
stockage, 15
surface, 58, 59
surtension d'activation, 34
surtensions anodiques, 99
symétrie radiale, 46
synthèse de l'eau, 65
systèmes de contrôle, 45
Tafel, 53
Takenaka, 33, 40
Téflon®, 35
température, 19, 51, 58, 82, 110
température, 40
Texas Agriculture & Mechanical University, 26
tissu de carbone composant l'électrode, 85
titane, 38
tranche, 51
transition vitreuse, 36
transport de l'eau, 52
triple contact, 35
ultra-pure, 101
urbain, 15
Vancouver depuis 1993, 44
véhicule électrique, 132
véhicules électriques, 15
Watanabe, 29, 39
zircone, 19
zirconium, 38
zone de diffusion, 27
zones mortes, 71, 105

RÉFÉRENCES

Note : les notes et communications "PAC" ou "VPE-PAC" sont internes au programme français de recherche sur la pile à combustible.

1. Tannenberger H., La recherche, n°3, 1970, 231.
2. Kartha S., Grimes P., Physics Today, nov. 1994, 54.
3. Lamy C., Léger J.-M., J. de Physique IV, 4, janvier 1994, C1-253.
4. Epp D.G., Wiens .B.I, US patent n° 5,176,966, 1993.
5. Reiser C.A., World patent n°9 415 377, 1994.
6. Scherer G.G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94, 1994, p 1008-14.
7. Noaki Y., Okamoto S., World Patent n° 9419839, 1994.
8. Watanabe M., Uchida H., Seki Y., Emori M., ECS Meeting, Miami Beach, Fall '94, 1994, Ab. n° 606.
9. Vanderborgh N.E., Hedstrom J.C., US patent n°4.973.530, 1990.
10. Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., J. Electrochem. Soc., n°8, 138, 1991, 2334.
11. Dépliants publicitaires de Microcar et Volta, 1993.
12. Fiat elettra, dépliant publicitaire FIAT n° d'édition 02.2.434206 - S - 5/93.
13. NUTEK, Press release, Stockholm, 3 février 1994.
14. Adams W.A., Morgan J.H., Electric Vehicle Development, 8, n°1, 1989, 5-9.
15. Hinds H.R., Int. J. of hydrogen energy, 18, n°8,1993, 697.
16. Tokareva S.E., Kozlov B.M., Zhurnal Obshchei Khimii, 62, n°8, 1991, 1684.
17. Semenenko K.N., Tokareva S.E., Zhurnal Obshchei Khimii, 62, n°8, 1991, 1681.
18. Cahn R.W., Nature, 276, 1978, 665.
19. Appleby A.J., J. power sources, 37, n°1-2, 1992, 223.
20. Stucki S., Europhysics news, 12, n° 8/9, 1981, 9.
21. Gregory D.P., Scientific American, 228, n°1, 1973.
22. Luxo A., Revue de Métallurgie, 1974, 581.
23. Young K.S., Int. J. hydrogen energy, 17, n°7, 1992, 505.
24. Saucier D.R., Proc. of the 23rd intersociety energy conversion engineering conf., vol 2, 31/7-5/8 1988, 291-5.
25. Casel J., Knitterscheidt H., Lind P., Elektrische Energie-Technik, 33, n°4, 1988, 8-15.
26. Lehman P.A., Chamberlin C.E., Int. J. of hydrogen energy, 16, n°5, 1991, 349.
27. Dhar H.P., J. applied electrochem., 23, n°1, 1993, 32.
28. Ahn J., Holze R., J. Applied Electrochem., 22, n°12, 1992, 1167.

