THESE

Pour l'obtention du Grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS (Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées) (Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : THERMIQUE, ENERGETIQUE

Présentée par :

Valentina Alina ILIE

Contribution à l'optimisation des AMEs et au développement des métrologies spécifiques pour les piles à combustible PEMFC st SAMFC

Prévue le 16 Décembre 2010

devant la Commission d'Examen

<u>JURY</u>

M. J. BIGARRE	Ingénieur de recherche, CEA - le Ripault	Examinateur
M. Y. BULTEL	Professeur, INP de Grenoble	Rapporteur
M. Ch. COUTANCEAU	Professeur, Université de Poitiers, Poitiers	Examinateur
M. J. DURAND	Directeur de Recherche CNRS à l'IEM – Montpellier	Examinateur
M. D. HISSEL	Professeur, Université de Franche Compté, Belfort	Rapporteur
M. S. MARTEMIANOV	Professeur, Université de Poitiers, Poitiers	Examinateur
M. J. PAUCHET	Ingénieur de recherche, CEA – Grenoble	Examinateur

Je dédie cette thèse à ma famille et à mon petit ami Bogdan.

REMERCIEMENTS

Cet ouvrage est issu d'une thèse de doctorat réalisée au sein du laboratoire de la Branche Thermique rattaché à l'Institut P' et à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (ENSIP). Les travaux exposés dans cette étude ont été réalisés grâce au concours du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et des Technologies, qui m'a financé tout au long de cette étude.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Serguei MARTEMIANOV, mon directeur de thèse, Professeur à l'Université de Poitiers, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour m'avoir permis de découvrir ce monde unique de la recherche. Je tiens à le remercier sincèrement pour son soutien bienveillant et permanent dans l'encadrement, dans la poursuite et jusqu'à la finition de cet ouvrage. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer cette thèse et pour améliorer sa qualité.

Je suis très reconnaissante aussi envers Monsieur Christophe COUTANCEAU, mon codirecteur de thèse, Professeur, à l'Université de Poitiers. Je le remercie pour sa confiance et ses conseils. Merci pour le temps et la patience qu'il m'a consacré lors de la correction de ce mémoire et des publications qui ont été réalisées durant ces études de doctorat

Une mention toute particulière pour son soutien et son appui de tous les jours à Monsieur Jean Philipe GARNIER, qui m'a grandement et patiemment aidé tout au long de cette thèse et qui a contribué à mettre en forme mon français assez approximatif.

Particulièrement, je tiens à remercier Monsieur Yann BULTEL, Professeur à l'INP de Grenoble et Monsieur Daniel HISSEL Professeur à l'Université de Franche Compté, Belfort qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Egalement, je remercie vivement Monsieur Janick BIGARRE, Ingénieur de recherche au CEA - le Ripault, Monsieur Jean DURAND, Directeur de Recherche CNRS à l'IEM – Montpellier et Monsieur Joël PAUCHET, Ingénieur de recherche au CEA – Grenoble, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je veux remercier aussi Monsieur Jean-Claude GRANDIDIER, Professeur à l'ENSMA, Poitiers et Monsieur Emile BERE, Ingénieur d'Etudes au service de microscopie du SIMIS IBISA – SFA, Université de Poitiers pour leur aide précieuse concernant les analyses DSC sur le Nafion® et les observations MEB sur des AMEs.

Je tiens évidemment à accorder mon amitié et mon estime à mes collègues et ex collègues : Ludovic MADIER, Daniil BOGRACHEV, Evgeny DENISOV, Hafid DIB, Mohamed HAMOUR, qui m'ont toujours aidé et encouragé de près ou de loin.

Un grand merci également à toute l'équipe du Laboratoire et en particulier à Mesdames Catherine LAVALLADE et Hélène GRASSIN et à Monsieur Christophe QUINTARD.

Et, je remercie ma famille et mon chéri Bogdan pour tout l'amour et tout le soutien qu'ils portent à quelqu'un qui travaille souvent tard le soir....

Sommaire

Introducti	on générale	1
1. Contex	te énergétique et PAC	5
1.1	Les sources d'énergie	5
1.2	La demande en énergie	8
1.3	Enjeux énergétiques	
1.4	Les piles à combustible	11
1.5	Conclusion	14
2. Les pil	es à combustibles à basse température de type PEMFC et SAMFC	15
2.1	Les piles à membrane échangeuse des protons (PEMFC)	15
2.2	Les piles à membrane échangeuse d'anions (SAMFC)	
2.3	Conclusion	
2.4	Bibliographie	
3. Optimi	isation de la fabrication des AMEs pour les piles a combustible de type PEMFC	41
3.1	Méthodes de fabrication des AMEs	41
3.2	Optimisation des AMEs par pressage à chaud	
3.3	Conclusion	76
3.4	Bibliographie	
4. Contri	bution à l'optimisation des piles à combustible de type SAMFC	83
4.1	Introduction	
4.2	Fabrication des AMEs et montage de la pile	
4.3	Protocole et déroulement des tests en pile	
4.4	Optimisation des paramètres opératoires	
4.5	Test en pile des catalyseurs pour les SAMFCs	
4.6	Mesures des performances des membranes anioniques pour les SAMFCs	
4.7	Conclusion	
4.8	Bibliographie	
5. Instru	mentation spécifique pour la mesure de température des cœurs des piles	109
5.1	Etat de l'art	
5.2	Instrumentations de piles par des micro-capteurs	110
5.3	Les capteurs thermo-résistifs	
5.4	Capteur intelligent fil /film multicouches	
5.5	Conclusion	
5.6	Bibliographie	
Conclusio	n générale	145
A. Annex	e relative au chapitre 3	153
A.1	La planification expérimentale	

A.2	Terminologie	153
A.3	Modélisation et interprétation	158
A.4	La modélisation et les plans d'expériences	162
A.5	Démarche méthodologique d'un PE	163
B. Annexe	e relative au chapitre 5	165
B.1	Polynômes de Chebyshev	165
B.2	Les matrices de différentiation	165
B.3	Validation de la faisabilité du capteur : matériaux, dimensions	169

Nomenclature

Lettres latines

С	capacité électrique	F
C°	concentration	Mol
D	matrice	
d	diamètre fil métallique	m
Е	potentiel idéal de la pile	V
E^{0}	potentiel standard idéal	V
ер	épaisseur	m
F	constante de faraday	96 485 C.mol ⁻¹
F	fréquence	Hz
G	enthalpie libre de Gibbs de réaction	J.mol ⁻¹
Н	enthalpie de réaction	J.mol ⁻¹
Ι	courant électrique	А
i	densité de courant électrique	A.cm ⁻²
io	densité de courant d'échange	$A.cm^{-2}$
j	nombre imaginaire	
kr	coefficient de température	°C-1
L, 1	longueur	m
Р	densité de puissance électrique	$W.m^{-2}$
Р	pression	Pa
Q	débit	ml.min ⁻¹

R	résistance électrique	Ohm
R	constante des gaz parfait	8,314 J.mol ^{.1}
S	entropie de réaction	J.K-1.mol ⁻¹
Т	température	К, °С
t	temps	s, min
U	potentiel électrique	V
V	volume	m ³
V	potentiel électrique	V
W	travail	J.mol ⁻¹
Х	variables	
X	longueur	m, cm
Y	réponse du plan d'expérience	
Y	admittance électrique	S
y 0	conductivité transversale	S/m
y _r	conductivité de fuite	S/m
Z_{s}	impédance électrique	Ohm

Indices

0	initial
A, a	anode
act	activation
C, c	cathode
conc	concentration

diel	diélectrique
el	électrique
exp	expérimental
fara	faradique
g	Glass (température)
Gly	glycérol
hum	humidifié
L	limite
liq	liquide
mat	matière
max	maximum
ohm	ohmique
sys	système
tens	tension
th	théorique
th	thermique
tot	total
vap	vapeur

Lettres grecques

α	coefficient de transfert de charge	
α	transition de phase	
α	coefficient de température	°C-1
в	transition de phase	
Y	transition de phase	
3	erreur	
η	rendement	
η	polarisation	
ξ	nombres générés de manière aléatoire	
$\tau(s)$	constante de temps	s
Ψ	fonction mathématique	
ω	fréquence	rad /s

Acronymes

AFC	Alkaline Fuel Cell
AME	Assemblage Membrane Electrodes
APU	Auxiliairy Power Unit
CCM	Catalyst Coated Membrane
BP	British Petrol
DL	Diffusion Layer
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell

DSC	Differential Scanning Calorimetry
GDE	Gas Diffusion Electrode
GDL	Gas Diffusion Layer
GES	Gaz à effet de serre
IEM	Institut Européen des Membranes
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEB	Microscopie électronique à balayage,
PAC	Pile à combustible
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PEMFC	Proton Excange Membrane Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SAMFC	Solid Anionic Memebrane Fuel Cell
SAMFC	Solid Alkaline Membrane Fuel Cel
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
ZEV	Voiture zéro émission

Introduction générale

La maitrise de la demande énergétique au niveau mondial constitue un enjeu politique et économique majeur pour tout l'ensemble de la planète. Jusqu'à présent, la production d'énergie a été principalement assurée par les énergies fossiles comme le pétrole ou le charbon issu de la fossilisation de végétaux accumulés dans le sous-sol au fil des ères géologiques. Or, ces combustibles fossiles ne sont pas renouvelables à l'échelle de temps humaine. De plus, ils provoquent de nombreux problèmes environnementaux et climatiques. C'est pourquoi depuis quelques années, le contexte énergétique mondial tend à se focaliser de plus en plus sur la recherche des nouveaux vecteurs énergétiques.

L'hydrogène pourrait être la réponse propice à ces problèmes (en particulier à celui du réchauffement climatique), à la question de l'indépendance énergétique inhérente à la croissance de la demande mondiale en énergie, et au besoin de toute chaîne énergétique. En tant que produit stockable, fabriqué à partir d'hydrocarbures tels que le pétrole et le gaz, mais aussi à partir d'énergies renouvelables (éolienne, solaire, hydraulique, biomasse) ou du nucléaire, il pourrait occuper progressivement une grande place dans le domaine de l'énergie de demain, et plus particulièrement dans le domaine du transport.

La Pile à Combustible (PàC) est un convertisseur d'énergie performant en termes de rendement, qui transforme l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique d'une part et en chaleur d'autre part. Différents types de pile coexistent. La pile de type PEMFC (à Membrane Echangeuse de Protons), pile à combustible qui travaille à basse température (< 70°C), se présente aujourd'hui comme la pile la plus appropriée aux applications liées au transport. La PEMFC contribuera dans le futur à rompre la suprématie du pétrole comme source d'énergie pour les transports terrestres. Avec l'hydrogène comme combustible, le véhicule à moteur électrique alimenté par une PEMFC n'engendre pas de pollution atmosphérique et n'émet pas de gaz à effet de serre, sous réserve qu'il soit directement alimenté en hydrogène produit « proprement ». Plusieurs constructeurs d'automobiles ont d'ores et déjà présenté un ou plusieurs prototypes de véhicules à pile à combustible.

Cependant cette technologie, au fort potentiel d'évolution, doit relever de nombreux défis tant économiques que techniques, avant d'être commercialisée en grande série. A l'heure actuelle les PEMFCs souffrent encore d'un certain manque de maturité technique et de coûts de fabrication élevés, peu propice à son déploiement dans le secteur de l'industrie automobile.

D'autres domaines d'application nécessitant de petite puissances sont potentiellement intéressant pour les piles à combustible ; il s'agit notamment de l'industrie de la micro-électronique et des technologies portables. Les piles à basse température restent toujours les meilleures candidates mais le plus grand défi reste ici leur coût important par rapport à l'application visée. Les SAMFCs (piles alcaline à membrane solide anionique) à combustible liquide, comme le glycérol, pourraient être dans ce cas une solution favorable pour ce type d'applications.

La technologie des SAMFCs est intéressante car elle représente un coût total plus faible que celui des PEMFCs, de par la possibilité qu'elles offrent à utiliser en même temps de catalyseurs non-nobles et un combustible non polluant, peu cher et très disponible. Le glycérol est u résidu non valorisé de l'industrie des biodiesels (10% en masse) dont la production en Europe va continuer à augmenter. De plus, la possibilité de revalorisation chimique des sous-produits de réaction d'oxydation du glycérol au sein d'une SAMFC confère une deuxième dimension pour cette pile, celle de cogénérateur d'énergie électrique et celle de composés chimiques à valeur ajoutée.

Ainsi, cette thèse s'inscrit comme partie prenante dans les recherches menées au niveau national autour des piles à combustible à basse température. Elle comprend cinq chapitres principaux et vise à l'optimisation des AMEs et au développement de métrologie spécifique pour la commande et le diagnostic des piles à combustible à basse température de type PEMFC et SAMFC lors de l'enregistrement des courbes de caractéristiques électriques.

Le premier chapitre abordera la problématique énergétique actuelle. Il présentera succinctement les principales sources d'énergies, la manière dont elles sont consommées, leur disponibilité temporelle, et les perspectives dans ce domaine. La technologie des piles à combustible apparait comme une alternative évidente ; une brève description de cette technologie et de ces principaux composants, conclura ce chapitre.

Le second chapitre focalisera notre attention sur les piles à combustible à basse température de type PEMFC et SAMFC. Ces dernières seront présentées et leurs principes de fonctionnement décrits, ainsi que leurs performances, leurs avantages et leurs applications directes.

Le troisième chapitre se concentrera sur un problème plus concret des piles de type PEMFC, celui de l'augmentation des performances électriques des piles à travers l'optimisation du processus de fabrication des AMEs par le pressage à chaud. A l'aide de la planification expérimentale une configuration des niveaux des paramètres expérimentaux de fabrication des cœurs des piles sera déterminée qui conduira à l'obtention de performances électriques optimales. A partir des résultats obtenus, l'étude sera complétée par des expériences concernant certaines propriétés de la membrane en Nafion.

Le quatrième chapitre sera dédié entièrement à la technologie des SAMFCs. Les travaux qui y sont décrits et discutés ont été réalisés dans le cadre du projet PIE-CNRS AMELI-0Pt. Ils concernent l'optimisation de la composition du combustible liquide, l'optimisation des paramètres de fonctionnement des pile de type SAMFC et l'utilisation des mesures en piles pour l'optimisation des principaux composants, notamment les membranes anioniques et les catalyseurs.

Finalement, le cinquième chapitre se focalise sur le développement d'une instrumentation spécifique pour la mesure de température des cœurs des piles. Les études développées ici ont été effectuées dans le cadre du projet "CHAMEAU" du programme PAN- H de l'ANR. Il s'agit principalement du développement de micro-capteurs thermiques qui peuvent être introduits dans les AMEs pour la mesure de température au sein de la couche active. Différents concepts ont été imaginés et évalués ; finalement, une technologie filaire à base des capteurs thermo résistifs en Ta a été mise au point pour les mesures de température au sein de la couche active d'une pile en fonctionnement.

Pour pallier à certains problèmes liés à la résolution spatiale du capteur type fil thermo résistif, un autre concept de capteur thermique a ensuite été étudié. Il s'agit d'un capteur distribué en température qui fait appel à la technologie de capteurs type fil/film multicouches. Plus difficile à réaliser sans une technologie appropriée, il ne sera présenté dans cette thèse que le concept et la modélisation numérique de la réponse du capteur. Le chapitre conclu par des calculs démontrant la faisabilité de ce type de capteur.

Chapitre 1

Contexte énergétique et PAC

L'énergie fait l'objet aujourd'hui d'un vaste débat dans le cadre du développement socio-économique mondial. La sécurité énergétique, la lutte contre le réchauffement climatique et l'accès à l'énergie sont parmi les thèmes essentiels de la problématique énergétique globale. Il s'agit de trouver les moyens nécessaires qui puisent assurer une sécurité dans l'approvisionnement en énergie à l'échelle nationale et internationale, maintenir une qualité de vie et permettre l'accès à l'énergie aux régions isolées et aux pays en voie de développement.

Les dernières inquiétudes concernant l'approvisionnement et la demande croissante en énergie conduisent tous les pays à engager des réflexions sur la recherche de la « sécurité énergétique ». Cette notion impose un éventail de conséquences importantes à différents niveaux : géopolitique, socioéconomique, environnemental et commercial. Cependant, la définition de la sécurité énergétique dépend en grande partie de la position de chaque acteur dans la chaîne de l'approvisionnement en énergie. En effet, le problème se pose différemment : pour celui qui produit et pour celui qui consomme il est aussi question de la quantité consommée, de la manière de consommée et du coût de l'énergie.

Quel que soit la façon dont le problème est perçu, les défis stratégiques sont présents autant à l'échelle nationale qu'internationale. Un des repères principaux de la sécurité énergétique se réduit déjà à veiller à la durabilité et à la transformation des matières premières.

1.1 Les sources d'énergie

Dans la nature il existe plusieurs types de sources d'énergie, que l'on peut séparer en 2 voire 3 grandes familles.

- les sources d'énergie fossile : ce sont des stocks d'énergie sous forme chimique que la nature a mis des millions d'années à produire ;
- les sources d'énergie renouvelables : ce sont des flux d'énergie sous différentes formes (chimique, mécanique, rayonnement...) disponibles partout dans des proportions variables ;

- les sources d'énergie fissiles : sous cette dénomination se cachent essentiellement les matériaux radioactifs;
- les vecteurs énergétiques : les sources d'énergie qui n'existent pas à l'état naturel et qui proviennent de la transformation d'autres types de sources primaires d'énergie.

Pétrole, gaz naturel et charbon constituent les trois sources d'énergie fossile dont les réserves sont limitées à l'échelle de la planète. A ces trois sources d'énergie s'ajoute l'énergie nucléaire ou fissile qui utilise de l'uranium (matière première également épuisable), essentiellement pour la génération d'électricité. La biomasse au même titre que l'énergie hydraulique, éolienne, solaire ou géothermique fait partie des énergies renouvelables et donc, par définition, inépuisables. L'hydrogène et l'électricité sont des vecteurs d'énergie qui nécessitent par contre, la consommation d'autres énergies, renouvelables, fossiles ou fissibles.

En contrepartie de l'existence de nombreuses sources d'énergie, toutes ne sont pas toujours directement exploitables. Une deuxième classification est alors utilisée pour qualifier les sources d'énergies selon leur degré d'exploitation. On parle ainsi des sources d'énergie primaire, secondaire ou finale.

L'énergie primaire est disponible dans la nature avant toute transformation. Si elle n'est pas utilisable directement, elle doit être transformée en une source d'énergie secondaire pour être mise en œuvre. On distingue la production d'énergie primaire, de son stockage et son transport sous forme d'énergie secondaire, et de la consommation d'énergie finale. Les formes d'énergie primaire sont: le nucléaire, l'hydraulique, le solaire, l'éolien, la, biomasse, les combustibles fossiles (charbon et lignite, pétrole, gaz naturel les marées et la géothermie.

L'énergie secondaire est-elle même transformée en énergie finale pour être utilisée. Ainsi l'énergie mécanique d'une chute d'eau, transformée en électricité puis transportée sous cette forme, permet de produire chez l'utilisateur final de l'énergie électrique pour différentes utilisations (éclairage, froid, chauffage, ...).

Formes d'énergie finale : selon les besoins des consommateurs elle peut être de types mécanique, électrique, thermique, rayonnante, etc.

La consommation totale d'énergie dans le monde devrait augmenter de 10 Gtep par an à l'heure actuelle, à 22 Gtep par an en 2050. En 2009 les combustibles fossiles représentaient 87,9 % de cette consommation (le charbon représente 29,4%, le pétrole 34,7% et le gaz naturel 23,8%) et les sources d'énergie non fossiles 12,1%; ce dernier pourcentage se divise à peu près également entre énergie hydraulique et énergie nucléaire. La consommation mondiale d'énergie par ressources primaires et par pays est représentée sur le graphe de la Figure 1.1.



Figure 1.1. La consommation énergétique des ressources primaires mondiales en 20091.