29. Holze R., Ahn J., *J. Membrane Science.*, 73, 1992, 87.
30. Baldwin R., Pham M., Leonida A., McElroy J., Nalette T., *J. power sources*, 29, n°3-4, 1990, 399-412.
31. Hauff S., Bolwin K., *J. power sources*, 38, n°3, 1992, 303.
32. Bolwin K., *J. power sources*, 40, n°3, 1992, 307.
33. Fauvarque J.F., Goualard J., *Onde électrique*, 72, n°6, 1992
34. Bakirov M.Ya., *Applied solar energy*, 28, n°4, 1992, 75-6, translation from *Geliotekhnika*, 28, n°4, 1992, 72.
35. Angays Ph., Ledran J., *Journée d'étude piles à combustible SFT-SFC*, Paris 12-12-94.
36. Scott D.S., Rogner NH, Scott M.B., *Int. J. of hydrogen energy*, 18, n°3, 1993, 253.
37. Patil P.G., *IEEE AES Systems Magazine*, Dec. 1990, 15.
38. Ascoli A., *Int. j. of global energy issues*, 3, n°4, 1991, 217.
39. Clerici G., *Tecnologie Elettrica*, 17, n°6, 1990, 116.
40. Catrin J.Y., *CEA technologie - journal de la diffusion technologique du Commissariat à l'Énergie Atomique*, n°14, mai-juin 1994, 4.
41. Lemons R.A., *J. Power Sources*, 29, 1990, 251.
42. Srinivasan, *Résumé de conférence à Poitiers le 26/11/1992*.
43. Velayutham G., Ghosh K.K., Sridhar P., Parthasarathy S., *ECS Meeting, Miami Beach*, Ab. n° 616, Fall '94, 1994, 964.
44. Fontaine G., Tomasino A., *Physique 2nde*, 1987, 98.
45. Vielstich W, Küver A., Krause M., Ferreira A.C., Petrov K. & Srinivasan S, *Ab. of the Spring meeting of the Electrochem. Soc. Hawaii*, 1993, 44.
46. Sandelli G.J., Trocciola J.C., Spiegel R.J., *Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres*, 1993.
47. Prater K.B., *J. power sources*, 51, 1992, 129.
48. Blomen L.J.M.J., Mugerwa M.N., "Fuel Cell Systems", *Plenum Press (New York)*, 1993, 586.
49. Saishoji T., Hisatome N., *Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres*, 1993.
50. Drenckhahn W., Hassmann K., *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, 43, n°6, 1993, 382.
51. *Modern power systems*, 10, n°2, 1990, 31-34.
52. Voss H.H., Wilkinson D.P., Watkins D.S., *World patent n° 92/13365*, 1992.
53. Rho Y.W., Velev O.A., Srinivasan S., Kho Y.T., *J. Electrochem. Soc.*, 141, 8, 1994, 2084.
54. Strasser K., Appleby A.J. (ed.), Lovering D.G. (ed.), *J. power sources*, 37, n°1-2, 1992, 209.
55. Baurens P., Bertrand G., *note CEA n°PAC/G3.02/94.007*, 1994.
56. Gerbaux L., *communication personnelle*, 1-12-1994.
57. Baurens P., Besse S., *Journée d'étude piles à combustible SFT-SFC*, Paris 12-12-94.
58. Voss H.H., Wilkinson D.P., Watkins D.S., *Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres*, 1993.
59. Prater K.B., *J. power sources*, 37, n°1-2, 1992, 181.
60. Prater K.B., *J. power sources*, 29, n°1-2, 1990, 239.
61. Schütz P.M., *Proceedings of the Symposium on Fuel Cells, San Francisco*, ed. White R.E. & Appleby A.J., the *Electrochem. Soc.*, 6-7 nov. 1989, 87.
62. Meyer A.P., *US patent n°5,064,732*, 1991.

63. Reiser C.A., US patent n°4,826,742, 1989
64. Kunz H.R., US patent n°4,824,741, 1989.
65. Reiser C.A., Sawyer R.D., US patent n°4,769,297, 1988.
66. Ledjeff K., Heinzel A., Mahlendorf F., Peinecke V., Symposium VP/CV 93 La Rochelle, 1993, 38.
67. Blomen L.J.M.J., Mugerwa M.N., "Fuel Cell Systems", Plenum Press (New York), 1993, 508.
68. Vanderborgh N.E., Huff. J.R., Hedstrom J.C., Proc. 24th intersoc. energy conv. engin. conf., 3, 1989, 1637.
69. Bernardi D.M., Proceedings of the Symposium on Fuel Cells, San Francisco, ed. White R.E. & Appleby A.J., the Electrochem. Soc., 6-7 nov. 1989, 51.