De nos jours l'énergie primaire la plus consommée dans le monde provient des sources fossiles. Les sources d'énergie fossile les plus courantes sont le gaz naturel, le charbon et le pétrole. Le pétrole représenterait même le plus gros commerce en valeur et en volume de la planète. L'utilisation des sources d'énergie fossile est à l'origine du développement industriel, et est encore largement répandue de nos jours dans ce secteur ; elles sont également quasi omniprésentes dans les secteurs des transports et du chauffage domestique. Or, elles sont issues de ressources naturelles de la planète ayant nécessité plusieurs centaines de millions d'années pour leur formation, les réserves sont donc limitées, leur épuisement prochain est une réalité.

Tout aussi importante est l'énergie nucléaire même si elle représente aujourd'hui un faible pourcentage de la consommation globale. Toutefois, l'énergie nucléaire utilise comme source primaire de l'uranium dont les ressources sont aussi limitées dans la nature. Une question attire alors immédiatement l'attention : pour combien de temps pouvons-nous encore compter sur l'utilisation de sources d'énergie fossiles?

Pour faire le point sur les réserves naturelles d'énergie primaire, le graphe de la Figure 1.2 présente la situation des réserves énergétiques primaires mondiales telle qu'estimée en 2008.

¹ BP Statistical Review of World Energy 2009



Figure 1.2. Réserves énergétiques mondiales estimées en 2008².

La disponibilité des réserves est une importante source de préoccupation. Au rythme actuel de consommation, le pétrole sera la première énergie fossile dont on devra se passer. Selon les projections faites par BP², il resterait environ 47 ans de réserves avérées de pétrole conventionnel. Le gaz naturel pourrait, quant à lui, être exploité pendant encore environ 64 ans et pour le charbon, il y en aurait pour encore un siècle et demi en réserve. Concernant l'énergie nucléaire, les réserves actuelles d'uranium sont estimées à 85 ans dans les conditions de fonctionnement des réacteurs actuels.

1.2 La demande en énergie

La croissance spectaculaire de la population mondiale dans, le fort développement industriel et l'accélération de l'urbanisation au cours du XX^{ème} siècle se traduisent par une demande d'énergie en forte expansion. Notre planète comptera près de 8 milliards d'habitants en 2030, cette augmentation est largement liée à la poussée démographique des pays émergents. La demande énergétique mondiale devrait inévitablement progresser en raison des croissances démographique et économique, notamment dans les pays en voie de développement. Il est question d'un triplement de la demande énergétique entre 1970 et 2030.

² BP Statistical Review of World Energy 2010 /OECD & IAEA



Figure 1.3. Demande mondiale d'énergie primaire par combustible prévu pour 2030³

D'après le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie³ (Figure 1.3), la demande mondiale en énergie primaire devrait croître de 40 % entre 2007 et 2030, soit un taux moyen annuel de 1,5 %. Les pays d'Asie en développement, suivis par ceux du Moyen-Orient, sont les principaux moteurs de cette croissance. L'augmentation de la demande d'énergie étant principalement tirée par le secteur de la production d'électricité.

Les ressources en énergies fossiles ne sont certes pas inépuisables, mais les progrès technologiques ont permis et permettront encore de repousser les limites des réserves. Le problème principal qui doit être pris en compte dès aujourd'hui ne concerne pas tant la raréfaction du pétrole par épuisement des réserves, que le plafonnement de la production, même si la date du "pic pétrolier" (ou plutôt plateau) et son niveau restent incertains.

Au niveau mondial, les combustibles fossiles représenteront plus des ³/₄ de l'augmentation de la demande en énergie entre 2007 et 2030. Au niveau de la demande, le charbon affichera la plus forte croissance en valeur absolue. Sa part en pourcentage dans la demande mondiale augmentera légèrement, tout comme celle du gaz. La part du pétrole diminuera même si ce dernier demeurera le principal combustible utilisé dans le mix énergétique primaire en 2030³. Les énergies renouvelables non hydrauliques afficheront les plus forts taux de croissance, en partant, par contre, d'un niveau beaucoup plus faible.

Electricité et transport sont les secteurs pour lesquels la demande d'énergie va augmenter le plus rapidement au niveau mondial d'ici 2030. Dans les pays émergents, la demande d'énergie provenant des transports et de l'électricité devrait progresser nettement plus rapidement et être multipliée par 3. Dans le domaine électrique, plusieurs options sont ouvertes pour satisfaire les besoins (nucléaire, gaz naturel, charbon, centrale à cycles combinés, etc.). En revanche, la consommation de pétrole se concentre de plus en plus sur les secteurs transport et pétrochimie où il est difficilement substituable à court et moyen termes: le pétrole représente 97 % de l'énergie consommée dans les transports.

³ World energy outlook 2010 OECD

1.3 Enjeux énergétiques

La consommation d'énergies fossiles entraine une augmentation des émissions de carbone, à l'origine d'un déséquilibre conséquent du cycle du carbone, qui provoque une augmentation de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre dont résultent d'importants changements climatiques. Aucune politique économique et énergétique ne peut ignorer la question du changement climatique, dû aux émissions de gaz à effet de serre, et dont la prise de conscience est de plus en plus forte.

Le développement économique et la consommation d'énergie qui en résulte, doit aujourd'hui intégrer cette question du dérèglement climatique et se pencher sur la recherche des nouvelles sources d'énergie moins polluantes.

Les énergies fossiles resteront incontournables pendant de nombreuses décennies encore, même si elles ne peuvent répondre seules à la croissance de la demande énergétique. En particulier, dans le domaine des transports, la dépendance vis-à-vis du pétrole est très forte et une substitution massive à moyen terme n'est réaliste ni économiquement, ni technologiquement. Dans les décennies à venir, le secteur des transports verra donc la coexistence de sources d'énergie traditionnelles (pétrole) et d'un bouquet de solutions alternatives qui permettront, peu à peu, de sortir d'une dépendance quasi exclusive à l'égard des hydrocarbures. Cette évolution est poussée par le prix du pétrole qui se situe aujourd'hui à un niveau élevé et dont la versatilité inquiète les milieux industriels et économiques.

Les changements à venir pourront se faire progressivement en se basant sur certaines mesures stratégiques, comme par exemple :

- une meilleure exploitation des réserves existantes (amélioration des taux de récupération, etc.) et le renouvellement des réserves actuelles (découverte de nouveaux gisements),
- l'exploitation de ressources non conventionnelles comme les bruts extralourds, dont les volumes en place sont importants au Venezuela et au Canada, et la production par grande profondeur et en offshore ultra-profond,
- l'utilisation optimale des hydrocarbures produits, avec des procédés de raffinage propres et optimisés,
- la mise au point et le développement de carburants alternatifs à partir du gaz naturel, de la biomasse, du charbon et la production d'hydrogène,
- la diminution de la consommation des véhicules et donc de leurs émissions, et la mise au point de nouvelles motorisations avec des carburants alternatifs,
- la réduction des émissions de gaz à effet de serre liées à l'utilisation des combustibles fossiles, notamment grâce au captage du dioxyde de carbone (CO₂) sur les sites industriels et à son stockage géologique.

L'objectif est donc, de constituer un bouquet énergétique suffisamment large pour réduire progressivement la dépendance au pétrole, dans une logique de développement durable, tant du point de vue de la préservation de l'environnement, de l'amélioration de la qualité de vie que de la pérennité des sources d'approvisionnement.

Une révolution technologique véritablement mondiale et intégrée dans le domaine de l'énergie est essentielle pour s'attaquer aux problématiques étroitement imbriquées de la sécurité énergétique et du changement climatique, tout en répondant aux besoins énergétiques grandissants des pays en voie de développement.

Un modèle énergétique idéal doit se fonder sur l'exploitation d'une énergie dite « durable », cela signifie que les sources énergétiques doivent se renouveler plus rapidement qu'elle ne s'épuise (ce qui n'est pas le cas des combustibles fossiles) et qu'elles ne doivent pas altérer l'environnement. La pile à combustible est un convertisseur d'énergie qui exploite l'hydrogène, élément le plus abondant sur Terre, et qui pourrait répondre à ces critères. Depuis quelques années les piles à combustible suscitent un intérêt tout particulier. Pourtant, ce n'est pas une solution nouvelle puisque sa découverte remonte à environ 170 ans. La pile à combustible peut très bien être utilisée dans tous types d'application stationnaire, centralisé ou décentralisé. Les solutions peuvent être définies à partir du besoin des clients, et adaptées aux problématiques propres à chaque environnement. Par exemple, une solution de génération électrique décentralisée couplée à des énergies éoliennes ou solaires, peut permettre une permanence de la production d'électricité et un équilibrage du réseau. Les systèmes piles à combustible sont aussi tout à fait adaptés aux applications nomades pour l'alimentation, par exemple, des ordinateurs personnels, des téléphones cellulaires, des équipements médicaux urgentistes, des matériels militaires portatifs, etc.. Les applications liées au transport, comprenant les flottes captives telles que le fret routier, naval, et les environnements "extrêmes", comme la propulsion sous-marine, sont aussi, bien évidemment, des secteurs d'application entrant dans les possibilités d'alimentation électrique par les piles à combustible. Pour mieux cerner tous les avantages des piles à combustible, il est tout d'abord nécessaire de comprendre le principe de fonctionnement et la composition de ses systèmes.

1.4 Les piles à combustible

Une pile à combustible est un dispositif qui transforme l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique de façon continue. Contrairement à une batterie, une pile à combustible peut produire un courant électrique continu (ainsi que de l'eau et de la chaleur) tant que l'anode est alimentée en combustible et la cathode en comburant. Le principe de base de cette technologie repose sur la séparation spatiale de deux demi-réactions électrochimiques : la réaction d'oxydation d'un combustible et la réaction de réduction de l'oxygène.

Le principe de fonctionnement des piles à combustible a été publié par Sir William Grove, juriste de sa Majesté la Reine d'Angleterre, chercheur amateur éclairé en électrochimie, en 1839 dans une édition du journal Philosophical Magazine. Cependant, à l'exception de quelques tentatives de développement à la fin du XIXème siècle, ce système restera à l'état de curiosité scientifique durant pratiquement une centaine d'années. La pile à combustible trouvera sa première application concrète 130 ans plus tard dans les programmes spatiaux GEMINI et APOLLO. Ensuite, le choc pétrolier de 1973 a eu comme effet secondaire l'intensification des recherches dans ce domaine à travers le monde entier. Il est aussi à noter que l'invention du polymère conducteur ionique Nafion® par la société de Nemours, même si l'utilisation visée n'était pas la production d'énergie électrique au sein d'une pile à combustible, mais une utilisation comme électrolyte pour l'électrolyse dans les procédés chlore-soude, a tout de même permis un essor rapide de ce concept et de la technologie en dérivant.

Dans le contexte énergétique actuel, la technologie de piles à combustible se présente comme une alternative prometteuse pour la production d'énergie électrique. De plus, lors de son fonctionnement, la pile à combustible a un atout primordial, celui de pouvoir produire une énergie propre.

La structure de base d'une pile à combustible comprend deux électrodes (anode et cathode), sièges des deux demi-réactions électrochimiques, lesquelles sont physiquement séparées par un électrolyte, le conducteur ionique.

Les électrodes sont constituées d'une matrice poreuse conductrice électronique et thermique, classiquement en tissu ou en papier de carbone, sur les quelles est déposé un catalyseur dans le but d'accélérer la cinétique des réactions électrochimiques.

L'électrolyte a pour rôle de transporter les ions d'une électrode à l'autre, les électrons libérés au cours de la réaction d'oxydation du combustible à l'anode circulant dans un circuit électronique externe, ce qui est à l'origine du courant électrique produit. L'électrolyte peut être de nature liquide ou solide, acide ou basique (alcalin).

En fonction des propriétés, de la nature et de la structure de l'électrolyte, les PAC peuvent fonctionner à plusieurs niveaux de gammes de température. On peut ainsi les classer dans deux autres catégories :

- les piles à combustible à basse température qui fonctionnent à des températures inférieures à 200°C: PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), AFC (Alkaline Fuel Cell), SAMFC (Solid Alkaline Membrane Fuel Cell), PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell);
- les piles à combustibles à haute température qui fonctionnent à des températures supérieures à 200°C : SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell).

Le tableau 1.1 rappelle les principaux types des piles à combustible.

Туре	Combustible Anode	Ions Electrolyte	Comburant Cathode	T(°C)	Applications
PEMFC	H_2	H ⁺ Polymer	Air	60-100	- portable - transport - stationnaire
SAMFC	Alcools, borohydrure, hydrogène	OH- Polymer	O_2	20-80	-portable
AFC	H_2	OH [.] Solution KOH	O_2	60-90	- spatial - transport
DMFC	Méthanol	H+ Polymer	Air	60-120	-portable
PAFC	H_2	H ⁺ HPO ₃	Air	60-200	- transport - stationnaire
MCFC	H ₂ , CH4	CO ₃ Carbonates	$Air + CO_2$	650	-stationnaire
SOFC	H ₂ , CH4	O- Céramique	Air	800-1100	- transport - stationnaire

Tableau 1.1 Types des piles à combustible.

La pile à combustible à membrane échangeuse des protons (PEMFC), la pile à acide phosphorique (PAFC), et la pile à combustion directe de méthanol (DMFC ou parfois dénommé DM-PEFCs) sont des piles à combustible acides qui peuvent utiliser comme comburant de l'air. Les piles à combustible alcalines (AFC et SAMFC) doivent fonctionner avec de l'oxygène pur afin d'éviter la carbonatation de l'électrolyte (réaction entre le CO₂ atmosphérique et les ions hydroxyls conduisant à la précipitation de carbonate). La plus grande part des PEMFCs, les DMFCs, les AFCs et les SAMFC fonctionne à des températures inférieures à 100°C, bien que certaines PEMFCs utilisent ce qu'on appelle des membranes polymère haute température qui permettent de fonctionner au-delà de 100° C et jusqu'à 200°C pour les PAFCs.

Les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC) et les piles à oxyde solide (SOFC) sont des piles à combustible à haute température (650°C, et respectivement 800-1100 °C), qui permettent l'utilisation de carburants autres que l'hydrogène, par exemple, du méthane.

Cette thèse se concentrera uniquement sur les PEMFC et les SAMFC, qui sont des piles à combustible à basse température, destinées à être utilisées dans le transport (PEMFC) ou dans le domaine des applications portables (SAMFC).

1.5 Conclusion

Dans le domaine de l'énergie, le XXI^{ème} siècle sera un siècle de transition. En effet dans un contexte de croissance de la demande énergétique mondiale, il est indispensable d'utiliser les ressources en hydrocarbures existantes, de découvrir de nouvelles réserves et de diversifier les sources d'énergie. Des solutions doivent également être apportées au dérèglement climatique dû notamment aux émissions de gaz à effet de serre, en développant l'efficacité énergétique, les énergies renouvelables ou encore les technologies de captage et de stockage du CO₂.

Les piles à combustible sont appelées à jouer un rôle important sur le long terme dans toute sorte d'application et plus particulièrement pour les applications automobile et nomades. Les avantages des piles à combustible sont nombreux. Outre la réduction des émissions de CO₂, nécessaire à la maîtrise de l'effet de serre, la PEMFC contribue à l'amélioration de la qualité de vie en ville, grâce au silence des véhicules utilisant un moteur électrique et à la suppression des émissions polluantes locales (NOx, particules...). Les voitures dotées d'une PAC, alimentée en hydrogène stocké à bord, sont potentiellement les seuls véhicules zéro émission (ZEV). La pile à combustible contribuera à rompre la suprématie du pétrole comme source d'énergie pour les transports individuels, ce qui, dans le contexte énergétique futur, constituera un avantage majeur.

De plus, la PAC peut fonctionner avec de l'hydrogène pure, ce gaz peut être fabriqué non seulement à partir d'hydrocarbures tels que le pétrole et le gaz naturel, mais aussi à partir d'énergies renouvelables (éolienne, solaire, hydraulique, biomasse) ou du nucléaire, par électrolyses basse ou haute température, ou par thermolyse.

Chapitre 2

Les piles à combustibles à basse température de type PEMFC et SAMFC

Aujourd'hui, les piles à combustible apparaissent comme l'une des technologies énergétiques les plus prometteuses du moment. A la différence des batteries conventionnelles qui sont limitées par leur autonomie et qui nécessitent des périodes de recharges importantes, les piles à combustible sont alimentées de l'extérieur et garantissent un fonctionnement dont la durée est uniquement limitée par la capacité de stockage des réactifs.

2.1 Les piles à membrane échangeuse des protons (PEMFC)

La PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est actuellement le type de pile à combustible le plus étudié. Cette pile fonctionne à basse température et utilise l'hydrogène comme combustible [1].

Les PEMFCs permettent d'envisager une technologie simplifiée qui peut assurer un démarrage rapide, une évacuation aisée de la chaleur et une pollution nulle. De ce fait et de part de la grande flexibilité dans leurs géométries et leurs volumes, les applications couvertes sont multiples, allant du domaine automobile à ceux du stationnaire et du portable.

2.1.1 Avantages et désavantages des PEMFCs

Les PEMFCs présentent plusieurs avantages par rapport aux autres technologies de conversion et/ou stockage d'énergie électrique ou, même, par rapport aux autres piles à combustible communes (SOFCs et MCFCs). Leur rendement peut atteindre 60% pour la pile et 40% pour le système ; ces dernières pouvant fonctionner à charge partielle sans baisse du rendement. Par contre, un des principaux défauts de ces piles reste la faible tolérance au CO des catalyseurs et leur coût encore élevé.

Pour illustrer les points forts et les points faibles de cette technologie les PEMFCs sont comparées dans le Tableau 2.1 à d'autres concurrentes directes.

	\leftrightarrow Technologies conventionnelles ⁴ \leftrightarrow	\leftrightarrow Batteries \leftrightarrow	$\leftrightarrow \text{ Autres PACs } \leftrightarrow$
PEMFC)		
	Conversion d'énergie directe ;	 Pas de stockage d'énergie → pas 	 Densité de puissance î ;
	• Démarrage rapide ;	détérioration électrodes ;	• Moins sensibles au CO ₂ ;
	• Meilleure gestion thermique ;	 Pas des métaux lourds → recyclage 	 Fonctionnement à base température.
S	• Pas de parties mobiles ;	facile ;	
GE	• Système simple et fiable ;	Optimisation indépendante de la	
ATV	• Fonctionnement silencieux ;	puissance et du stockage ;	
IAV	• Installation modulable ;	Durabilité élevée ;	
V	 Niveau pollution (; 	• Autonomie complète vis à vis de	
	• Rendement système élevé ;	l'extérieur.	
	Multi-usage couvrent un large spectre de		
	puissance.		
БЗ	• Dépense initiale 7 ;	 Dépense initiale ↑; 	Cout î des composantes (électrode Pt, membranes,
ĐAJ	 Nouvelle technologie →manque 	 Systèmes auxiliaires. 	usinage des plaques graphite);
lnv	d'infrastructure →mal connue au publique.		Gestion critique de l'eau ;
AA8			 Chaleur généré↓ qualité → cogénération plus
DES			difficile .
N	• Stationnaire (bureaux, maisons);		
IOIJ	• Stabilisation de réseaux électriques ;		
LVS]	• Applications en milieux extrêmes ;		
LILJ	Automobile, applications marines et sous-marine	s ;	
IJ	 Applications portables. 		

Tableau 2.1. Avantages, désavantages par rapport à d'autres systèmes de conversion d'énergie et applications des PEMFCs.

⁴ Moteurs thermiques, turbines (à vapeur, à combustion, hydraulique),....

2.1.2 Les applications des PEMFCs

Initialement, les PEMFCs ont été développées pour des applications spatiales. En 1963, la firme General Electric (GE) présentait un module de 1 kW. Ces travaux furent poursuivis au milieu des années 1980 par United Technologies Corporation (UTC) et appliqués au domaine spatial. C'est alors que Siemens développa des PEMFCs pour les sousmarins (avec une licence GE). Mais le véritable démarrage de cette technologie eut lieu avec Ballard Power Systems en 1983.