70. Bernardi D.M., Verbrugge M.W., J. electrochem. soc., 139, n°9, 1992, 2477-91.0.
71. Vanderborgh N.E., Helstrom J, Proceedings of the European Space Power Conference Madrid, 1989, 211.
72. Srinivasan S., Ticianelli E.A., Derouin C.R. & Redondo A., J. Power Sources, 22, 1988, 359.
73. Moore J.M., Mitchel P.J., Adcock P., Potter M., Abstracts of the San Diego meeeting on fuel cells, 1994.
74. Mosdale R., Srinivasan S., Electrochemica Acta, vol 40, n°4, 1995, 413-421.
75. Besse S., Naimi Y., Tounsi A., rapport VPE-PAC/G1.SO/94.001, juin 1993.
76. Wilkinson D.P., Voss H.H., Prater K., J. Power Sources, 49, 1994, 117.
77. Prater K.B., Voss H.H., Watkins D.S., Wilkinson D.P., World Patent n° 94 10716, 1994.
78. Watanabe M., European patent application n° 499 593, 1992.
79. Watanabe M., Satoh Y., Shimura C., J. Electrochem. Soc., 140, n°11, 1993, 3190-3.
80. Adhart O.J., Rosso M.J., US Patent n° 4,826,741, 1989.
81. Yeo R.S., J. Electrochem . Soc. : electrochemical science and technology, vol 130, n°3, 1983, 533.
82. Zawodzinski T.A. Jr., Derouin C., Radzinski S., Sherman R.J., Smith V.T., Springer T.E. & Gottesfeld S., J. Electrochem. Soc., 140, n°4, 1993, 1041.
83. Zawodzinski T.A. Jr., Springer T.E., Davey J., Jestel R., Lopez C., Valerio J., Gottesfeld S., J. Electrochem. Soc., 140, n°7, 1993, 1981.
84. DuPont Fluoroproducts, Nafion Perfluoronated Membranes, Price list, 1 juin 1994.
85. Dhar H.P., Ab. of the San Diego 1994 Fuel cell Seminar, 28/11-1/12/94, p 85.
86. Srinivasan S., Manko D.J., Koch H., Enayatullah M.A., Appleby A.J., J. Power Sources, 29, 1990, 367-87.
87. Ferreira A.C., Srinivasan S., Appleby A.J., Ab. of the Spring Meeting of the Electrochem. Soc. Hawaii, 1993, 46.
88. Srinivasan S., Enayatullah M.A. & al., Proceeding of the 1st International Fuel Cell Workshop, 1989, 121.
89. Murphy O.J., Hitchens G.D., Manko D.J., J. Power Sources, 47, 1994, 353-68.
90. Verbrugge M.W., Hill R.F., Proceedings of the Symposium on Fuel Cells, San Francisco, ed. White R.E. & Appleby A.J., the Electrochem. Soc., 6-7 nov. 1989, 1.
91. Verbrugge M.W., Hill R.F., J. Electrochem. Soc., 137, n° 12, 1990, 3770.
92. Wilson M.S., Gottesfeld S., J. Electrochem. Soc., 139, n°2, 1992, L28.
93. Takenata H., Oka Y., Katsuta M., ?????, 1992, 417.
94. Mizuhata M., Nishimura Y., Asaka K., Oguro K., Takenaka H., ECS Meeting, Miami Beach, Fall '94, 1994, Ab. n° 612.

95. Wilson M.S., Gottesfeld S., *J. applied electrochem.*, 22, n°1, 1992, 1.
96. Steck A., Proc. 6th Canadian hydrogen workshop, Victoria, BC, Canada, 23-25 fév. 1994.
97. Büchi F.N., Gupta B., Rouilly M., Hauser P.C., Chapiro A., Scherer G.G., Proceedings of the 27th intersociety energy conversion engineering conference San Diego, 3, 1992, 3.419.