Les PEMFCs, en élément principal comme en système, présente de nombreux atouts comme sources alternatives d'énergie électrique. Elles peuvent être utilisées pour des applications stationnaires centralisées/ou décentralisées, portables et/ou pour alimenter des systèmes électroniques, et pour la traction automobile.

Applications automobiles

Prenons, par exemple un des cas le plus controversé, celui de l'automobile. La faible température de fonctionnement, la "simplicité" de fabrication, l'adéquation avec la nécessité de nombreux démarrages, le bon rendement aux puissances inférieures à la puissance nominale, etc., font que les PEMFCs sont particulièrement adaptées à cette application. Les PEMFCs peuvent être utilisées soit comme générateur principal d'énergie pour un moteur électrique, soit comme APU (Auxiliairy Power Unit) fournissant de l'électricité aux organes secondaires (air conditionné, ordinateur de bord, siège chauffant, etc.).

Les véhicules à essence ou diesel émettent des gaz à effet de serre (GES), principalement du dioxyde de carbone (CO₂), qui contribuent au changement climatique mondial. Les voitures à pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène n'émettent pas de GES dans leur échappement, seulement de la chaleur et l'eau. Dans le même temps, la production d'hydrogène peut générer certains polluants dans l'atmosphère, selon la méthode de production, mais beaucoup moins que par les émissions d'échappement des véhicules classiques. Par exemple, la Figure 2.1 montre l'estimation faite par le Département des Energies des Etas Unis (US DoE) [2] sur les émissions polluantes en 2020 pour l'utilisation de plusieurs types de carburant. On remarque que les véhicules utilisant de l'hydrogène comme combustible se situent parmi les véhicules les moins polluants. Selon la méthode de production de l'hydrogène, la quantité totale de CO_2 émise par les véhicules à hydrogène, par km roulé, peut varier de 125g/km à moins de 25g/km, tandis que les voitures à gasoil émettent de l'ordre de 255g/km. Les valeurs citées correspondent à une analyse complète d'émission de GES dite de « puits à la roue » (Well-to-Wheels).



Figure 2.1 : Analyse du DoE pour l'estimation d'émissions résultantes de l'utilisation de différents types de combustibles pour un véhicule.

La suppression des émissions polluantes locales et le silence de fonctionnement des véhicules utilisant un moteur électrique peuvent permettre d'améliorer la qualité de vie en milieu urbain. De plus, les voitures à pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène pourraient aider à réduire la dépendance du pays aux ressources pétrolières étrangères. L'hydrogène peut être obtenu à partir de sources domestiques comme le gaz naturel ou le charbon, ainsi qu'à partir des ressources renouvelables comme l'eau. Ceci permettrait de rendre l'économie moins dépendante des autres pays et moins vulnérable aux chocs pétroliers, les fluctuations du marché pétrolier devenant de plus en plus en plus versatiles.

Actuellement, de nombreux fabricants proposent des prototypes de véhicule électrique fonctionnant avec une PEMFC. Parmi ceux-ci on peut noter: les NECARs et NEBUS de DaimlerChrysler, TaxiPac et FEVER de PSA et Renault (allié à Nissan), Hydrogen de General Motors/Opel, HY.POWER de Volkswagen, P2000 et Ford focus FCH de Ford, la tout dernière (2010) Honda FCX Clarity, et la liste n'est pas exhaustive. D'ailleurs, Toyota s'est fixé comme objectif de proposer une voiture à hydrogène à 50 000 dollars à l'horizon 2015. "Cette voiture serait plus chère que le modèle essence équivalent, mais elle aurait une autonomie équivalente, alors qu'elle ne rejetterait rien d'autre que de la vapeur d'eau " a précisé Yoshihiko Masuda, le directeur des technologies avancées de Toyota lors d'une interview à Bloomberg [3].

En raison des spécificités des PEMFCs, tous ces prototypes fonctionnent soit à l'hydrogène soit au méthanol. L'utilisation d'autres combustibles est toujours d'actualité notamment avec l'utilisation d'un reformeur. Si le carburant qui alimentera la pile et l'architecture exacte du véhicule restent encore incertains, la pile de type PEMFC est la seule envisagée pour les applications automobiles.

Applications stationnaires

En ce qui concerne les applications stationnaires, on trouve d'abord les applications strictement domestiques de petites puissances de l'ordre de 1 à 5 kW. Aux avantages déjà cités pour l'automobile s'ajoute celui de la modularité des piles PEMFC. Actuellement, ce type de piles fait l'objet de nombreux tests car elles sont les seules avec les SOFCs à être envisagées pour ce type d'application. Certains constructeurs font des pronostics très optimistes: ils envisagent un marché correspondant à 4% des habitations individuelles aux USA. Le constructeur allemand Vaillant compte aussi sur un marché de 100.000 PEMFCs par an à partir de cette année.

Des applications de cogénération sont aussi envisagées pour une clientèle du type communautés urbaines, petites industries (10-20 kWel) jusqu'à la cogénération de moyenne puissance (jusque 1 MWel).

Applications portables

Les applications des PEMFCs aux nouvelles technologies nomades, téléphone, agenda électronique, ordinateur, militaire et médical portable, etc. sont aussi fortement envisagées. Au même titre que les DMFCs qui sont leurs concurrentes directes, les PEMFCs ont un avenir dans cette voie, à condition toutefois de s'entendre sur le combustible.

2.1.3 Le principe de fonctionnement des PEMFC

La pile à membrane échangeuse des protons (PEMFC) est une pile à combustible fonctionnant à basse température (60-100°C) qui utilise comme électrolyte une membrane solide à base d'un polymère fonctionnalisé par des fonctions acides [4]. Généralement, le combustible est l'hydrogène et le comburant l'oxygène. L'hydrogène alimente l'anode où, en présence du catalyseur, il libère ses électrons et se transforme en ions hydronium H⁺ (protons) :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{2.1}$$

La membrane est conductrice de protons (PEM) et permet aux ions H⁺ de la traverser pour atteindre la cathode. Par contre, elle est électroniquement isolante. Les électrons sont conduits à travers un circuit extérieur (et produisent de l'énergie électrique) à la cathode de la pile où ils vont participer à la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire.

A la cathode, les électrons libérés lors de l'oxydation de l'hydrogène et transportés dans le circuit électrique extérieur vont se combiner avec les protons qui ont migré à travers la membrane et avec l'oxygène fourni (typiquement par l'air) pour former de l'eau. Cette réaction libère ensuite de l'énergie sous forme de chaleur:

$$2e^{-} + 2H^{+} + \frac{1}{2}O_{2} \rightarrow H_{2}O$$
 (2.2)

Le principe de fonctionnement de la PEMFC est illustré dans la Figure 2.2.



Figure 2.2. Principe de fonctionnement d'une pile à membrane échangeuse des protons.

2.1.4 La structure et les composants des PEMFC

Une PEMFC est constituée en général d'un assemblage de plusieurs cellules élémentaires qui forment un « stack » (Figure 2.3a). La taille et le nombre des cellules sont conditionnés ensuite par la puissance électrique du système. Le dispositif d'une pile PEMFC de type monocellule (Figure 2.3b) comprend généralement : le cœur de pile ou l'assemblage membrane-électrodes (AME) (1), deux plaques monopolaires (2), deux plaques collectrices de courant (3) et un système de maintien (4).



Figure 2.3. Dispositif type PEMFC ⁵ a) stack ; b) composantes monocelule ; c) AME.

⁵ Baltic Fuelcells

2.1.4.1 L'assemblage membrane-électrodes (AME)

L'assemblage membrane-électrodes représente l'élément primordial d'une pile à combustible sans lequelle celle-ci ne pourrait pas fonctionner ; on la surnomme aussi le cœur de la pile. L'AME est constitué des éléments suivants : une membrane (l'électrolyte), deux couches catalytiques (une pour l'anode et une pour la cathode) et deux matrices poreuses de diffusion de gaz.

La membrane.

L'un des composantes essentielles pour une PAC est son électrolyte. Pour les piles de type PEMFC l'électrolyte est constitué d'une membrane solide conductrice de protons. Parmi les membranes les plus connues et les plus utilisées à ce jour on peut citer les membranes polymères perfluorosulfonées (PFSA) [5] modifiées ou non, les membranes polymères alternatives (membranes à base des noyaux aromatiques, membranes composites, ..) et les membranes plasma (polymères plasma) [6].

La membrane utilisé à l'Institut P' est une membrane polymère ionique de type acide (PFSA). Ce polymère a la propriété de retenir les ions négatifs dans sa structure, les ions positifs (H⁺) restant mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane, de l'anode vers la cathode. La conductivité ionique de la membrane dépend de la température, de la concentration en groupe acide et de l'hydratation de la membrane ; celleci doit toujours rester saturée d'eau pour permettre le déplacement des ions H⁺.

Une autre propriété importante de la membrane est qu'elle doit séparer efficacement les gaz : en effet tous les gaz sont susceptibles de passer à travers, en particulier l'hydrogène mais aussi l'azote ou l'oxygène. Il faut toutefois éviter les circuits chimique (par ex.: une réaction entre l'hydrogène et l'air) ou une baisse de rendement par dilution de l'hydrogène par l'azote. Enfin, les électrons non plus, ne doivent pas traverser la membrane.

Le premier modèle de membranes conductrice de protons qui reste aujourd'hui de référence est celui de la firme Du Pont de Nemours: le Nafion®. Cependant, d'autres concurrents fabriquent aussi ce type de membranes, comme par exemple Asahi Chemicals, Gore ou Dow Chemicals.

Les membranes en Nafion® fonctionnent sur une plage de température de 60 à 90°C et à des pressions comprises entre 1 et 5 bars. Au-delà de ces valeurs, leurs performances commencent à se dégrader. Habituellement, elles ont des épaisseurs comprises entre 50 et 200 µm. En raison de leur fabrication délicate, de leur rareté, d'un certain monopole de fabrication et d'un faible marché, le prix de ces membranes reste actuellement assez élevé pour un développement de masse des systèmes PEMFC. On les trouve à l'heure actuelle à des prix de l'ordre de plusieurs centaines d'€/m² [7].

La couche de diffusion des gaz (GDL)

La couche de diffusion des gaz nommée couramment GDL (Gas Diffusion Layer) ou Backing, consiste en un support poreux, conducteur électronique et thermique, qui est classiquement composé d'un tissu ou d'un papier de carbone (figure 2-4). Elle fait le lien électrique entre la zone active et les plaques bipolaires. Ses composants doivent avoir une bonne inertie chimique dans ce milieu acide et très corrosif.



Figure 2.4. Matériaux support électrodes : a) tissu carbone, b) papier carbone.

La GDL doit assurer l'approvisionnement en réactifs de la zone active et garantir en même temps, une bonne évacuation de l'eau produite par la réaction cathodique en pile. Pour éviter les problèmes d'engorgement et de mauvaise circulation des gaz, le volume interstitiel de la matrice poreuse est partiellement recouvert d'un agent hydrophobe, généralement à base de poudre de carbone et de polytetrafluoroéthylène (PTFE ou téflon) Le rôle du PTFE est d'assurer une cohésion entre les particules de carbone et de créer une porosité dans la couche active. Aussi, de par son caractère hydrophobe, le PTFE empêche l'inondation de la structure poreuse de l'électrode, notamment à la cathode où l'eau est produite lors de la réaction de réduction de l'oxygène.

La couche catalytique (CA)

La couche catalytique, ou couche active, est formée d'un mélange de très fines particules de métaux déposées sur du charbon actif, à très grande surface spécifique. La couche active a comme principal objectif d'accélérer la cinétique des réactions électrochimiques se produisant dans la pile. La notion d'électrode est aussi souvent utilisée pour dénommer la couche active.

Les métaux utilisés dans la fabrication des électrodes sont en général des métaux précieux qui démontrent de très bonnes propriétés catalytiques, le métal le plus utilisé étant la platine.

La condition principale pour une bonne électrode est l'existence d'une zone où coexistent trois phases distinctes autours de la particule ou du site catalytique : le conducteur électronique (particules de carbone actif), le conducteur ionique (ionomère) et le réactif (figure 2-5). Cette zone est nommée zone de triple contact et représente un des verrous principaux lors de la fabrication des AMEs.


Figure 2.5. Zone de triple contact

Les particules de catalyseur doivent être en contact direct en même temps avec le conducteur électrique pour assurer le flux des électrons vers un circuit externe, et avec le conducteur ionique (Nafion®) pour assurer le flux des protons à travers la membrane. La conductivité électrique est assurée par un support de carbone sur lequel se fixent les particules de catalyseur. La coexistence des trois phases peut être assurée par imprégnation de la zone catalytique (mélange de carbone et catalyseur) par du conducteur protonique (Nafion®) sur plusieurs microns d'épaisseur, l'électrode étant ensuite pressée contre la membrane.

De même que pour la membrane, le cout des électrodes reste assez élevé, par exemple, le prix du platine avoisine actuellement les 43 €/g [8].

2.1.4.2 Les plaques bipolaires

Dans une pile à combustible chaque AME est situé entre deux plaques spécifiques appelée plaques bipolaires. Physiquement, ces plaques représentent les frontières entre deux cellules. Elles interviennent dans leur tenue mécanique et permettent la séparation des réactifs entre les cellules. Egalement, elles assurent la liaison électrique entre les cellules et le circuit externe, jouent le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons. Elles doivent évacuer efficacement l'eau et les gaz non consommés. Enfin, elles assurent le lien entre l'AME et les échangeurs de chaleur qui peuvent intervenir dans l'évacuation de la chaleur libérée par les réactions.

Les matériaux utilisés pour la fabrication de plaques bipolaires doivent présenter certaines propriétés spécifiques, notamment : une bonne conductivité électrique et thermique, imperméabilité aux gaz, bonnes stabilités mécanique et chimique aux réactifs et produits de réactions.

Le graphite est un matériau qui remplit les impératifs techniques cités précédemment lorsqu'il est imbibé ou enduit, par exemple, d'une résine appropriée réduisant considérablement sa porosité.

Les plaques bipolaires ont spécifiquement des canaux d'écoulement sur leurs surfaces. La géométrie des canaux peut être différente à l'anode et à la cathode. Les directions d'écoulement sur les électrodes peuvent également être différentes les unes par rapport aux autres. En plus des différentes directions d'écoulement, le contre-courant et les croisements d'écoulements sont possibles. Le choix de la géométrie et l'optimisation des canaux d'écoulement des plaques bipolaires affectent fortement la performance des PEMFCs, particulièrement au travers de la gestion de l'eau et la distribution des gaz sur les électrodes.



Figure 2.6. Quelques types de plaques bipolaires

La plaque bipolaire doit être légère afin de limiter le poids total de la pile. Par ailleurs, les canaux dont dépendent les performances de la pile doivent être usinés avec soin, d'où une fabrication délicate et des prix élevés. Les recherches se portent donc sur l'utilisation de matériaux alternatifs au graphite (inox, résines thermodurcissables) ainsi que sur la mise en place de procédés de fabrication plus simples.

2.1.5 Performances et rendements

Une pile à combustible est un système qui convertit l'énergie chimique accumulée au sein d'un combustible en d'autres formes d'énergie, notamment en énergie électrique et en énergie thermique. Les performances d'une pile à combustible dépendent ainsi des réactions électrochimiques qui ont lieu avec le combustible (hydrogène) et l'oxygène.

2.1.5.1 Les performances idéales

Les performances idéales d'une pile à combustible sont définies par le potentiel thermodynamique de Nernst :

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \left[\ln \frac{P_{H_{2}}}{P_{H_{2}O}} + \ln \left(\sqrt{P_{O_{2}}} \right) \right]$$
(2.3)

L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal (E⁰) dans les conditions standard de température et de pression, et le potentiel idéal à l'équilibre (E) dans d'autres conditions de température et de pression. En accord avec l'équation de Nernst le potentiel à l'équilibre (idéal) d'une pile à une température donnée peut être augmenté en augmentant la pression des réactifs.

La différence de potentiel théorique dans les conditions standard (E⁰), entre l'électrode à oxygène et celle à hydrogène, en circuit ouvert, est de 1.23 V lorsque l'eau est produite sous forme liquide et de 1.18 V pour la formation de vapeur d'eau.

Le travail électrique (W_{el}) maximum fourni par une pile à combustible qui travaille à température et à pression constante est donné par la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) lors de la réaction:

$$W_{\rm el} = \Delta G = -nFE \tag{2.4}$$

avec :

- n le nombre d'électrons participant à la réaction,
- F la constante de Faraday,
- E le potentiel idéal de la pile.

Si on considère que les réactifs et les produits sont à l'état standard, alors

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \tag{2.5}$$

Cependant, les réactions électrochimiques d'une pile à combustible peuvent être utilisées pour produire soit de l'énergie électrique, soit de la chaleur. Le travail maximal disponible pour une source de combustible est relié à l'énergie libre de la réaction. L'enthalpie (chaleur) de la réaction est décrite par la relation suivante:

$$\Delta G_{\rm r} = \Delta H_{\rm r} - T \Delta S_{\rm r} \tag{2.6}$$

avec :

- ΔGr la quantité maximum d'énergie électrique disponible
- ΔH_r la quantité totale d'énergie disponible
- $T\Delta S_r$ · la quantité de chaleur produite par une pile à combustible, quand la réaction est réversible.

Les réactions dans les piles à combustible entraînant un changement négatif d'entropies, produisent de la chaleur. Cependant, si la production de chaleur est plus faible que l'absorption, les réactions de la pile entraînent un changement positif de l'entropie et vont extraire de la chaleur à l'environnement.

En dérivant l'équation (2.6) et en substituant dans l'équation (2.4), on trouve:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \tag{2.7}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} \tag{2.8}$$

En même temps, toute réaction chimique est caractérisée par une relation de la forme suivante:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$
 (2.9)

Dans ce cas, le changement d'énergie libre devient:

$$\Delta G = \Delta G^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C^{c} D^{d}}{A^{a} B^{b}} \right)$$
(2.10)

Lorsque l'on substitue les équations (2.4) et (2.5) dans l'équation (2.10), on obtient:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C^{c}D^{d}}{A^{a}B^{b}} \right) = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod \text{activité des reactifs}}{\prod \text{activité des produits}}$$
(2.11)

La relation ci-dessus représente la forme générale de l'équation de Nernst. Pour la réaction globale, le potentiel de la pile augmente lorsque l'activité (la concentration) des réactifs augmente et lorsque l'activité des produits décroît.

2.1.5.2 Performances réelles

Lorsque la pile est parcourue par un courant, la valeur de la tension entres ses électrodes, s'éloigne de celle de l'équilibre à cause de certaines pertes irréversibles. Ces pertes, appelées aussi polarisations, proviennent principalement de trois sources: la polarisation d'activation (η_{act}), la polarisation ohmique (η_{ohm}), et la polarisation de concentration (η_{conc}). Ces pertes entraînent une chute de tension de la pile V par rapport à la tension à l'équilibre E :

$$V = E - pertes$$
(2.12)

La polarisation d'activation est présente quand la vitesse d'une réaction électrochimique à la surface de l'électrode est contrôlée par la limitation de la cinétique électrochimique. Donc, la polarisation d'activation est directement reliée à la vitesse de la réaction électrochimique. La polarisation d'activation η_{act} est décrite généralement, par l'équation de Tafel :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} ln \frac{i}{i_0}$$
(2.13)

avec :

• α - coefficient de transfert de charge.

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique. L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, on peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante:

$$\eta_{ohm} = Ri \tag{2.14}$$

avec :

- i le courant traversant la pile ;
- R la résistance totale de la pile.

La polarisation de concentration est due à une perte de potentiel causée par l'incapacité du système à maintenir constante la concentration initiale des réactifs ; un gradient de concentration apparait. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration: la faible diffusion du gaz à travers des électrodes poreuses, la dissolution des réactifs ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse.

A des densités de courants élevées, la vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure à la polarisation de concentration. On peut exprimer ces pertes par l'équation suivante:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \tag{2.15}$$

avec :

• i_L - le courant limite.