98. Faure S., communication personnelle, nov. 1994.
99. Gautier-Luneau I., Denoyelle A., Sanchez J.Y. & Poinsignon C., *Electrochem. acta*, vol 37, n°9, 1992, 1615.
100. Brach I., Goodenough J.B., Giuntini J.C., *Solid state ionics, diffusion & reactions*, 44, n°3-4, 1991, 177-80.
101. Ralph T.R., Hards G.A., Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres, 1993.
102. Mosdale R., rapport d'activité VPE-PAC n°1, TAMU, 1993.
103. Mosdale R., Wakizoe M., Srinivasan S., in print in Proceedings of the San Francisco ECS meeting, 1994.
104. Hirano S., Kim J., Srinivasan S., ECS Meeting, Miami Beach, Fall '94, 1994, Ab. n° 611.
105. Parthasarathy S., *Electrochemical Society extended abstract n° 13*, vol 92-1, 1992, 20.
106. Escribano S., Journée d'étude piles à combustible SFT-SFC, Paris 12-12-94.
107. Ferreira A.C., Srinivasan S., Appleby A.J., ECS Meeting, Miami Beach, Fall '94, 1994, Ab. n° 610.
108. Schmidt V.M., Bröckerhoff P., Höhle B., Menzer R., Stimming U., Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres, 1993.
109. Stonehart P., Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres, 1993.
110. Claude E., Thèse de l'INPG, 1994.
111. Shulka A.K., Stevens P., Hamnett A., Goodenough J.B., *J. applied electrochem.*, 19, n°3, 1989, 383-6.
112. Bronoël G., *Revue générale de thermique*, 29, n°344-5, 1990, 383-6.
113. Springer T.E., Wilson M.S., Zawodzinski T.A. & Gottesfeld S., Ab. of the Spring Meeting of the Electrochem. Soc. Hawaii, 1993, 43.
114. Moore J.M., Barton R.T., Dudfield C.D., Mitchel P.J., Newbold A., Adcock P., Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres, 1993.
115. Wang J.T., Savinell R.F., *Electrochimica Acta*, 37, n°15, 1992, 2737-45.
116. Gottesfeld S., US Patent # 4,910,099, 1990.
117. Bronoël M., Sorapac, communication VPE-PAC, nov. 1994.
118. Staiti P., Poltarzewski Z., Alderucci V., Maggio G, Giordano N., *Int. J. Hydrogen Energy*, 19(6), 1994, 523.
119. Mosdale R., Stevens P., *Solid state ionics*, 61, 1993, 251.
120. Staiti P., Poltarzewski Z., Alderucci V., Maggio G & al., *J. o. Applied Electrochem.*, 22, 1992, 663.
121. Ledjeff K., Peinecke V., Mahlendorf F., Heinzl A., Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres, 1993.
122. *Battery & EV technology*, 16, 1992, 1.
123. Parthasaraty A., Srinivasan S., Appleby A.J., Martin C.R., *J. Electroanal. Chem.*, 339, 1992, 101.
124. Allen P., Bett J., Comradson S., Garzon F., Springer T.E., Uribe F., Wilson M.S., Zawodzinski T.A. & Gottesfeld S., Ab. of the Spring Meeting of the Electrochem. Soc. Hawaii, 1993, 2418.