La tension réelle de la pile est alors équivalente à la différence entre la tension à l'équilibre (E) et la résultante des toutes les polarisations (pertes) :

$$V = E - Ri - \frac{RT}{\alpha nF} ln \frac{i}{i_0} - \frac{RT}{nF} ln \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$
(2.16)

Compte tenu de toutes ces pertes de charge subies par la pile, la tension réelle varie en fonction de la densité de courant requise selon la courbe de polarisation (courbe caractéristique courant-tension) présentée sur la Figure 2.7. Les phénomènes de polarisation qui font diminuer la tension avec l'augmentation du courant électrique, limite le domaine de fonctionnement de la pile sur la partie linéaire de la courbe. Un autre paramètre important pour la caractérisation des piles à combustible, est ensuite la puissance électrique délivré par la pile, correspondant au produit de la tension par le courant débité.



Figure 2.7. Caractéristique courant – tension d'une pile à combustible

2.1.5.3 Le rendement

Le rendement d'un processus de transformation d'énergie est défini comme la quantité d'énergie récupérée sous la forme voulue, divisé par la quantité d'énergie dépensée:

$$\eta = \frac{Energie \ récupérée}{Energie \ depensée}$$
(2.17)

Dans le cas d'une pile à combustible, l'énergie dépensée est l'énergie fournie sous la forme de réactifs chimiques et l'énergie récupérée est l'énergie électrique. L'énergie chimique

dépensée est en général assimilée à l'énergie libérée lors de la combustion des réactifs. Cette énergie est appelée enthalpie ΔH.

L'enthalpie dépend de l'état des composés avant et après la réaction. Pour la combustion de l'hydrogène produisant de l'eau, on considère deux possibilités : formation de l'eau sous forme des vapeurs ou sous forme liquide :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O_{vap} \qquad \Delta H = -241,83 \text{ KJ. mol}^{-1}$$
 (2.18)

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O_{liq} \quad \Delta H = -285,84 \text{ KJ. mol}^{-1}$$
 (2.19)

La différence entre les deux valeurs correspond à l'enthalpie de vaporisation de l'eau, ou chaleur latente. Pour la distinction, les valeurs de ΔH ont des noms spécifiques. La première est appelée pouvoir calorifique inférieur (PCI) et la deuxième, pouvoir calorifique supérieur (PCS).Ils sont définis comme suit :

- le pouvoir calorifique supérieur (PCS) : quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée ;
- le pouvoir calorifique inférieur (PCI) : quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée.

Il est donc, toujours nécessaire de spécifier quelle valeur est utilisée pour indiquer le rendement. Apres, pour un système de type pile à combustible, plusieurs notions de rendement peuvent être définies.

Rendement théorique

Avec l'énergie libre de Gibbs qui indique l'énergie électrique maximale qui peut être produite par une pile à combustible, il est possible de donner une limite supérieure pour le rendement. Cette grandeur est appelée rendement énergétique maximal ou rendement au sens du premier principe de la thermodynamique. Il correspond donc au rapport de l'enthalpie libre de la formation de l'eau ΔG sur l'énergie thermique ΔH délivré par la réaction :

$$\eta_{th} = \frac{W_e}{-\Delta H} = \frac{nFE}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$
(2.20)

A 25°C le rendement maximal est de 83% lors de la formation de l'eau liquide et de 95% pour l'eau sous forme de vapeurs. Selon la relation 2.20 le rendement diminue avec l'augmentation de la température. Ceci représente le rendement énergétique maximal qui ne tient pas compte de l'abaissement de la tension délivrée par la pile en circuit fermé.

Rendement en tension

Pour différentes raisons, l'énergie délivrée par la pile à combustible ne correspond pas à l'énergie libre de Gibbs car la tension théorique n'est jamais atteinte dans une pile en état de marche. Plusieurs facteurs interviennent dans cette perte de tension, notamment : la surtension d'activation (η_{ac} t), le courant interne et les fuites de combustible à travers la membrane, les pertes ohmiques (η_{ohm}) et la surtension de concentration (η_{conc}). Le rendement en tension s'exprime donc par le rapport de la tension de la cellule à une densité de courant considérée (U(i)) et la tension thermodynamique à circuit ouvert E :

$$\eta_{tens} = \frac{U(i)}{E} \tag{2.21}$$

Rendement faradique

La contribution faradique du rendement (η_{fara}) correspond à l'efficacité de la réaction en tenant compte des possibles réactions parasites. Ce rendement tient compte du nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de combustible présent :

$$\eta_{fara} = \frac{I_{exp}}{I_{max}} = \frac{n_{exp}}{n_{max}}$$
(2.22)

avec :

- I_{exp} l'intensité expérimentale de courant ;
- I_{max}. l'intensité maximale de courant ;
- n_{exp}- le nombre expérimental d'électrons échangés effectivement lors de la réaction;
- n_{max}- le nombre théorique d'électrons échangés si la réaction est menée à son terme.

Pour l'hydrogène, on a en général un rendement de 1 (c'est à dire 2 électrons par mole d'hydrogène). En pratique, ce rendement n'atteint pas 100%, par suite de réactions chimiques entre les espèces réactives, catalysées par les matériaux d'électrodes, en particulier l'oxydation chimique du combustible par l'oxygène ; cela peut se produire quand la membrane séparant les deux compartiments anodique et cathodique n'est pas étanche.

Rendement en matière

Ce rendement concerne l'utilisation des réactifs au niveau des électrodes. En effet, dans une pile, chaque ensemble "membrane-électrodes" doit être alimenté de manière identique, ce qui suppose un même débit et des pressions partielles identiques. Ces ensembles étant en série, tout défaut pour l'un d'eux se répercute sur tous les autres. Pour cette raison, les réactifs sont souvent mis en sur-stœchiométrie.

Le rendement matière sera défini comme étant le rapport de la consommation théorique calculée à partir du courant débité (et éventuellement du nombre de cellules) au débit réel de gaz.

$$\eta_{mat} = \frac{Quantité \ consommée}{Quantité \ fourinie}$$
(2.23)

Rendement système

Que ce soit dans des applications mobiles ou stationnaires, une pile ne fonctionne pas seule: des composants périphériques sont nécessaires. Il s'agit du compresseur, du système de contrôle, des échangeurs de chaleur, du système de reformage (désulfuration, reformeur, échangeur, purification des gaz). Ces composants ont une consommation d'énergie qui vient baisser le rendement du système.

Rendement global de la pile

Le rendement global de la pile est caractérisé par le produit de toutes les contributions mentionnées auparavant et il est déterminé pour un point caractéristique de fonctionnement de la pile :

$$\eta_{tot} = \eta_{th} \cdot \eta_{tens} \cdot \eta_{fara} \cdot \eta_{mat} \cdot \eta_{syst}$$
(2.24)

A ce jour, cela donne un rendement électrique global de l'ordre de 45% à 60%.

2.2 Les piles à membrane échangeuse d'anions (SAMFC)

Grace à leur rendement et à leur niveau bas de pollution, les piles à combustible sont des candidates prometteuses pour une large gamme d'applications tels que le stationnaire, le transport ou l'électronique portable. Aujourd'hui l'accent est mis de plus en plus sur des piles à combustible qui travaillent à des températures modérées voir même à température ambiante. La PEMFC pourra être la plus adaptée à répondre à cette demande mais son coût reste toujours important à cause de certaines contraintes encore mal maitrisées. Ce fait mène, par exemple à la recherche de nouveaux concepts des piles à combustible à basse température pour des petites puissances ; par exemple, la Solid Anionic Membranne Fuel Cell (SAMFC) est un système en plein développement.

La SAMFC est l'hybridation d'une pile à combustible à électrolyte polymère solide (SPEFC) avec une pile à combustible alcaline (AFC). Elle se présente comme une AFC à membrane solide qui travaille à basse température et qui utilise un combustible de nature liquide.

2.2.1 Avantages et désavantages. Applications

Les SAMFCs sont des piles alcalines à membranes solides échangeuses d'anions qui fonctionnent à basse température, qui offrent la possibilité d'utiliser des combustibles liquides issus de la biomasse [9]. Typiquement, pour les piles à combustible fonctionnant avec une membrane acide échangeuse de protons, le platine est un matériau incontournable (mais coûteux et peu disponible) pour activer les réactions aux électrodes et obtenir des performances électriques acceptables. En milieu alcalin, la rupture des liaisons C-C au sein de substances carbonées est plus difficile à réaliser qu'en milieu acide; en revanche, les réactions d'oxydation et de réduction électrochimiques des « hydrates de carbone » et de l'oxygène moléculaire se produisent avec des cinétiques plus élevées. Ces propriétés peuvent alors être mises à profit pour la production simultanée d'énergie et de produits oxygénés à valeur ajoutée. La meilleure électro-réactivité en milieu alcalin permet d'utiliser des électrodes ne contenant pas de platine pour des performances électriques équivalentes et à un coût moindre ; la non rupture de la liaison C–C permet de favoriser la transformation des combustibles en composés peroxygénés possédant des propriétés intéressantes comme synthons pour l'industrie chimique, comme complexant de métaux lourds pour la dépollution, etc. A titre d'exemple, le glycérol peut être oxydé électrochimiquement au sein d'une pile à combustible pour former l'hydroxypyruvate de sodium dont le prix est de l'ordre de 160 € par gramme. Ce produit est, entre autres, utilisé comme supplément diététique, pour la synthèse industrielle d'amino-acides (alanine, tyrosine, phénylalanine et tryptophane) et dans les recherches biochimiques ; ses dérivés sont utilisés dans la fabrication d'additifs alimentaires et d'agents de saveur. Ces combustibles, de nature liquide à température ambiante, ont l'avantage majeur de pouvoir être transportés facilement sans aucune contrainte particulière. De plus, la possibilité de valoriser certains d'entre eux, tel le glycérol (qui est le résidu non valorisé des réactions de transestérification utilisées dans les procédés de production des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) ajouté à raison de 5% au gazole) fait des piles SAMFCs une technologie non polluante et peu chère à double objectif : générateur électrique pour des petites puissances et générateur chimique des produits industriels à valeur ajoutée.

Même si la technologie des SAMFCs est une technologie relativement jeune en cours de développement, elle prévoit néanmoins certains avantages par rapport aux autres

technologies concurrent	tes. Une	segmentation	par	avantages	de	la	SAMFC	est	présentée
dans le Tableau 2.2.									

SAMFC	PEMFC	DMFC	Piles alcalines				
AVANTAGES	 Combustible liquides → stockage facile ; Cout production combustible↓ ; Possibilité utilisation catalyseur sans Pt ; Cout total ↓. 	 Cout production combustible ↓; Combustible ↓ polluant; Possibilité utilisation catalyseur sans Pt; Cout total ↓. 	 Pile alcaline tout solide ; Meilleure compacité. 				
DESAVANTAGES	 Technologie jeune ; Besoin de développement des membranes → synthèse de membranes anioniques ; Recherches de catalyseurs non précieux fonctionnant à T ambiante ; Densité des puissances ↓ 						
UTILISATION	 Applications de petite puissance : Production de substances industri 	l'électronique portable elles à valeur ajoutée.					

Tableau 2.2. Avantages, désavantages et applications des SAMFC

Issue de la combinaison des deux technologies, notamment la PEMFC et l'AFC, la SAMFC vise principalement la production d'énergie électrique. A cause de sa faible densité de puissance, ses applications sont aujourd'hui limitées à l'usage exclusif dans le domaine de l'électronique portable. Cependant, en fonction du combustible utilisé, la SAMFC peut être utilisée en même temps comme générateur électrique et comme générateur des sous-produits chimiques à valeur ajoutée dans l'industrie.

2.2.2 Le principe de fonctionnement des SAMFC

La SAMFC est une hybridation d'une PEMFC avec une AFC ; elle se présente comme une pile alcaline à membrane électrolyte solide. Le principe de basse repose toujours sur une réaction d'oxydation du combustible à l'anode, et de réduction de l'oxygène à la cathode. La génération d'un courant électrique est ensuite assurée grâce au déplacement des ions négatifs OH⁻ de la cathode vers l'anode.



Figure 2.8. Le principe de fonctionnement de la pile à combustible de type SAMFC dans le cas de l'oxydation du glycérol sans rupture des liaisons C-C.

A l'anode, la pile est alimentée avec un combustible liquide, par exemple un mélange à base de glycérol. Le combustible en présence des ions hydroxyles OH[.] libère, dans le cas d'une oxydation la plus avancée possible sans rupture des liaisons C-C, une molécule type mésoxalate (COO[.] - CO - COO[.]), de l'eau et des électrons.

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + 12OH^- \rightarrow COO^- - CO - COO^- + 10H_2O + 10e^- (2.25)$$

A la cathode, la pile est alimentée en oxygène humidifié. L'oxygène, l'eau et les électrons reçus à travers le circuit électrique extérieur, vont réagir pour former les ions hydroxyles OH⁻ qui vont traverser la membrane anionique en direction de l'anode pour boucler le circuit électrique.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$$
 (2.26)

Cependant, plusieurs combustibles liquides autres que le glycérol peuvent être utilisés. On peut citer à titre exemples des alcools (le méthanol, l'éthanol, l'éthylène glycol [10, 11]) et des solutions de borohydrure de sodium [12, 13] qui permettent d'obtenir de fortes densités de puissance. Dans cette thèse le combustible utilisé est le glycérol.

Le glycérol ou la glycérine (C₃H₈O₃) est un polyol issu de la saponification ou la transestérification des graisses et des huiles végétales (408 000 tonnes de glycérine raffinée

en Europe en 2007 selon HBI⁶). Sous-produit de la filière lipochimie, il est actuellement produit en excès par rapports à ses principaux usages : cosmétique, dentifrice, peinture, pharmacie, alimentation. Ainsi, dernièrement de nombreux travaux [14] commencent à porter leur attention sur sa revalorisation dans l'industrie chimique.

Plusieurs voies catalytiques utilisant de puissants oxydes, peuvent conduire à des réactions d'éthérification et estérification du glycérol [15]. Il est possible de transformer le glycérol pour accéder à des polymères à structure contrôlée. En effet, par ses trois fonctions réactives, il est envisageable de faire réagir le glycérol sur lui-même pour conduire à des polyglycérols avec d'autres fonctions polymérisables. Ces matériaux peuvent être fonctionnalisés par des groupements imidazolium conduisant ainsi à des matériaux thermosensibles à propriétés spécifiques [16].

2.2.3 La structure et les composants des piles SAMFC

La structure du dispositif type SAMFC ne diffère pas de celui des PEMFCs. Une monocelule type SAMFC comprend toujours les mêmes composantes : l'assemblage membrane-électrodes (AME), deux plaques monopolaires, deux plaques collectrices de courant et un système de soutien.

2.2.3.1 L'assemblage membrane-électrodes (AME)

La SAMFC est, par définition, une pile alcaline à membrane solide anionique. L'AME est constitué ainsi des éléments suivants : une membrane solide (l'électrolyte anionique), deux couches catalytiques (une pour l'anode et une pour la cathode) et deux matrices poreuses de diffusion des réactants.

La membrane.

La membrane, l'élément clé de la technologie des SAMFC, est constituée d'un électrolyte solide conducteur anionique. L'utilisation des membranes anioniques comme électrolyte pour les piles à combustible, en effet, n'est envisagée que depuis quelques années seulement. Le faible coefficient de diffusion des ions OH[.] (4 fois inférieurs à celui des protons) représente un obstacle pour le développement de ces membranes. Cependant, la possibilité d'utilisation de cet électrolyte dans un milieu alcalin met à l'épreuve quelques types de membranes anioniques.

Le Zirfon, membrane destinée préalablement aux batteries Ni-H₂ ou aux électrolyses en milieu alcalin, fut parmi les premiers types d'électrolyte à être tester dans une SAMFC.

⁶ HB INTERNATIONAL SAS - Entreprise de Courtage et d'Agence spécialisée en Oléochimie

Les travaux porté sur ce sujet ont démontré que cet électrolyte, à base de polysulfone dopée à l'oxyde de zirconium, convient mieux à des systèmes de filtration [17].

D'autres membranes spécifiques ont ensuite été développées comme par exemple: des membranes type alcaline basée sur des hydroxydes de tétraméthyl ammonium, des polymère d'épichlorydrine avec des amines quaternaires greffés, des membranes PYDF (poly(vinylidene fluoride)) et FEP (poly(tetrafluoroethene-co-hexafluoropropylene)) sur lesquels étaient greffés des monomères de vinylbenzyl chloride. Les résultats sont plus ou moins encourageants en fonction du combustible envisagé [8].

Yu et Scott [18] commencent alors à étudier une membrane commerciale Morgane®-ADP (Solvay, S.A.), un polymère fluoré sur lequel sont greffés des ammoniums quaternaires, en vue d'une utilisation dans une SAMFC alimentée en méthanol. Les résultats de ces essais ont montré une perméabilité de la membrane au méthanol 2,8 fois inférieure à celle du Nafion®, et la possibilité de réaliser des tests en pile à combustible à température ambiante avec une solution de type méthanol/NaOH, comme combustible. Cette membrane semble être bien adaptée aussi pour une SAMFC alimentée par d'autres alcools à basse température. La membrane commerciale Morgane®-ADP est ensuite gardée comme référence aussi pour les SAMFC à combustible glycérol, étudiés dans cette thèse.

La couche de diffusion des SAMFC est composée d'un support poreux conducteur électronique, classiquement en tissu de carbone sur lequel on ajoute une encre à base poudre de carbone et de téflon (20% en masse). L'encre à basse de téflon est déposée sur le tissu de carbone dans le but de le rendre hydrophobe pour une meilleure distribution des réactifs aux sites réactionnels.

La couche active (CA)

La couche active est formée, dans notre cas, d'un mélange de poudre catalytique et de téflon (15% en masse par rapport aux agents catalytiques) comme liant. Plusieurs catalyseurs, avec ou sans Pt, peuvent être utilisés. Pt/C, Pd/C, Pd_{1-x}Pt_x/C, Pd_{1-x}Bi_x/C et Pt_{1-x}Bi_x/C [19] sont parmi ceux étudiés.

2.2.3.2 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires doivent assurer en même temps la distribution des réactifs (combustible liquide et comburant), l'évacuation de sous-produits et le transport des électrons vers un circuit extérieur. Les plaques bipolaires des SAMFCs sont semblables à celles des PEMFCs. Cependant, les géométries des plaques cathodiques peuvent être différentes de celles anodiques. A cause de la viscosité du combustible liquide, la géométrie des canaux d'écoulement peut changer légèrement pour les plaques anodiques. Un atout majeur de la technologie des piles à combustible de type SAMFC est le fait que, en fonction du combustible et de la température de travail, on peut utiliser comme plaques bipolaires des systèmes plus simples et des matériaux moins chers et plus résistantes (inox, plexiglas).

2.2.4 Performances et rendements

Les performances électriques des SAMFC dépendent principalement du type de combustible utilisé et des réactions électrochimiques qui se produisent aux niveaux de la couche catalytique. L'utilisation des certains polyols comme combustible, peut être une alternative intéressante concernant la technologie des SAMFC. Le glycérol qui présent une densité d'énergie théorique relativement élevée (5 kWh.kg⁻¹) est un candidat prometteur pour cette technologie. Dans une pile SAMFC la réaction complète d'électro oxydation du glycérol avec production de CO_3^{-2} est la suivante :

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + \frac{7}{2}O_2 + 6OH^- \rightarrow 3CO_3^{-2} + 7H_2O$$
 (2.27)

Selon l'équation 2-27 la différence de potentiel théorique à courant nul dans les conditions standard, entre l'anode et la cathode, sera $E^0 = 1,46 V$. La tension réelle atteinte à ce jour, est d'environ 0.8V. Cependant, l'électro oxydation du glycérol peut se faire sans rupture des liaisons C–C ou avec production de CO_3^{-2} [20] ce qui permet la récupération de respectivement, 10 et 14 électrons, :

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + 12OH^- \leftrightarrow COO^- - CO - COO^- + 10H_2O + 10e^- (2.28)$$

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + 200H^- \leftrightarrow 3CO_3^{-2} + 14H_2O + 14e^-$$
 (2.29)

Par rapport à la PEMFC, la chaleur libérée par une SAMFC est négligeable, le rendement de la pile dépendant principalement du rendement faradique. L'efficacité électrique de la SAMFC est donc estimée à 71.5%.

En ce qui concerne le rendement en matière, il est difficile à ce jour de pouvoir l'évaluer. Il faut déjà tenir compte que la SAMFC est un système à double objectif, il envisage la cogénération d'énergie électrique et de sous-produit chimiques à valeur ajoutée.

2.3 Conclusion

Les perspectives de développement des piles à combustible ouvrent aujourd'hui des débouchés importants dans plusieurs domaines. Les piles à combustible basse température peuvent couvrir une large gamme d'applications très variées. On compte ici les applications stationnaires, l'automobile, les applications portables et la microélectronique. Il a été jugé bon ainsi d'aborder quelques notions fondamentales sur les piles à combustible à basse température. Parmi ceux-ci, deux types ont été principalement étudié, notamment: les PEMFC et les SAMFC.

Ce chapitre porte donc sur la caractérisation des piles de type PEMFC et SAMFC. Il a ainsi été présenté leurs principes de fonctionnement, leurs caractéristiques et leurs performances électriques, leurs avantages et désavantages et leurs applications directes ou indirectes.

2.4 Bibliographie

[1]. Didierjean S, Lottin O., Lapicque F., Ramousse J., Boillot M., Maillet D., La pile à combustible : un élément de diversification énergétique. Forces et faiblesses de la pile à membrane échangeuse de protons, Bulletin de la Société française de physique 2003, no.141, pp. 6-9.

[2]. DOE. 2009. Well-to-Wheels Greenhouse Gas Emissions and Petroleum Use, Hydrogen Program Record #9002.

[3]. http://www.bloomberg.com/news/2010-05-06/toyota-targets-50-000-range-for-hydrogen-powered-sedan-planned-by-2015.html.

[4]. Ryan O'Hayre, Fuel Cell Fundamentals, Wiley (Ed), 2008

[5]. Paul R. Resnick, A short history of Nafion®, l'Actualité chimique, 2006, no. 301-302, pp.144-147

[6] Ennajdaoui A.,Optimisation des conditions de sytheèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible, Thése, 2009, Université d'Orleans.

[7]. www.nafionstore.com.

[8]. © 2010 Kitco Metals Inc., 24 hours Spot Platinum (Bid), 26/10/2010.

[9]. Demarconnay L, Développement de catalyseurs anodiques et cathodiques pour piles alcalines à membrane, Thèse, 2006, Université de Poitiers.

[10] Coutanceau C., Demarconnay L., Léger J.-M., Lamy C., Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC), J. Power Sources, 2006, 156, pp. 14-19.

[11] Bianchini C., Shen P. K., Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells, Chem. Rev., 2009, 109, pp. 4183-4206.

[12] Jamard R., Salomon J., Martiment-Beaumont A., C. Coutanceau, Life time test in direct borohydride fuel cell system, J. Power Sources, 2009, 193, pp. 779-787.

[13] Simões, M, S. Baranton, C. Coutanceau, Electrooxidation of Sodium Borohydride at Pd, Au, and PdxAu1-x Carbon-Supported Nanocatalysts, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 13369-23376. [14]. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol, Green Chemistry, 2008,10(1), pp. 13-30.

[15]. Gu Y., Azzouzi A., Pouilloux Y., Jerome F., Barrault J., Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals, Green Chemistry, 2008, Vol.10, pp.164-167.

[16]. Kharchafi G., Jérôme F., Douliez J.P., Barrault J., Facile and regioselective mono- or diesterification of glycerol derivatives over recyclable phosphazene organocatalyst Green Chem., 2006, 8 ,pp. 710-716.

[17]. Vermeiren P., Adriansens W., Leysen R., Zirfon : A new separator for Ni-H2 batteries and alkaline fuel cells, International journal of hydrogen energy, 1996,vol. 21, pp. 679-684.

[18]. Yu EH & Scott K., Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes. Journal of Power Sources, 2004, 137: pp. 248-256.

[19] Ilie A., Simões M., Baranton S., Coutanceau C., Martemianov S., Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells, Journal of Power Sources.

[20] Simões M., Baranton S., Coutanceau C.;Electro-oxidation of glycerol at Pd based nanocatalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration, Catalysis B: Environmental, 2010, Volume 93, Issues 3-4, pp. 354-362.

Chapitre 3

Optimisation de la fabrication des AMEs pour les piles à combustible de type PEMFC

L'assemblage membrane électrodes, désigné comme le cœur des piles, est un des éléments clés de la technologie des PEMFC. Plus précisément, il s'agit de la partie principale de la pile où se produisent les réactions électrochimique nécessaires à la génération du courant électrique. Physiquement l'AME est constitué d'un empilement de type sandwich de plusieurs couches différentes, accolées les unes aux autres. Ainsi, un AME comprend : une membrane électrolyte échangeuse de protons, une couche catalytique pour l'anode, une couche catalytique pour la cathode et une couche de diffusion attachée à chaque couche catalytique, une pour l'anode et une autre pour la cathode. Le défi principal concerne la nécessité d'assurer un équilibre entre le flux ionique à travers la membrane et le flux des électrons dans un circuit extérieur. Cet équilibre réside dans la constitution de ce qu'on appelle une zone de triple contact. L'optimisation de la fabrication des AMEs est directement liée à l'optimisation de la zone de triple contact. Pour assurer une zone de triples contacts fonctionnels, le problème et la solution résident dans la méthode de fabrication de l'AME

3.1 Méthodes de fabrication des AMEs

Deux méthodes de fabrication des AMEs sont possibles. La méthode traditionnelle consiste à appliquer les couches catalytiques, ou couches actives (CA), sur les couches de diffusion (GDL), et d'insérer entre les deux électrodes, anode et cathode, la membrane. Une AME trois couches est ainsi obtenue L'autre méthode fait appel à l'application des couches catalytiques directement sur la membrane, puis les couche de diffusion sont pressées contre les couches catalytiques. L'AME fabriqués par cette méthode est appelé AME cinq couches. La Figure 3.1 expose les deux méthodes d'assemblages des AMEs.



Figure 3.1. Deux types des méthodes d'assemblage des AMEs a) AME trois couches ; b) AME cinq couches

Dans le cas de la méthode d'assemblage des AMEs trois couches, le dépôt de la couche catalytique se fait donc directement sur la GDL, conduisant ainsi à ce qui est appelé traditionnellement GDE (Gas Diffusion Electrodes). Pour assurer un point de triple contact au sein de l'AME, les GDEs doivent contenir sur leurs surfaces, en plus de la charge catalytique, une charge supplémentaire d'électrolyte. Plusieurs méthodes de fabrication des GDEs peuvent être utilisées. La pulvérisation, l'imprégnation de la GDL par une encre catalytique (mélange d'un catalyseur métallique dispersé sur une poudre de carbone, d'un solvant et d'une solution de ionomère), l'électrodéposition de sels métalliques sur la GDL et dépôt de métaux par pulvérisation plasma, font partie des méthodes parmi les plus utilisés. Selon la méthode de fabrication, les GDEs peuvent être différemment chargé en Pt, comme principal catalyseur. La charge en Pt restant à l'heure actuelle un autre défi important concernant le développement des PEMFC. C'est d'ailleurs en partie à cause de cette contrainte que la deuxième méthode d'assemblage des AMEs a été développée. Il est supposé qu'en appliquant la couche catalytique directement sur la membrane, une meilleure zone de triple contact puisse être assurée, tout en diminuant la charge en Pt.

Le dépôt de la couche active, directement sur la membrane, peut se faire par plusieurs procédés différents, notamment :

- imprégnation : une face de la membrane est mise en contact avec une solution contenant un sel et du Pt, et l'autre face est mise en contact avec un réducteur type NaBH₄. Le précurseur de Pt de la face avant est réduit en Pt métallique par réaction avec le réducteur ayant diffusé à travers la membrane [1].
- transfert type décalque : une encre catalytique est pré-déposée sur un film de PTFE puis est transférée par pressage à chaud sur la membrane [2].
- pulvérisation sèche : le mélange catalytique, bien homogénéisé, est pulvérisé par atomisation sous atmosphère d'azote, permettant ainsi des dépôts minces de Pt, jusqu'à 5µm d'épaisseur [3].

- peinture : l'encre catalytique est directement peinte sur la membrane sèche ; cette méthode nécessite une précaution supplémentaire, en relation avec les éventuelles distorsions ou fissurations du film catalytique sur la membrane lors du séchage de l'encre déposé [4].
- dépôt plasma : de nouvelles voies en cours de recherches prévoient un dépôt très mince à faible charge en Pt sur la membrane.

Quel que soit la méthode du dépôt de la couche catalytique, l'assemblage des AMEs (trois ou en cinq couches) peut ensuite être effectué soit à froid, directement par pressage mécanique des composants lors de l'assemblage de la monocellule, soit à chaud par thermosoudure sous pression des composants. Chaque méthode d'assemblage nécessite des précautions spécifiques à prendre en compte.

3.2 Optimisation des AMEs par pressage à chaud

Ce paragraphe se focalise sur les méthodes les plus couramment utilisées pour la fabrication des assemblages membrane électrodes (AMEs), notamment la méthode utilisant le pressage à chaud. L'objectif principal de cette étude est de trouver les paramètres optimaux de fabrication des AMEs pour lesquels ces dernières peuvent fournir en pile un maximum des performances électriques.

Le pressage à chaud est une méthode de fabrication simple qui permet d'obtenir une bonne interface entre la membrane électrolytique et les couches actives des électrodes. La méthode de pressage à chaud consiste en la thermo-soudure de deux GDEs contre une membrane, sous certaines conditions opératoires. Néanmoins, les phénomènes physiques relatifs à ce processus ne sont pas encore bien connus. La structure des AMEs peut changer considérablement durant la fabrication, provoquant au niveau des piles des pertes de performances irréversibles. Un certain nombre d'études a été consacré à l'optimisation du processus de pressage à chaud [5-8], mais la question reste encore ouverte.

Plus précisément, le présent travail se concentre sur la compréhension de certaines corrélations entre la réponse des piles à combustible (en termes de performances électriques) et les principaux paramètres de pressage à chaud des AMEs (la température, la pression et le temps de pressage).

Afin de cibler les facteurs les plus influents sur les performances des piles et d'identifier les principaux pièges à éviter lors de la fabrication des AMEs, le développement d'un plan d'expériences s'est imposé.

3.2.1 Fabrication des Assemblages Membrane Electrodes

Les Assemblages Membrane Electrodes (AMEs) utilisés dans cette étude, sont composés d'une membrane de Nafion® 112 et deux GDEs identiques. La concentration surfacique de Pt est équivalente à 0.5 mg.cm⁻², et la charge massique $m_{Pt}/(m_{Pt}+m_C)$ est de 40%. Les couches actives sont dénommées Pt(40wt%)/C. Les AMEs ont été fabriqués en utilisant une presse de laboratoire Carver (Figure 3.2 b.) avec réglage de température et de pression ; un chronomètre y est attaché pour la mesure du temps.



Figure 3.2. a) Assemblage Membrane Electrodes ; b) presse hydraulique Carver

Les composants des AMEs, (Figure 3.2 a), notamment les GDEs et la membrane, ont été fournies par le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique LACCO CNRS UMR6503 de l'Université de Poitiers.

La couche de diffusion (GDL) a été fabriquée à partir d'un tissu de carbone Electrochem Inc., lequel a été peint avec une encre contenant de la poudre de carbone Vulcan XC72, du PTFE en suspension dans de l'eau (microparticules solides dispersée dans l'eau) et de l'isopropanol. Le PTFE, à raison de 30wt%, est ajouté pour servir de liant et assurer la cohésion de la GDL, et pour 'assurer une meilleure évacuation de l'eau de l'électrode. L'encre hydrophobe a été appliquée au pinceau en quatre couches croisées. Apres chaque couche, un temps de séchage est nécessaire pour l'application de la couche suivante. A la fin, la GDL est soumise à un séchage à l'étuve, 12 h environ à 65°C sous air. Pour bien uniformiser le dépôt, la GDL sèche est ensuite araser par pressage à l'aide d'un rouleau à charge pesante.



b) GDL

Figure 3.3. Etapes de la fabrication des GDEs

Les GDEs sont fabriquées à partir d'une encre catalytique directement déposées sur la surface de la GDL. L'encre est composée d'un mélange contenant de la poudre catalytique de Pt(40%wt)/C, du Nafion® « liquide » (dispersion à 5wt% de Nafion® 117 dans des alcools aliphatiques, Aldrich) et de l'eau ultra pure. L'encre est homogénéisée environ une heure au bain à ultrason. Les GDEs sont séchées à l'étuve pendant 12 h à 65°C. La couche active finale est composée de 0.5 mg.cm⁻² Pt et 30 % wt Nafion® / (Pt/C).

La membrane est une membrane commerciale de Nafion® 112. Pour la fabrication des AMEs, le Nafion® a été soumis à un traitement d'activation chimique. Dans un premier temps la membrane a été portée à ébullition pendant une heure dans l'acide nitrique 0.1M puis abondamment rincée à l'eau ultra pure Cette étape sert à nettoyer de toute impureté la membrane et sera répétée 3 fois de suite. Pour l'activation proprement dite, la membrane est traitée pendant une heure dans une solution de H₂O₂ (0,05M) portée à ébullition, puis rincée avec de l'eau ultra pure. La dernière étape consiste à plonger la membrane une heure dans une solution de H₂SO₄ (0,5M) à ébullition, puis à la rincer de nouveau avec de l'eau ultra pure. Cette étape est accomplie deux fois de suite. La membrane est conservée par la suite, dans une solution de H_2SO_4 (0,5M).

Avant d'être utilisée pour la fabrication des AMEs, la membrane est hydratée pendant 12h environ dans l'eau ultra pure à 65°C

3.2.2 La planification expérimentale

Nous rappelons que le processus de fabrication des AMEs par le pressage à chaud consiste à placer les échantillons entre deux plaques chauffantes en appliquant une pression donnée pendant un temps t et sous une température T. Pour trouver la meilleure combinaison de paramètres pour une fabrication des AMEs permettant de fournir le maximum des performances électrique en pile, un plan d'expériences est utilisé.

3.2.2.1 Choix des réponses

L'intérêt de cette étude porte sur la caractérisation de performances des AMEs par les tests en piles, le choix des réponses cibles s'est portée sur:

- la densité de puissance électrique maximale débitée par la pile P_{max}, réponse chiffrable directement à partir de l'enregistrement de courbes courant-tension
- la résistance ohmique de la pile, réponse chiffrable directement à partir de l'enregistrement des mesures de résistance électrique par la méthode de l'interruption du courant.

3.2.2.2 Choix des facteurs et du domaine expérimental

Le choix des facteurs et du domaine d'étude doit être étroitement lié à des connaissances initiales sur le phénomène physique étudié mais également aux objectifs visés par l'expérimentation. Le processus de pressage à chaud est soumis principalement aux trois facteurs suivants : la température de pressage T, la pression P exercée sur les échantillons et le temps de maintien t. Les échantillons ont tous été préparés par la même personne, le paramètre impliquant le facteur humain a donc été négligé.

Avant de délimiter le domaine d'étude, une étude bibliographique a été réalisée et un un court état de l'art est présenté. Pour l'étude du processus de pressage à chaud dans le cadre de fabrication d'AMEs, Therdthianwong [5] propose un plan factoriel complet 2³ qui inclut deux niveaux pour chacun des facteurs mentionnés auparavant. Pour la température des valeurs de 100 et 160°C ont été considérées, 35 et 105 kg.cm⁻² pour la pression et 2 et 5 minutes pour le temps de maintien. Nakrumpai [6] utilise un plan factoriel complet avec trois niveaux pour chaque paramètre : T_{pressage} = (100°C, 125°C, 150°C); P_{pressage} = (50, 75, 100) kg.cm⁻², t_{pressage} = (60, 150, 300) secondes, ce qui conduit à 27 expériences. Zhang [7] considère une plage plus restreinte de température entre 125°C et 135°C, l'accent principal étant mis sur l'effet de la pression. Ainsi, quatre niveaux de pression sont testés (40, 80, 120,160 kg.cm⁻²) et deux niveaux de temps (90 et 180) secondes.

La méthode de pressage à chaud est la principale méthode utilisée pour la fabrication des AMEs au LACCO et à l'Institut P'. Les conditions de fabrication habituelles utilisent une seule valeur de la température (130°C), une pression de 35 kg.cm⁻² et le temps de pressage de 3 minutes.

Le domaine d'étude choisi dans ce travail, a été imaginé de telle sorte qu'il soit aussi large que possible, en supposant que le fonctionnement du système reste relativement homogène dans ce domaine. L'idée consiste à prendre deux niveaux d'études pour chaque facteur, pas trop proches l'un de l'autre, pour éviter le risque de ne pas mettre en évidence les effets des facteurs, et pas trop éloignés non plus, pour rester dans une hypothèse de

Niveau	Pression	Température	Temps
	(kg.cm ⁻²) / (PSI)	(°C)	(secondes)
Niveau bas (-1)	56 / 800	100	90
Niveau haut (+1)	93 / 1333	130	180

linéarité et ne pas risquer d'avoir des combinaisons entre facteurs irréalisables dans la pratique. Les facteurs choisis et le domaine d'étude, sont présentés dans le Tableau 3.1

Tableau 3.1. Les facteurs et le domaine d'étude

3.2.2.3 Choix du plan d'expériences

Le plan d'expériences (PE) choisit est le plan factoriel complet 2³, où sont prises en compte toutes les combinaisons possibles de trois facteurs à deux niveaux. Huit essais sont, donc à réaliser selon le planning affiché dans le Tableau 3.2.

MEA	Paramètres du processus de pressage à chaud						
-	Température	Pression	Temps				
-	А	В	С				
1	-1	-1	-1				
2	-1	-1	+1				
3	-1	+1	-1				
4	-1	+1	+1				
5	+1	-1	-1				
6	+1	-1	+1				
7	+1	+1	-1				
8	+1	+1	+1				

Tableau 3.2. Le plan factoriel complet 2^3

3.2.2.4 Choix du modèle

Deux techniques d'analyse sont utilisées pour l'interprétation des résultats: la technique de criblage et la méthodologie des surfaces de réponses.

La technique de criblage utilise, un modèle additif avec couplage, dont la finalité est d'estimer et de comparer les effets des facteurs et des interactions. La forme générale du modèle, exprimant la réponse y en fonction des paramètres x étudiés, s'écrit de la manière suivante :

$$y = \hat{E}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{E}_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \hat{E}_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
(3.1)

L'objectif de l'étude est ici, l'apport d'une précision sur les effets moyens, notés \hat{E}_i par des couplages entres facteurs $\hat{E}_{i,j}$. La matrice des effets correspondants au PE 2³ et l'équation du modèle sont :

Moyenne	А	В	С	AB	AC	BC	ABC	Réponse
+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	Y_{i1}
+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y_{i2}
+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y_{i3}
+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	Y_{i4}
+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	Y_{i5}
+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	Y_{i6}
+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	Y_{i7}
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y_{i8}

Tableau 3.3. Matrice des effets

$$Y_{ij} = m_0 + aA + bB + cC + abAB + acAC + bcBC + abcABC$$
(3.2)

avec:

- A, B, C les facteurs,
- Y_{ij} les réponses,
- m la moyenne générale des réponses,
- a, b, c les effet moyens de facteurs A, B, C ,
- ab, ac, bc les interactions entre facteurs.