125. Dhar H.P., *J. Electroanal. Chem.*, 357, 1993, 237-50.
126. Moore J.M., Barton R.T., Mitchel P.J., *Power Sources*, vol 14, 1993, 387.
127. Bronoël M., communication VPE-PAC, nov. 1993.

128. Escribano S., DEA d'électrochimie de l'INP Grenoble, septembre 1992.
129. Raistrick I.D., US Patent n° 4 876 115, 1989.
130. Watkins D.S., Dircks K.W. & Epp D.G., US patent n° 5,108,849, 1992.
131. Swan D.H., Partasarathy A., Srinivasan S., Appleb A.J., Report to the US Gvt, 1990.
132. Mosdale R., Thèse de l'INP de Grenoble, 1992, 68-73.
133. McElroy J.F., US patent n° 4,729,932, 1988.
134. Anahara R., Yokokawa S., Sakurai M., Proc. IEEE, 81, n°3, 1993, 399-408
135. Mosdale R., Thèse de l'INP de Grenoble, 1992.
136. Blomen L.J.M.J., Mugerwa M.N., "Fuel Cell Systems", Plenum Press (New York), 1993, 495.
137. Watanabe M., European patent application n° 589 535, 1994.
138. Strasser K., Berichte der Bundselgesellschaft fur Physikalische Chemie, 94, n°9, 1990, 1000.
139. Daimler Benz Press information, 13 Avril 1994.
140. Naylor P.D., Barton R.T., Mitchell P.J., Lakeman J.B., Jordan K.E., 17th internat. power sources symp., Bornemouth (UK), ed. Keily T. & Baxter B.W., Int. power sources symp. Committee, Leatherhead (UK), 8-11 avril 1991, 253.
141. Poltarzewski Z., Staiti P., Alderucci V., Wieczorek W., Giordano N., J. electrochem soc., 139, n°3, 1992, 761.
142. Mantegazza C., visite au CENG le 15 septembre 1994.
143. Mallant R.K.A.M., Koene F.G.H., Verhoeve C.W.G., Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres, 1993.
144. Mallant R.K.A.M., Koene F.G.H., Verhoeve C.W.G., Ab. of the San Diego 1994 Fuel cell Seminar, 28/11-1/12/94, p 503.
145. Büchi F.N., Marek A., Hauser P.C. & Scherer G.G., Abstracts of the meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Berlin, 1993. + communication personnelle.
146. Amphlett J.C., Baumert R.M., Mann R.F., Peppley B.A., Roberge P.R., Harris T.J., J. electrochem. soc., vol 142, N°1, 1995, 1.
147. Amphlett J.C., Baumert R.M., Mann R.F., Peppley B.A., Roberge P.R., Harris T.J., J. electrochem. soc., vol 142, N°1, 1995, 9.
148. Steck A.E., Wei J., World patent n° WO 92/22096, 1992.
149. Chow C., Watkins D., Washington K., Ramji S., US Patent # 5,284,718, 1994.
150. Blair J.D., Dircks K.W., World patent n° WO 91/19328, 1991.
151. Alleau T., Rapport VPE n° PAC/G0.00/94-005, juin 1994.
152. Springer T.E., Gottesfeld S., Proc. of the symp. on modeling of batteries and fuel cells, 1991, 197.
153. Neutzler J.K., Wood B.D., Wilson M.S., Gottesfeld S., ECS Meeting, Miami Beach, Fall '94, 1994, Ab. n° 614.
154. Vanderborgh N.E., Hedstrom J.C., Huff J.R., Proceedings of the European Space Power Conference Florence, 1991, 467.
155. Ticianelli E.A., Derouin C.R., Redondo A., Srinivasan S., J. Electrochem. Soc., 135, n°9, 1988, 2209.
156. Ticianelli E.A., Derouin C.R., Srinivasan S., J. Electroanal. Chem., 251, 1988, 275.
157. Srinivasan S., Ferreira A.C., Mosdale R., Mukerjee S., Kim J, Hirano S., Lee S.-M., Buchi F.N. & Appleby A.J., Ab. of the San Diego 1994 Fuel cell Seminar, 28/11-1/12/94, p 424.