Le modèle algébrique, de type linéaire, permettra ainsi de quantifier les effets des facteurs et leurs interactions.

$$\begin{bmatrix} Y_{i1} \\ Y_{i2} \\ Y_{i3} \\ Y_{i4} \\ Y_{i5} \\ Y_{i6} \\ Y_{i7} \\ Y_{i8} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ a \\ b \\ c \\ ab \\ c \\ bc \\ abc \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{c} Y_i = XE \\ E = X^{-1}Y_i \\ \end{array}$$

$$(3.3)$$

La deuxième technique d'analyse du PE, par la méthode de surface de la réponse (MSR), vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-àvis des facteurs d'influence significative [9-10]. La modélisation d'une surface de réponse s'appuie sur l'analyse de la variation des résultats d'essais obtenus suite à un PE. Le model utilisé pour la MSR est un modèle polynomial du second degré :

$$y = \hat{E}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{E}_i x_i + \sum_{i=1}^k \hat{E}_{ii} x^2_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \hat{E}_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
(3.4)

Les termes de premier degré et la constante E_0 permettent de définir un plan principal, auquel s'ajoutent les courbures représentées par les termes du second degré. L'écriture du modèle permet de définir le nombre d'inconnues à estimer à partir de l'analyse des résultats des essais. Lorsque le nombre d'expériences distinctes n'est pas égal au nombre de coefficients du modèle, un outil statistique est utilisé en procurant des coefficients de détermination qui nous permettront de rejeter ou de ne pas rejeter le modèle en considérant un risque acceptable. Pour l'estimation des inconnues du modèle, l'analyse mathématique des résultats s'appuie sur la méthode des moindres carrés [11].

3.2.3 Conditions opératoires et déroulement des expériences

Les tests en pile ont été réalisés à l'Institut P' sur une pile de type mono-cellule avec une surface active de 5cm². La pile a été fournie par Fuel Cell Technologies Inc. (USA). L'AME entouré des deux joints additionnels, est intercalé entre les plaques monopolaires et assemblé en pile sous un couple de serrage de 8Nm [12-15]. Les joints sont en tissu de fibre de verre imprégnée de Téflon ; ils servent de guide de positionnement pour l'AMEs et aident à éviter d'éventuelles fuites des fluides ou les courts-circuits entre les plaques monopolaires.

La fixation mécanique de la pile est assurée par huit boulons vissés dans les plaques de maintien en aluminium. Le chauffage est réalisé par deux cartouches chauffantes cylindriques insérées dans les deux plaques de maintien en aluminium, la température étant contrôlée à l'aide d'une sonde en platine insérée dans l'une des plaques de maintien de façon à toucher une des cartouches chauffantes.

Le banc de test fourni par la société Fuel Cell Technologies Inc. (USA) permet de tester des stacks d'une à six mono-cellules, d'une puissance totale maximale de 1,2 kW. Le banc de test permet de gérer les paramètres de fonctionnement de la plie (notamment le débit, la pression, la température d'humidification des réactifs et la température de la pile) et de prendre des mesures en temps réel de ces différents paramètres. Le dispositif expérimental du banc de test est composé comme suit :

- régulateurs électroniques de débit de gaz (type 1179A fournis par MKS instruments) avec en supplément, deux rotamètre (modèles F150&150 fournis par PORTER® Instrument Compagny, inc.) pour contrôler et mesurer les débits des gaz;
- humidificateurs de gaz (fournis par Fuel Cell Technologies, Inc.);
- contrôleurs de contre pression (de marque TESCOM® type 2) ;
- régulateurs de température (fournis par Dwyer® Instruments, Incorporated, série 32A) pour contrôler l'échauffement de la pile et des bouteilles d'humidification;
- charge électronique (dc Electronic Load Mainframes N3300A fournie par Agilent Technologies) pour commander le fonctionnement de la pile.

Il est à noter que la pile travaille principalement avec de l'air et de l'hydrogène. L'oxygène est ensuite utilisé pour comparer les meilleures performances.

Pour activer l'AME, la pile a été mise en marche sous une tension constante de 0.4V pendant 12h. Pour quantifier les performances électriques de la pile, des courbes de polarisation et des mesures de résistance ohmique, ont été enregistrées. Pour assurer la reproductibilité des phénomènes, les tests ont été répétés trois fois dans les mêmes conditions opératoires. Cependant, afin de trouver les bonnes conditions de mesures, quelques tests préliminaires sont effectués. Il s'agit de trouver les paramètres optimaux qui peuvent assurer la reproductibilité des phénomènes et les performances maximales. On s'intéresse notamment à la température de la pile, au degré d'humidification, aux débits et aux pressions des réactifs.

Il est à noter que ces tests sont spécifiques à notre dispositif expérimental et à notre banc de test.

3.2.3.1 L'influence de la température sur les performances de la pile

Bien que plusieurs études aient révélé l'importance de la température de consigne d'une pile en marche et du degré d'humidification des gaz, nous essayons ici, par des tests simples, d'assurer un fonctionnement stable de la pile. Il est aussi connu que les piles augmentent leur performances autour de-80°C, cependant chaque type d'AME a ses propriétés spécifiques. Généralement, les AMEs fabriqués dans notre laboratoire par pressage à chaud ont un point de fonctionnement optimal autour de 60°C. Il reste ensuite à trouver les conditions optimales d'humidification spécifiques à notre banc de tests.

Les tests ont été réalisés pendant la période d'activation de l'AME. La pile travail en régime stationnaire, sous une tension constante de 0.4V. La cathode est alimentée en air non-humidifié à température ambiante (25°C) avec un débit de 600 .mL.min⁻¹ et l'anode en hydrogène humidifié à une température de 70°C et un débit de 300 .mL.min⁻¹. La pression des gaz est de 2 bars à l'anode comme à la cathode. Deux valeurs de température de pile seront ensuite testées : 60°C et 70°C. La Figure 3.4 illustré les résultats obtenus lors d'une comparaison entre ces deux valeurs de température de consigne.



Figure 3.4. Comparaison entre deux températures de fonctionnement pour une PEMFC : Tcell = 60°C et Tcell = 70°C ;TA = 30°C, Thuma,C = 70°C.

On remarque ici, que pour la température de cellule de 60°C les performances de la pile restent stables. Pour une tension de 0.4V la pile délivre un courant constant d'environ 3.5A. Pour une température de cellule de 70°C, sur un temps de 45 min, les performances de la pile présentent des variations aléatoires sur une plage de 1.2A à 4.7A. Le comportement de la pile s'avère ainsi très instable. Pour confirmer ce résultat, une expérience complémentaire a été réalisée. La Figure 3.5 montre deux mesures de polarisation effectuées pour une même AME dans les conditions de températures mentionnées auparavant.

L'hystérésis de la courbe tension-courant, enregistrées dans les conditions $T_{cell} = 70^{\circ}C$ et $T_{huma,C} = 70^{\circ}C$, confirme à nouveau l'instabilité du régime de fonctionnement.



Figure 3.5. Courbe de densité de puissance électrique et de tension-courant pour différentes régime de fonctionnement : $T_A = 30^{\circ}$ C, $T_{huma,C} = 70^{\circ}$ C, $T_{cell} = 60^{\circ}$ C et $T_{cell} = 70^{\circ}$ C.

La température de consigne pour le chauffage de la pile est fixée à une valeur de 60°C et un test supplémentaire est effectué pour vérifier l'effet de la température d'humidification à l'anode. Dans un premier temps le comportement de la pile pour une température d'humidification de l'hydrogène, égale à celle de la pile est étudié.

La Figure 3.6 présente les résultats de deux mesure de courbes de polarisation à une température de la pile $T_{cell}=60^{\circ}C$ et pour deux valeurs différentes de température d'humidification $T_{huma,C} = 70^{\circ}C$ et $T_{huma,C} = 60^{\circ}C$. On note que dans le cas d'une température d'humidification de 60 °C, les performances électriques de la pile sont inférieures à celles obtenues pour une température d'humidification de 70 °C. Ceci est dû à la mauvaise hydratation de l'anode qui fait baisser considérablement les performances électriques. Or, pour un bon fonctionnement de la pile, l'humidification des réactifs doit être contrôlée de manière relativement précise. D'une part, la membrane nécessite une certaine teneur en eau pour atteindre une conductivité ionique favorable et d'autre part, le taux d'eau présent sur la surface active influence les performances d'électrodes. De plus, dans le cas d'un éventuel noyage de la cellule, les sites catalytiques ne peuvent plus être alimentés en réactifs.



Figure 3.6. Courbe de densité de puissance électrique et de tension-courant pour différentes régime de fonctionnement : $T_A = 30^{\circ}C$, $T_{cell} = 60^{\circ}C$, $T_{huma,C} = 70^{\circ}C$ vs $T_{chuma,C} = 60^{\circ}C$

En conséquence, en considérant les résultats des études présentées ci-dessus, nous retiendrons les valeurs suivantes : $T_A = 30^{\circ}$ C, $T_{cell} = 60^{\circ}$ C, $T_{huma,C} = 70^{\circ}$ C comme paramètres optimaux de fonctionnement pour notre pile.

3.2.3.2 L'influence de la pression des gaz sur les performances de la pile

Afin d'étudier l'influence de la pression des gaz sur les performances électriques de la pile, plusieurs tests de polarisation ont été effectués. L'objectif est de trouver les valeurs de la pression pour lesquelles des performances maximales soient obtenues de manière reproductible. L'enregistrement des courbes courant-tension a été effectué pour une variation de la tension de 1,2 V à 0,1V avec un pas de 0,05V. Pour ces mesures, un paramètre complémentaire a été pris en compte : le temps de mesure dt, entre les points de la courbe de polarisation. Il s'agit ici d'étudier l'influence de la pression de l'air sur le temps de réponse de la pile.

Généralement, le temps de réponse de la pile est gouverné par trois phénomènes principaux : le processus de charge/décharge de la double couche électrique au niveau de la couche active, le transport de matière et le processus d'hydratation /déshydratation de la membrane. La constante de temps qui caractérise le processus de charge/décharge de la double couche électrique développée au niveau de la couche active est tellement faible qu'elle peut être négligée. Par contre la constante de temps qui caractérise le transport des gaz et le processus d'humidification/déshumidification de la membrane joue un rôle important dans l'évolution dynamique des performances de pile. Le degré d'humidité de l'AME et la concentration de l'oxygène sont deux paramètres importants qui caractérisent le temps de réponse de la pile. Dans la pile alimentée en air l'apport de l'oxygène aux sites réactionnels est contrôlé à l'aide de la pression

Deux valeurs (1s et 10s) ont été testées pour la constante de temps de mesure. Les valeurs suivantes de pression ont été utilisées : ($P_A = 2$ bar, $P_C = 2$ bar) et ($P_A = 2$ bar, $P_C = 4$ bar). Plusieurs courbes de polarisation ont été enregistrées pour déterminer la combinaison assurant une bonne reproductibilité et les meilleurs résultats. La Figure 3.7 illustre les résultats obtenus lors d'une comparaison entre plusieurs courbes de polarisation enregistrées dans différents conditions opératoires : ($P_A = 2$ bar, $P_C = 2$ bar) et ($P_A = 2$ bar, $P_C = 4$ bar), dt = 1s et dt = 10s.



Figure 3.7. Courbes de polarisation pour différentes pressions des réactants et différents délais de mesure : AME1

Il est à noter que, pour la combinaison : ($P_A = 2$ bars, $P_C = 2$ bars) les courbes prises à dt = 1s et dt = 10s présentent une différence entre les valeurs maximales de la densité de puissance d'environ 73mW.cm⁻². Par contre, pour la combinaison ($P_A = 2$ bars, $P_C = 4$ bars), les courbes montrent une bonne reproductibilité pour dt = 1s et dt = 10s, présentant les mêmes caractéristiques avec une densité de puissance maximale de 640 mW.cm⁻². De plus, la densité de puissance maximale développe un gain d'environ 120 mW.cm⁻² par rapport à la combinaison précédente.

L'influence de la pression sur les performances électriques peut être expliquée par la disponibilité des molécules d'oxygène au niveau des sites réactionnels. Quand la pression cathodique est plus élevée, il y a plus de molécules d'oxygène disponibles dans un volume donné. L'augmentation de la pression de l'air semble donc nécessaire pour pouvoir permettre d'améliorer de façon significative les performances de la pile.

Le test a été répété plusieurs fois pour plusieurs AMEs, chaque fois avec des résultats pareils, voire par exemple le même test réalisée pour l'AME2 (Figure 3.8).



Figure 3.8. Courbes de polarisation pour différentes pressions des réactants et différents délais de mesure : AME2

3.2.3.3 L'influence des débits des gaz sur les performances de la pile

Les débits des gaz ont eux aussi une grande influence sur les performances de la pile. Ils jouent un rôle important dans l'évacuation de l'eau au sein des canaux et des couches de diffusion.

Dans le but de trouver les meilleures conditions de travail qui puissent assurer à la pile des performances maximales, quelques tests simples concernant les débits des réactifs ont été accomplis. Sur la Figure 3.9 sont présentées les performances électriques de la pile en fonction de la variation des débits de réactifs. La pile travaille en régime stationnaire sous une tension constante de 0,41V. Les performances électriques sont quantifiées par le courant délivré.



Figure 3.9. Courbes de tension et courant électrique pour différents valeurs des débits des réactifs.

Contrairement au débit d'hydrogène qui, sur l'intervalle 100-300 .mL.min⁻¹ ne montrent pas d'effets apparents sur les courbes de courant ou tension, le débit d'air présente une influence non négligeable sur le courant électrique. Le courant électrique augmente de 1,2A à 1,6A sur l'intervalle 100-600 .mL.min⁻¹; l'augmentation du débit d'air permettant une meilleure gestion de l'eau et un meilleur apport d'oxygène aux sites réactionnels. Cependant, un débit trop faible d'hydrogène, en dessous de 100 .mL.min⁻¹, n'est pas conseillé.

Des études, en fonction de la configuration de différents paramètres de fonctionnement de la pile ont été effectuées pour obtenir les performances maximales nécessaires à la caractérisation des huit AMEs provenant du plan d'expérience préalablement mis en place.

3.2.4 Protocole des tests en pile

Aprés avoir éclairci quelques problèmes liés à certaines conditions de fonctionnement de la pile, un protocole expérimental de mesure des performances électriques de la pile a été établi pour accomplir les travaux nécessaires à l'étude de l'influence des paramètres de fabrication des AMEs.

Pour chaque AME, la pile est soumise à un régime stationnaire sous une tension constante de 0.4V pendant 12h. Ensuite, pour évaluer les performances électriques des piles,

plusieurs tests de polarisation sont appliqués successivement. Les paramètres des mesures sont rappelés dans le Tableau 3.4:

1V
0.1V
0.05V
1sec

Tableau 3.4. Paramètres de mesure lors des tests en polarisation

Les tests sont répétés trois fois de suite dans les mêmes conditions opératoires. La reproductibilité étant assurée (Figure 3.10), les valeurs moyennes pour chaque point de mesure sont considérée.



Figure 3.10. Trois séries des tests en polarisation réalisées sous les mêmes conditions opératoires: AME1.

La pile utilise de l'hydrogène pur et de l'air et travaille sous les conditions opératoires mentionnés dans le Tableau 3.5.

	Anode	Cathode	Pille
Réactants	Hydrogène	Air	-
Débit (.mL.min ⁻¹)	100	600	-
Pression (bar)	2	4	-
T (°C)	70	sec	60

Tableau 3.5. Paramètres opératoires des piles.

3.2.5 Influence des paramètres de fabrication des AMEs sur les performances électriques des piles

L'étude de l'influence des paramètres de fabrication des AMEs sur les performances électriques des piles, repose sur l'analyse statistique des PE. Deux techniques d'analyse sont abordées: la technique de criblage et la méthodologie des surfaces de réponses.

- la technique de criblage est mise à profit pour explorer un domaine expérimental inconnu. Un plan factoriel complet 2³ a été conçu de manière à isoler les facteurs influents et à examiner les effets principaux des facteurs.
- la méthode des surfaces de réponse (MSR) est mise en œuvre pour élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés. Pour l'analyse type MSR, il sera ajouté au plan factoriel complet, un point supplémentaire au centre du domaine. La MSR permettra ainsi d'élaborer une étude plus qualitative des facteurs. Son utilisation est intéressante dès lors qu'il faut effectuer des optimisations.

Un logiciel spécifique (JMP) est ensuite utilisé dans l'analyse des PE. Lors de l'exécution d'un plan d'expériences plusieurs moyens d'interprétation des résultats peuvent être utilisés. Dans cette étude, la représentation des résultats sous forme graphique a été privilégiée. Cependant, il existe différents types de graphiques permettant d'illustrer les effets moyens des facteurs. Les plus courants sont les tracés des effets moyens et le diagramme de Pareto.

3.2.5.1 Analyse du plan factoriel complet

Rappelons, que l'objectif principal de cette étude est l'influence des paramètres de fabrication des AMEs sur les performances électriques de la pile. Les paramètres principaux choisis pour quantifier les performances de la pile sont : la densité de puissance électrique maximale et la résistance ohmique de la pile.

Le premier paramètre notamment, la densité de puissance maximale, a été déterminé directement à partir des courbes de densité de puissance. La Figure 3.11 expose les résultats obtenus lors des tests en polarisation pour les huit AMEs à réaliser dans le cadre du plan d'expérience.


Figure 3.11. Performances électriques d'une PEMFC utilisant différents AMEs. a) courbes de courant-tension et b) courbes de densité de puissances

Sans aucune modélisation, on remarque qu'on obtient les meilleures performances électriques avec l'échantillon AME 2 (Figure 3.11) fabriqué à une température de 100°C, une pression de 56 kg.cm⁻² et pour un temps de maintien de 3 minutes. Le Tableau 3.6 affiche les résultats obtenus lors de la configuration intégrale du PE.

MEA	Facteurs			Réponse	e
	Т (°С)	P (kg .cm ⁻²)	t (s)	P _{max} (mW.cm ⁻²)	R (Ω)
1	100	50	90	638	0,024
2	100	50	180	684	0,023
1	100	100	90	670	0,022
4	100	100	180	639	0,019
5	130	50	90	470	0,02
6	130	50	180	589	0,019
7	130	100	90	468	0,02
8	130	100	180	495	0,018

Tableau 3.6. Résultats obtenus en pile selon le plan factoriel complet 2³

Le diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto est un outil qui permet de déterminer les facteurs les plus influents, par ordre de contribution décroissante. La Figure 3.12 représente le diagramme de Pareto concernant l'influence des paramètres de fabrication des AMEs sur la densité maximale de puissance électrique.



Figure 3.12. Diagramme de Pareto concernant la densité maximale de puissance électrique.

La construction et la lecture du diagramme de Pareto mettent en évidence la température comme facteur principal. A elle seule, la température de pressage des AMEs implique jusqu'à 50% de variation de la réponse. Il est également possible de tracer la fonction cumulée des contributions des différents facteurs.

Le tracé des effets moyens des facteurs

Afin de mieux comparer les impacts des différents facteurs sur la puissance maximale délivrée par la pile, nous représentons dans la Figure 3.13, les effets des facteurs aussi sous la forme de graphes des effets moyens.



Figure 3.13. Le tracé des effets moyens des facteurs sur la densité maximale de puissance délivrée par la pile

Pour interpréter les résultats suggérés par ce type de graphique, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments de droite, dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. L'effet moyen d'un facteur est en effet défini par la variation observée, ou modélisée de la réponse, entre deux états distincts correspondant aux modalités du facteur. Plus la pente de la droite est grande, plus le poids du facteur est important. Pour la réponse traduisant la puissance électrique maximale délivrée par la pile, le tracé des effets moyens fait ressortir immédiatement la température comme le facteur le plus important. Plus la température augmente, plus la densité maximale de puissance électrique diminue. La pression et le temps apparaissent comme des facteurs ayant une action beaucoup moins importante sur la réponse, environ trois fois plus petite que la température. On peut néanmoins, observer que l'augmentation de la pression fait baisser la puissance maximale, contrairement au temps de pressage, qui contribue à l'augmentation des performances en pile

Représentation des couplages entre les effets des facteurs

Les interactions entre facteurs sont appelées des couplages, lorsqu'elles ne concernent que l'étude de l'effet d'un facteur en fonction des modalités d'un second, et seul autre facteur. Afin de faciliter l'interprétation des résultats du plan d'expériences il est possible à représenter les interactions entre facteurs sur u



Figure 3.14. Le tracé des couplages entre les effets des facteurs

Pour calculer l'interaction entre deux facteurs il faut prendre en compte la modification apportée à la réponse (ici la densité de puissance maximale) du fait de la configuration particulière entre deux facteurs A et B, par exemple. Plus simplement, le calcul de l'effet moyen d'un facteur A quand B = -1 et quand B = 1 permet d'obtenir deux droites. L'interaction entre les deux facteurs existe lorsque les deux droites ne sont pas parallèles.

En ce qui concerne la température de pressage, de faibles interactions avec la pression et/ou le temps de pressage semblent exister. Il apparait que, pour augmenter la valeur maximale de la densité de puissance, la configuration suivante des niveaux des paramètres de pressage à chaud soient : température au niveau bas, pression au niveau bas et temps au niveau haut.

En revanche, des interactions bien plus fortes semblent se produire entre la pression et le temps. Pour un temps de pressage maximum (dans le domaine de définition du plan d'expériences), l'augmentation de la pression de fabrication de l'AME conduit à une diminution de la densité de puissance, illustrée par une pente assez importante dans le diagramme des interactions (Figure 3.14), tandis que pour un temps court de pressage, la densité de puissance augmente doucement avec l'augmentation de la pression.

La seconde réponse considérée pour la pile est la résistance ohmique de la pile. Cette dernière a été obtenue à partir des mesures directes en pile, par la méthode de l'interruption du courant [18].





Figure 3.15. a) Le diagramme Pareto et b) le tracé des effets moyens des facteurs pour la résistance ohmique de la pile

L'analyse du diagramme de Pareto (Figure 3.15) indique que la température n'est plus le principal facteur d'influence pour cette réponse ; les paramètres de fabrication des AMEs ont des effets quasi-identiques sur la résistance ohmique de la pile. De plus, le tracé des couplages entres les effets des facteurs ne permet pas d'obtenir plus d'informations. L'analyse du PE n'est pas concluante pour cette réponse. Le manque d'influence claire des paramètres et de leurs interactions sur la réponse et la difficulté à retirer des informations sur le fonctionnement du système peuvent être dus soit au fait que la résistance ohmique mesurée n'est pas représentative des performances de la pile, soit au fait que les phénomènes impliqués par le processus de pressage à chaud sont plus complexes que prévu.



Figure 3.16. Le tracé des couplages entre les effets des facteurs pour la résistance ohmique de la pile

L'analyse effectuée sur l'influence des paramètres de fabrication des AMEs sur la résistance ohmique, mesurée par l'interruption de courant, n'ayant pu nous fournir des informations claires sur l'influence des facteurs, la densité de puissance maximale a donc été retenue comme réponse principale et représentative pour quantifier les performances électriques des piles. Les évolutions de cette réponse montrent que la température de pressage est le facteur dominant dans le processus de fabrication des AMEs.

Une étude plus détaillée, impliquant la modélisation des piles [18], vient compléter la compréhension de l'influence du pressage à chaud sur les propriétés physico-chimiques des AMEs. En particulier, il a été démontré que les paramètres de la couche active et la valeur de la densité de courant limite étaient plus sensibles à la pression de pressage. D'autre part, il est apparu que la porosité moyenne de l'AME peut être réduite lorsqu'une température élevée de pressage est appliquée. Il est aussi apparu que la durée du pressage pouvait influencer la densité de courant de pertes ilors ou les résistances ohmiques des contacts.

3.2.5.2 L'analyse du PE par la méthode des surface de réponses

Dans le cas du plan factoriel complet, tous les nœuds du maillage ont fait l'objet d'une série d'expériences. Nous avons donc pu calculer tous les effets des facteurs et leurs interactions. A partir d'une modélisation initiale du PE factoriel complet, une densité de puissance maximale de 594 mW.cm⁻² et une résistance ohmique de 0.023 Ω ont été estimées au centre du domaine de définition du PE. Il reste cependant à vérifier l'hypothèse de linéarité de la réponse et l'erreur expérimentale. Pour cela, trois essais supplémentaires ont été réalisé au centre du domaine d'étude. Les valeurs des paramètres au centre du domaine, correspondent à une température de pressage de 115°C, une pression de 75 kg.cm $^{\cdot 2}$ et un temps de 135 sec.



Figure 3.17. Courbe de courant/tension a) et densités de puissances b), relevées à partir des tests en polarisation. Les essais du PE 2³ sont complétés par trois essais au centre du domaine AME 0 et représente la moyenne de trois essais.

La Figure 3.17 présente les courbes tensions - courant et de densités de puissances pour les huit essais réalisés lors du plan factoriel complet, ainsi que la moyenne (AME 0) des trois essais réalisés au centre du domaine. La moyenne de la puissance maximale enregistrée au centre du domaine est estimée à environ 0,77 W.cm⁻² et présent un écart type de 0,035 W.cm⁻² ce qui conduit à une erreur expérimentale d'environ 4,5%. Cependant, la valeur maximale de la densité de puissance enregistrée au centre du domaine est alentour de 0,82W.cm⁻².

On remarque donc, que les performances électriques de la pile pour l'AME 0 sont considérablement plus élevées que pour tous les autres AMEs. Les nouveaux résultats sont alors intégrés dans une nouvelle modélisation du PE réalisée par la méthode de surface de réponse (MSR). Les nouveaux résultats obtenus lors de l'analyse du PE par la MSR sont présentes ci-dessous.



Figure 3.18. Le diagramme Pareto lors de l'analyse du PE par la MSR : la densité maximale de puissance électrique.



Figure 3.19. Le tracé des couplages entre les effets des facteurs pour la densité maximale de puissance

Le diagramme de Pareto sur la Figure 3.18 montre que le facteur prédominant sur la valeur de la densité maximale de puissance délivré par la pile reste toujours la température. De plus, sur la Figure 3.19 on peut remarquer que l'évolution de la densité de puissance avec la température présente une courbure en forme de selle de cheval. Dans le domaine de température 100-115°C l'augmentation de la température de pressage conduit à l'augmentation des performances électriques de la pile, en revanche sur l'intervalle 115-

130°C l'augmentation de la température fait baisser considérablement les performances en pile.

Les résultats obtenus avec l'essai complémentaire au centre du domaine apportent un nouvel aperçu par rapport aux interprétations antérieures sur le sujet [5-8]. L'influence de la température de pressage n'as pas un effet linéaire sur les performances électriques de la pile, une valeur critique est à prendre en compte. Le comportement de la membrane en Nafion® en fonction de la température de pressage doit avoir une influence. Une valeur critique de la température de pressage peut induire un changement de phase du polymère, correspondant à la température de transition Tg du Nafion® à la pression considérée. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, des études supplémentaires relatives au comportement du Nafion® en fonction de la température ont été réalisées par la suite.

3.2.6 Comportement thermomécanique de la membrane en Nafion®

La membrane est un des composants principaux de la pile. Il est nécessaire d'appréhender le rôle joué par la membrane dans la pile en fonctionnement en tenant compte de sa structure chimique et de ses propriétés thermomécaniques.

La méthode de fabrication des AME par le pressage à chaud, consiste en la thermosoudure des GDEs contre la membrane en Nafion[®]. Rappelons que pour assurer un bon contact entre la membrane, le catalyseur et la couche de diffusion, la couche active predéposée sur le GDL contient elle aussi une petite charge en Nafion[®] (30% en masse). Donc, connaître le comportement thermomécanique et en particulier la température de transition vitreuse T_g du Nafion[®] parait indispensable.

En termes de propriétés physiques, la température de transition vitreuse d'une matière est souvent décrite comme l'intervalle de température sur lequel la matière passe d'un état rigide (solide) à un état caoutchouteux. La température de transition vitreuse est un paramètre difficile à cerner : elle dépend de nombreux facteurs dont principalement la structure moléculaire de la matière.

Toutefois, au voisinage de la T_g plusieurs propriétés physiques peuvent varier d'une façon assez notable et peuvent donc être utilisées pour sa détermination. Deux techniques principales de mesure en dérive : la technique d'analyse dynamique (DMA) et la technique d'analyse thermique différentielle (DSC).

Ce paragraphe va se focaliser sur la compréhension du comportement thermomécanique du Nafion® et sur l'étude de la température de transition vitreuse. Bien que plusieurs travaux fassent l'objet d'études approfondies sur la structure et le comportement de Nafion®, sa structure complexe n'est pas connue entièrement. Le comportement thermomécanique du Nafion® n'est donc pas bien maitrisé. On trouve plusieurs structures associées au Nafion® et plusieurs valeurs de température pour quantifier la T_g. A partir d'une étude bibliographique succincte et de mesures réalisées sur un échantillon de Nafion® par la méthode DSC, une valeur de la T_g sera proposée.

3.2.6.1 La structure chimique du Nafion®

Le Nafion® est un ionomère, composé d'un squelette hydrophobe de type poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes perfluorées terminées par des sites acide sulfonique (SO₃H⁺). (Figure 3.20). Ces groupes terminaux ioniques confèrent au polymère ses propriétés hydrophiles et de conduction protonique.



Figure 3.20 Formule chimique du Nafion®

Selon Yeager et Steck [19], le Nafion® présente, comme tout ionomère, une morphologie spécifique caractérisée par une séparation en plusieurs phases (Figure 3.21), notamment :

- une phase hydrophobe partiellement semi-cristalline composée de squelette de poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) (région A)
- une région inter-faciale contenant les chaînes pendantes, les groupes sulfonates et des molécules d'eau (région B)
- une phase hydrophile composée des agrégats ioniques dans lesquels se trouve les groupes sulfonates, les contre-ions et les molécules d'eau sorbée (région C)



Figure 3.21 Structure du Nafion® proposée par Yeager et Steck[19].

Plusieurs études sont consacrées à la structure chimique du Nafion® [20-28], dont nous avons retenu que la présence d'eau dans les groupes ioniques crée une réticulation physique du Nafion[®]. Dans ce paragraphe, l'accent sera principalement mis sur le comportement thermomécanique du Nafion[®].

3.2.6.2 Analyse DMA et la température de transition vitreuse du Nafion®

Des analyses type DMA (Dynamic Mechanical Analysis) ont révélé que, au sein du Nafion®, différents modes de relaxation peuvent apparaitre. Un des principaux mécanismes se traduit par une chute du module d'Young et fait son apparition à une valeur critique de température noté habituellement Ta. On associé cette valeur à la transition vitreuse du polymère. Lorsqu'on se place à une température supérieure à la température de transition vitreuse (Ta), le polymère se trouve à l'état caoutchouteux puis à l'état fondu.

Néanmoins, selon certains auteurs le Nafion® est assimilé à un polymère viscoélastique dont le spectre de relaxation comprend 2 à 3 transitions. C'est ainsi que Yeo et Eisenberg [29] ont montré l'existence de trois transitions différentes dont l'identification tient compte de la morphologie du polymère : phase amorphe et agrégats ioniques. Ils différencient ainsi une transition α à 111°C, une transition β à 23°C et une transition γ à -100°C (voir figure 3.22). Dans le but d'appréhender l'influence de l'eau sur chacune des transitions, l'influence de différentes humidités relatives (0 et 3 molécules d'eau par SO₃H) a été évaluée. Il en résulte que lorsque la quantité d'eau augmente dans le polymère, la valeur de la température de transition β décroît vers les basses températures alors que la valeur de température des transitions α et γ reste stable. Les auteurs en tirent les conclusions suivantes :

- la transition α n'est que faiblement influencée par la quantité d'eau et serait donc due aux mouvements coopératifs du squelette fluorocarboné, un squelette de nature apolaire et qui n'absorbe pas d'eau.
- la transition β est fortement influencée par l'eau et elle serait due à la relaxation des régions ioniques polaires riches en eau.
- la transition γ est due à de petits mouvements locaux des groupes fluorocarbonés du squelette.



Figure 3.22 Courbe DMA en flexion pour un échantillon de Nafion \mathbb{R} sous forme acide (α , β et y représentent les transitions) [29].

Kyu et Eisenberg [30] suggèrent que l'attribution des transitions α et β doit être inversée. Ainsi le pic β est généralement identifié comme température de transition vitreuse de la matrice alors que le pic α , dont l'intensité est la plus importante, est associé à la transition vitreuse des régions ioniques. Ce pic α se déplace vers les faibles températures sous l'effet de l'eau. Une analyse DMA plus récente [31], fait ensuite mention de l'existence de seulement deux pics sur le spectre thermomécanique : à 111°C et - 100°C.

En conséquence, l'attribution des transitions dans le spectre thermomécanique reste encore un sujet débattu, surtout l'eau est utilisée comme vecteur. C'est d'ailleurs pourquoi Colette [32] a trouvé plus judicieux de considérer en premier lieu la distribution de l'eau dans le polymère. Il en conclu que le comportement du Nafion® en traction dépend du contre ion contenu dans le polymère, et de la température et de la teneur en eau auxquelles sont réalisée les expériences. Il a trouvé que le module d'Young décroit lorsque la température augmente, en particulier au-delà de 90°C et que lorsque le Nafion® est saturé en eau, un phénomène de plastification change ses propriétés mécaniques. Donc, si la température augmente ou si Tg diminue par plastification, la contrainte au seuil doit également diminuer [33] (voir Figure 3.23 et Figure 3.24). La présence d'eau conduit une très basse valeur de la Tg, elle impose un effet de plastification même en petites quantités [34].



Figure 3.23 Courbes DMA en traction de Nafion® sous forme acide obtenues à différentes température [33]. A: T_{amb}, B: 60°C; C: 90°C; D: 120°C; E: 150°C; F:180°C.



Figure 3.24 Courbes DMA en traction de Nafion® sous forme acide obtenues pour des différentes humidités[33].

A : Nafion® sec; B : hydraté à T_{amb} pendant 24 h;C : hydraté 1 h à l'eau bouillante.

Généralement la température de transition vitreuse associée au Nafion® sec est plutôt comprise entre 100-150°C [34-35]. Cependant, en fonction de la structure morphologique et du degré d'humidité, la T_g peut légèrement varier de 110 à 125°C [29,36-42]. Il a aussi été de plus considéré que le type de traitement de la membrane pouvait changer la structure morphologique [42]. Pour des températures avoisinant la T_g les chaines polymères acquièrent une certaine mobilité, changeant ainsi leur organisation.

En conséquence, la corrélation entre les résultats obtenus lors de la modélisation du plan d'expérience et une valeur associée à la T_g au Nafion® n'est pas très concluante. Nous avons donc effectué une expérience pour estimer la T_g du Nafion®. La mesure a été effectuée par le laboratoire LMPM en utilisant la technique d'analyse thermique différentielle (DSC).

3.2.6.3 Analyse DSC et température de transition vitreuse du Nafion®

L'analyse thermique différentielle ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC), est une technique d'analyse thermique qui mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Lors d'une transformation physique (transition de phase) pour qu'un échantillon à analyser soit maintenu à la même température qu'une référence, il doit y avoir un échange de chaleur.

L'échantillon à analyser, est un échantillon de Nafion® 117 qui a subi le même traitement que le Nafion® utilisé pour la fabrication des AMEs testés auparavant.

La mesure a été effectuée avec un équipement de type DSC TA Q2000. Trois essais ont été effectués avec une rampe de température de 10°C min⁻¹ entre -50 à 220°C. La quantité de matière placée dans les creusets est comprise entre 9 et 13 mg. Les résultats des mesures sont présentés dans Figure 3.25.



Figure 3.25. Analyse DSC Nafion® 117.

Un pic localisé à une température moyenne d'environ 117° C a été observé. Cela coïncide, a environ 2°C prés, avec la température de pressage conduisant aux performances maximale obtenues lors de l'exécution du PE au centre du domaine (T = 115°C). Cependant, cette valeur peut être trop rapidement associée à la T_g du Nafion®; elle pourrait tout simplement correspondre à la désorption de l'eau des sites ioniques. Pourtant, il est évident qu'un pressage à chaud à une température supérieure à cette valeur conduit à la dégradation des performances électriques des piles. D'un autre côté, une température plus faible ne permet pas assurer un très bon contact entre la couche active, la GDL et la membrane. Donc, il existe une température optimale à utiliser lors de la fabrication des AMEs utilisant la méthode du pressage à chaud.

3.2.7 Observations MEB des AMEs.

Pour mieux cerner les effets des paramètres de fabrication sur les propriétés physicochimiques des AMEs, les échantillons ont été soumis après les tests en pile à des examens plus détaillées utilisant la microscopie électronique à balayage. La Figure 3.26 présente des photographies MEB de coupes transversales réalisées sur les neuf échantillons d'AMEs.



b)AME2



c)AME3



d)AME4



e)AME5







g)AME7



h)AME8



i)AME 9

Figure 3.26. Observation MEB des certains AMEs fabriqué par le pressage à chaud.

Avant de commenter les images, il est utile de rappeler que lors de la fabrication des AMEs, la membrane Nafion® a subit un processus d'hydratation dans de l'eau ultra pure à 65°C pendant environ 12h. A première vue, certaines AMEs présentent des caractéristiques proches, pourtant il s'avère plus opportun de traiter chaque cas à part.

Les AME 1 et 3 montrent des couches actives ayant un aspect de « nuage », avec une épaisseur plus importante dans le premier cas. Ces AMEs ont été fabriqués à une température de pressage de 100°C et un temps de pressage de 90 secondes. Il semble que la durée de pressage n'a pas été assez suffisante pour permettre l'évacuation de l'eau de la membrane. En conséquence, la charge de Nafion® dans la couche active n'a pas pu fusionner avec le Nafion[®] de la membrane et les particules de catalyseur restent en suspension dans un 'nuage' de Nafion® en ne pouvant pas assurer une bonne zone de triple contact. Le contact entre les gaz et le catalyseur est diminué voir même empêché conduisant à une inactivité totale du catalyseur. Cependant, sur l'AME3 il semble que, en raison d'une pression plus élevée, la couche active tende à diminuer en épaisseur et à migrer d'avantage dans la membrane. Pour l'AME 2 (fabriqué au niveau bas de pression et à 100°C pour un temps de pressage de 3 minutes), les couches actives sont plus compactes et mieux repartie autour de la membrane. C'est d'ailleurs l'AME fabriqué à 100°C qui a conduit aux meilleures performances électriques en pile. Néanmoins, on observe par endroits un décollement de la couche active de la membrane. Ce phénomène se produit pour les quatre AMEs fabriqués à 100°C.

Pour les quatre AMEs fabriquées à 130°C, les aspects de la membrane et de la couche active changent. L'épaisseur de la membrane n'est homogène sur toute sa longueur, de même pour la couche active qui semble comme éparpillée. Il est évident que la structure morphologique du Nafion® a été altérée, comme si il avait fondu et c'était ensuite resolidifié.

Par contre dans les cas de l'AME 9, la couche active et la membrane se distinguent clairement et apparaissent comme deux couches différentes, bien accolées l'une à l'autre. Ces couches montrent des épaisseurs régulières et une continuité uniforme. Cet AME a été fabriqué à 115°C sous une pression de 75 kg.cm⁻² pendant 135 secondes ; elle a permis d'obtenir les performances maximale : 0 .818 W.cm⁻²/g_{Pt} avec de l'air et 1.2 W.cm⁻²/g_{Pt} avec de l'oxygène.

Le processus de fabrication des AMEs par pressage à chaud reste une méthode simple et facile à utiliser qui peut conduire à de bonnes performances en pile, à condition que les paramètres de fabrication soient bien optimisés. Des connaissances apriori sur les propriétés de la membrane s'avèrent toutefois nécessaires.

3.3 Conclusion

L'AME représente le cœur des piles à combustible, la partie principale de la pile où se produisent les réactions électrochimiques nécessaires à la génération du courant électrique. Pour assurer des zones de triple contact bien fonctionnelles, l'accent a été, dans ce chapitre, principalement porté sur l'optimisation du processus de fabrication de l'AME. La fabrication par pressage à chaud est la méthode principale utilisée par nos laboratoires. Un plan d'expériences a été créé dans le but de déterminer la configuration optimale des paramètres de fabrication des AMEs, pour laquelle les meilleures performances électriques en pile puissent être obtenues. Les paramètres principaux pour la fabrication des AMEs ont été déterminés comme étant la température de pressage, la pression d'appui et le temps de maintien.