158. Mosdale R., rapport d'activité VPE-PAC n°2, TAMU, 1993.

159. Cisar Alan, Murphy O.J., Baldwin R.S., Ab. of the San Diego 1994 Fuel cell Seminar, 28/11-1/12/94, p 555.
160. Dhar H.P., US Patent n° 5 242 764, 1993.
161. Dhar H.P., US Patent n°5,318,863, 1994.
162. Srinivasan S, Velev O., Parthasarathy A., Manko D., J. Power Sources, 36, 1991, 299.
163. Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., Proc. of the symp. on modeling of batteries and fuel cells, 1991, 209.
164. Nguyen T., Hedstrom J.C., Vanderborgh N.E., Proceedings of the Symposium on Fuel Cells, San Francisco, ed. White R.E. & Appleby A.J., the Electrochem. Soc., 6-7 nov. 1989, 39.
165. Nguyen T., White R.E., J. electrochem. soc., vol. 140, n°8, 1993, 2178.
166. Gerbaux L., Baurens P., rapport technique CEA n°PAC/G3.02/95.001, 1995.
167. Bernardi D.M., Verbrugge M.W., Proc. of the symp. on modeling of batteries and fuel cells, 1991, 240-80.
168. Bernardi D.M., J. Electrochem. Soc, 137, 1990, 3344.
169. Bernardi D.M., Verbrugge M.W., AIChE J., 37, 1991, 1151.
170. Mosdale R. & Srinivasan S., to be published.
171. Kumar G.S., Raja M., Parthasarathy S., Electrochimica Acta, vol. 40, n° 3, 1995, 285-290.
172. Ratcliff M., Posey F.L., Johnson D.K. & Chum H.L., J. Electrochem. Soc. : electrochemical science and technology, vol. 132, n°3, 1985, 577-582.
173. Tounsi A., Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1994.
174. Gloagen F., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1994, 16.
175. Mosdale R., Thèse de l'INP de Grenoble, 1992, 42.
176. Mosdale R., Thèse de l'INP de Grenoble, 1992, 108-110.
177. Paganin V.A., Caires M.I., Ticianelli E.A., Gonzales E.R., Ab. of the San Diego 1994 Fuel cell Seminar, 28/11-1/12/94, p 93.
178. Kubaschewski, O., Alcock C.B., Stencer P.J., "Materials Thermochemistry", Pergamon Press, 6th ed., 1993.
179. Blomen L.J.M.J., Mugerwa M.N., "Fuel Cell Systems", Plenum Press (New York), 1993, 162.
180. Selman J.R., Abstracts of the third Grove fuel cell symposium, Londres, 1993.
181. Blomen L.J.M.J., Mugerwa M.N., "Fuel Cell Systems", Chapitre "Overview of fuel cell technology" par Srinivasan et al, Plenum Press (New York), 1993, 38.
182. Laconti A.L., Fragala A.R. et Boyack J.R., "Electrode material and processes for energy conversion and storage", Ed. par Mc Intyre J.D.E., Srinivasan S. et Will F.G., The electrochem. soc. softbound proceedings series, Pennington, N.J., 1977, 354.
183. Verbrugge M.W., Hill R.F., J. Electrochem. Soc., 137, n° 4, 1990, 1131.
184. Grott W., Chadds C., Brevet européen n°0 066 369, 1982.
185. Mosdale R., Thèse de l'INP de Grenoble, 1992, 91-97.
186. Novel-Cattin F., Thèse de l'université Joseph Fourier, 1990, 88-103
187. Woon-Kie Paik, Springer T.E., Srinivasan S., J. electrochem. soc., 136, n°3, 1989, 644.
188. Gebel G., Aldebert P., Pinéri M., Macromolecules, 20, 1987, 1425.
189. Escribano S., Aldebert P., Sous presse dans Solid state ionics, 1995.
190. Mosdale R., Thèse de l'INP de Grenoble, 1992, 108.