L'analyse du PE a montré que la température de pressage était le facteur le plus influent sur les performances électriques. Il a été démontré que la température présentait une valeur critique au-delà de laquelle les performances électriques de la pile commençaient à chuter. Pour une température de pressage de 115°C, une valeur maximale de 0.82 mW.cm⁻² g⁻¹Pt a été obtenue avec une pile fonctionnant avec de l'air. Le même AME testé sous oxygène débite une densité de puissance maximale d'environ 1.2 mW.cm⁻².g⁻¹Pt. Sur la gamme de température allant de 100 à 115°C, la puissance électrique maximale débitée par la pile augmente avec la température de pressage. En revanche, sur une gamme de température de pressage allant de 115 à 130°C, les AMEs deviennent beaucoup moins performantes. Une chute importante de la puissance maximale a été observée, d'environ 40% par rapport aux performances enregistrées pour une AME fabriqué à 115°C. Cette valeur critique de température, est attribuée au changement de phase du Nafion®; cette hypothèse a été confirmée par des expériences supplémentaires sur la structure et le comportement thermomécanique du Nafion® utilisant l'analyse DSC sur un échantillon de Nafion®. Ces expériences ont révélé un changement de phase apparent pour une température de 117°C. Au-delà de cette valeur de température, le Nafion® devient probablement plus mou, ce qui présente un désavantage majeur pour la fabrication des AMEs. Cet effet a pu être observé ultérieurement grâce à des images MEB réalisées sur des coupes transversales des AMEs étudiés. Les membranes fabriquées à 130°C montrent un changement un changement de morphologie du Nafion®, ainsi qu'une couche active inhomogène.

Le processus de fabrication des AMEs par le pressage à chaud reste un procédée simple et facile à utiliser qui peut conduire à des AMEs performantes à condition de disposer des informations suffisantes concernant le comportement thermomécanique de la membrane.

3.4 Bibliographie

[1] Weissmann M., Coutanceau C., Brault P., Léger J.-M., Direct platinum deposition on ionic conductive membranes and evaluation of the electrocatalytic activity towards oxygen reduction, Electrochem. Comm., 2007, 9 pp. 1097-1100.

[2] RenX., Wilson M. S., Gottesfeld S., High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., 1996, 143(1), pp. L12-L15.

[3] Sun L., Ran R., Shao Z., Fabrication and evolution of catalyst-coated membranes by direct spray deposition of catalyst ink onto Nafion® membrane at high temperature, Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35(7), PP.2921-2925.

[4] Taylor A. D., Kim E. Y., Humes V. P., Kizuka J., Thompson L. T., Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in Fuel Cells, J. Power Sources, 2007, 171(1), pp. 101-106.

[5] Therdthianwong A., Manomayidthikarn P., Therdthianwong S., Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hot-pressing parameters for proton exchange membrane fuel cell, Energy (2007) 32, pp. 2401-2411.

[6] Nakrumpai B., Pruksathorn K., Piumsomboon P, Optimum condition of membrane electrode assembly fabrication for PEM fuel cells, Korean Journal of Chemical Engineering (2006) 2, pp. 570-575.

[7] Zhang J., Yin G., Wang Z., Lai Q., Cai K., Effects of hot pressing conditions on the performances of MEAs for direct methanol fuel cells, Journal of Power Sources (2007) 165, pp. 73-81.

[8] Liang Z., Zhao T., Xu C., Xu J., Microscopic characterizations of membrane electrode assemblies prepared under different hot-pressing conditions, Electrochimica Acta (2007) 53, pp. 894-902.

[9] Goupy J., Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod (Ed.), 1999.

[10] George E P Box, William G Hunter, J Stuart Hunter, Statistics for experimenters an introduction to design data analysis and model building, New York, Wiley & Sons (Ed.)., 1978.

[11] Vivier S., Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis, l'Ecole Centrale de Lille, 2002.

[12] Kadjo A., Brault P., Caillard A., Coutanceau C., Garnier J., Martemianov S., Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation, Journal of Power Sources (2007) 172, pp. 613-622.

[13] Kadjo J., Garnier J., Maye J., Relot F., Martemianov S., Performance and instabilities of proton exchange membrane fuel cells, Russian Journal of Electrochemistry , 2006, 42, pp. 467-475.

[14] Bograchev D., Gueguen M., Grandidier J., Martemianov S., Stress and plastic deformation of MEA in running fuel cell, Int J Hydrogen Energy (2008) 33, pp. 5703-5717.

[15] Bograchev D., Gueguen M., Grandidier J., Martemianov S., Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells: Stresses generated during cell assembly, Journal of Power Sources (2008) 180, pp. 393-401.

[16] Wahdame B., Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences, Thése, Université de Technologies de Belfort Montbeliard, 2006.

[17] Madier L., Contribution au développement d'outils de modélisation et de diagnostic des piles à combustible de type PEM, Université de Poitiers, 2009.

[18] O'Hayre R., Fuel Cell Fundamentals. Wiley (Ed.), 2008.

[19]Yeager H.L., Steck A., Cation and Water Diffusion in Nafion® Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure, J Electrochem Soc (1981) 128, pp. 1880-1884.

[20] Ye G., Janzen N., Goward G.R., Solid-State NMR Study of Two Classic Proton Conducting Polymers: Nafion® and Sulfonated Poly (ether ether ketone)s, Macromolecules (2006) 39, pp. 3283-3290.

[21] Hietala S., Maunu S., Sundholm F., Lehtinen T., Sundholm G., Water sorption and diffusion coefficients of protons and water in PVDF-g-PSSA polymer electrolyte membranes, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics (1999) 37 (20), pp. 2893-2900.

[22] Zhang J., Giotto M., Wen W., Jones AA., An NMR study of the state of ions and diffusion in perfluorosulfonate ionomer, Journal of Membrane Science (2006) 269, pp. 118-125.

[23] Batamack P., Fraissard J., Proton NMR studies on concentrated aqueous sulfuric acid solutions and Nafion®-H, Catalysis Letters ,1997, 49, pp. 129-136.

[24] Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L., Perfluorosulfonated membrane (Nafion®): FT-IR study of the state of water with increasing humidity, Chem. Phys (1999) 1, pp. 4619-4628.

[25] Kreuer K., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, Journal of Membrane Science (2001) 185, pp. 29-39.

[26] Lehmani A., Durand-Vidal S., Turq P., Surface morphology of Nafion® 117 membrane by tapping mode atomic force microscope, Journal of Applied Science (1998) 68, pp. 503-507.

[27] Rubatat L., Nouveau modèle structural des membranes Nafion®, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, France. 2003.

[28] Easton E., Chemical modification of fuel cell catalysts and electrochemistry of proton exchange membrane fuel cell electrodes, Université de Newfoundland, Saint John's, Canada, 1998.

[29] S. Yeo Physical properties and supramolecular structure of perfluorinated ioncontaining (Nafion®) Polymers, Journal of Applied Polymer Science (1977) 21, pp. 875.

[30] Kyu T. & Elisenberg A., Perfluorinated Ionomer Membranes, 1982, Chapter 6, pp 79-110.

[31] Uan-Zo-li J., The effects of structure, humidity and aging on the properties of polymeric ionomers for fuel cell applications, Institut Polytechnique de Virginie, Blacksburg, Virginie, USA, 2001.

[32] Collette F., Vieillissement hygrothermique du Nafion®, Thése, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, ParisTech, Paris, 2008.

[33] Kawano Y., Wang Y., Palmer R., Aubuchon S., Stress-strain curves of Nafion® membranes in acid and salt forms, Polímeros : Ciência e Tecnologia (2002) 12 (2), pp. 96-101.

[34] Tang Y., Karlsson AM, Santare MH., Gilbert M., Cleghorn S., Johnson WB., An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane, Materials Science and Engineering: A (2006) 425, pp. 297-304.

[35] Corti HR, Nores-Pondal F., Pilar Buera M., Low temperature thermal properties of Nafion® 117 membranes in water and methanol-water mixtures, Journal of Power Sources (2006) 16, pp. 799-805.

[36] Kim J., Oba Y., Ohnuma M., Mori T., Nishimura C., Honma I., Physico-chemical properties of temperature tolerant anhydrous nafion-benzimidazole blend membrane, Solid State Ionics (2010) 181, pp. 1098-1102.

[37] Jiujun Zhang., PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer (Ed.), 2009.

[38] Kundu S., Simon LC, Fowler M., Grot S., Mechanical properties of Nafion® electrolyte membranes under hydrated conditions, Polymer (2005) 46, pp. 11707-11715.

[39] Miura Y., Yoshlda H., Effects of water and alcohols on molecular motion of perfluorinated ionomer membranes, Thermochimica Acta (1990) 163, pp. 161-168.

[40] Cable K., Perfluorosulfonate Ionomers, Ph.D. Dissertation UO & Southern Mississippi 1, 2000.

[41] Tant MR, Darst KP, Lee KD., Martin C. W., Multiphase Polymers: Blends and Ionomers, Copyright, ACS Symposium Series, Foreword. In Chapter, 1989, pp. 370.

[42] Liang Z., Chen W., Liu J., Wang S., Zhou Z., Li W., Sun G., Xin Q., FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane, Journal of Membrane Science (2004) 233, pp. 39-44.

[43] Liang Z, Chen W, Liu J, Wang S, Zhou Z, Li W, Sun G & Xin Q. FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane. Journal of Membrane Science (2004) 233: pp. 39-44.

Chapitre 4

Contribution à l'optimisation des piles à combustible de type SAMFC

De nos jours, les piles à combustible (PAC) à basse température présentent un grand potentiel en tant que source alternative d'énergie pour une large gamme d'applications, notamment dans les domaines du transport, le stationnaire ou l'électronique portables [1]. L'hydrogène, comme principal carburant, permet pour les piles à combustible d'atteindre une grande efficacité électrique. Cependant, sa production et son stockage s'avèrent des problèmes délicats qui peuvent limiter un développement à grande échelle des PACs [2-4].

Pour pallier aux problèmes liés à l'utilisation de l'hydrogène, l'utilisation de nouveaux combustibles peut être envisagée. Certains combustibles liquides disposant d'énergies spécifiques relativement élevées, tels que les alcools et les polyols [5-7], peuvent être envisagés dans cette perspective. De nouvelles technologies de piles à combustible liquide, adaptées à l'utilisation des tels composés, font leur apparition, plus particulièrement la technologie SAMFC (Solid Anionic Membrane Fuel Cell).

4.1 Introduction

La SAMFC est une hybridation d'une pile à combustible à électrolyte polymère solide (SPEFC) avec une pile à combustible alcaline (AFC). Elle se présente comme une AFC à membrane solide qui travaille à basse température. Comparée aux autres piles à combustible à basse température, tels que les PEMFCs ou les DEMFCs, cette technologie procure de nombreux avantages. En milieu alcalin, la cinétique des réactions électrochimiques au niveau des électrodes est présumée être plus élevée que celle en milieu acide [8-9]. De plus, en un milieu alcalin, certains métaux autres que le platine peuvent présenter une meilleure stabilité chimique et une meilleure activité électrocatalytique qu'en milieu acide [10-12]. Ces propriétés permettent l'utilisation d'autres combustibles que l'hydrogène au sein des SAMFCs et de catalyseurs sans platine.

Le glycérol est un sous-produit non valorisé de l'industrie du biodiesel formé lors de réactions de trans-estérification utilisées pour la production d'esters méthyliques d'huile végétale [13-14]. Parce que chacun des atomes de carbone de ce polyol portent une fonction alcool, il est peut être supposé qu'au sein d'une pile à combustible soit relativement aisée. De plus, l'oxydation directe du glycérol dans une pile à combustible pourrait conduire non seulement à la production d'énergie électrique, mais aussi à la formation de certains sousproduits oxygénés qui, habituellement, sont difficiles et coûteux à produire [5,15,16]. Le développement des SAMFCs à combustion directe de glycérol peut alors être à l'origine de nouvelles générations de piles à combustible conduisant à la formation de produits à valeur ajoutée en même temps qu'à la production d'énergie électrique pour des appareils nécessitant de petites puissances électriques (applications portables). La cogénération d'énergie électrique et de composés chimique partir d'une matière première disponible, peu chère et non toxique, le glycérol, peut représenter un nouveau développement de la technologie « pile à combustible ».

Actuellement la technologie des SAMFCs est une technologie nouvelle qui nécessite encore des recherches approfondies. Pour rendre un tel système intéressant pour les applications considérées, il faut d'abord augmenter les performances électriques délivrées par la pile. Les performances des SAMFCs dépendent d'un grand nombre d'éléments, principalement de l'activité catalytique des catalyseurs, des propriétés de la membrane, mais aussi des paramètres de fonctionnement de la pile. En conséquence, afin de mettre au point les clefs de cette technologie, plusieurs laboratoires de recherche se sont réunis à travailler sur un projet commun : le projet AMELI-0Pt (Assemblage Membrane Electrodes Innovants pour Pile Alcaline à Membrane sans Platine) qui a comme objectif principal le développement d'assemblages membrane-électrodes innovants pour piles alcalines à membrane anionique (SAMFC). Le LACCO et l'Institut P' font partie des principaux partenaires.

Les travaux exposés dans ce chapitre sont en étroite relation avec le projet AMELI OPt. Dans un premier temps, afin de mettre en place un protocole adéquat pour les mesures en pile, l'influence des paramètres de fonctionnement sur les performances électriques des piles a été étudiée. Dans un deuxième temps, l'accent a été mis sur l'évaluation en pile de nouvelles briques de cœur de pile développées au cours du projet AMELI-OPt, à savoir des catalyseurs avec peu ou pas de platine fabriqués au LACCO et les membranes préparée et/ou modifiées par voie plasma à l'IEM.

4.2 Fabrication des AMEs et montage de la pile

Les cœurs de piles ont été fabriqués et testées dans l'Institute P'. La fabrication des AMEs est réalisée par simple pressage mécanique à température ambiante des deux électrodes contre une membrane électrolyte solide. En effet, les polymères composant les membranes anioniques utilisées au cours de cette étude ne sont pas disponibles sous forme de suspension liquide pouvant être ajoutée aux couches actives comme dans le cas du Nafion® ; ceci est d'ailleurs une des limitations principales (actuellement) de la technologie SAMFC. Il n'y a donc pas de possibilité de réaliser un pressage à chaud permettant d'optimiser les interfaces membrane-électrodes.

Les électrodes sont constituées généralement d'une couche de métal carboné ayant des propriétés catalytiques, nommée couche catalytique, déposée sur un support carboné poreux, plus ou moins hydrophobe, nommé couche de diffusion (DL). Les DLs et les catalyseurs utilisés pour la préparation des électrodes sont fabriqués par le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, LACCO CNRS UMR 6503 de l'Université de Poitiers.

Les DLs ont été préparées à partir d'un tissu de carbone Electrochem Inc. Quatre couches croisées d'une encre à propriétés hydrophobes (un mélange de poudre de carbone Vulcan XC72 et 20% en masse de PTFE, dans l'isopropanol (PA. de chez Aldrich) ont été peintes sur le tissu de carbone, conduisant à une charge d'environ 3,5 – 4 mg cm⁻² de C + PTFE. Après séchage, une encre catalytique (40% en masse de catalyseur / C avec 15% en masse de PTFE / C dans l'isopropanol) a été déposé sur la DL (ou sur la membrane anionique) afin d'obtenir les électrodes anodiques ou cathodiques.

Les cathodes, identiques pour toutes les études, ont une concentration surfacique de 2mg_{Pt} cm⁻². Les anodes contiennent 2mg.cm⁻² de catalyseur métallique (40% en masse) / C ; les catalyseurs utilisés pour la fabrication des anodes sont les suivants : Pt / C, Pd / C, Pt₄₀Bi₆₀ / C, Pd₉₀Bi₁₀ / C et Pt₅₀Pd₅₀ / C. Toutes les catalyseurs ont été préparés par la méthode dite microémulsion « water in oil » [5, 12, 17]. Les mesure en pile ont été réalisées à l'Institut P'.

Différentes membranes, constituées des polymères échangeurs d'anions, ont été utilisées. Tout d'abord, l'étude sur l'influence de la composition chimique du combustible et de débits des réactifs a été réalisée avec une membrane commerciale Morgane ®-ADP de chez Solvay. Parallèlement, le même type de membrane a été soumis, à l'IEM, à certains traitements plasma dans le but de modifier leur composition et état de surface, et d'optimiser leurs performances. Les membranes traitées plasma, ont été ensuite testées en pile à l'Institut P'. Dans un second temps, en raison de stocks limités et de la rareté des membranes Morgane ®-ADP, de nouvelles membranes anioniques fournies par Fumatech (Fumapem ®FAA) ont été utilisées pour étudier l'influence de la composition chimique des catalyseurs anodiques sur les performances électriques de la pile.

Avant leur utilisation en pile, toutes les membranes doivent subir un processus d'activation chimique. L'activation consiste en leur immersion à température ambiante dans une solution fraîchement préparée de NaOH (0,8-1M) pendant 24 heures. Ensuite, elles sont rincées à l'eau ultra-pure et hydratée pendant une heure.

Les mesures en pile ont été réalisées avec une pile mono cellule d'une surface active de 5 cm². L'AME entouré des joints additionnels, est intercalé entre deux plaques monopolaires et assemblé en pile sous un couple de serrage de 8 Nm [18 - 21]. Les joints, en tissu de fibres de verre imprégné de Téflon servent de guide de positionnement pour l'AME et aident à éviter d'éventuelles fuites de fluides et de court-circuit entre les plaques mono polaires. La pile utilisée est fournie par Fuel Cell Technologies Inc. (USA). Cette cellule traditionnellement utilisée à l'Institut P' pour des mesures en pile de type PEMFC s'est montrée mal adaptée à l'utilisation d'un combustible de type Glycerol-NaOH. La pile a été légèrement modifiée pour conduire à une configuration de travail en pile SAMFC intégrant les éléments suivants :

- deux plaques en aluminium qui servent au maintien et au chauffage de la pile, et qui apportent le combustible au niveau des plaques monopolaires. Le combustible liquide utilisé pour les SAMFC est une solution de glycérol en milieu alcalin. Le milieu alcalin est corrosif et présente un risque chimique pour l'aluminium. Une plaque additionnelle en plexiglas a donc été placée contre la plaque de maintien coté anode pour assurer l'apport du combustible au niveau des plaques monopolaires;
- deux plaques collectrices de courant, isolées électriquement des plaques des maintiennent ;
- deux plaques monopolaires en graphite avec des canaux en simples serpentins.



Figure 4.1 Pile type SAMFC.

La fixation mécanique de la pile est assurée par huit boulons vissés dans les plaques de maintien en aluminium. Le chauffage est réalisé par deux cartouches chauffantes cylindriques insérées dans les deux plaques de maintien en aluminium, la température étant contrôlée à l'aide d'une sonde en platine insérée dans l'une des plaques de maintien de façon à toucher une des cartouches chauffantes.

4.3 Protocole et déroulement des tests en pile

Les mesures en pile SAMFC consistent à enregistrer les performances électriques de la pile, notamment, la tension et la densité de puissance électrique débitée par la pile en fonction d'un courant imposé à travers une charge électrique. Pour réaliser ces mesures, il est nécessaire de disposer non seulement d'une pile mais aussi d'un banc de test adaptés.

Le banc de test est composé d'un dispositif comprenant des débitmètres, des capteurs de pression, des capteurs et régulateurs de températures, ainsi qu'un montage électronique pour imposer et mesurer les paramètres électriques de la pile.

Le banc test utilisé dans ces travaux, a été fourni par la société Fuel Cell Technologies Inc. (USA). Il permet de tester des stacks d'une à six mono-cellules, d'une puissance totale maximale de 1,2 kW. Initialement, ce banc de test a été conçu pour contrôler et caractériser les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFCs) et des piles à combustible à méthanol direct (DMFC). Il a pu être facilement modifié pour aussi contrôler et caractériser les piles de type SAMFCs. Le banc de test permet de gérer les paramètres de fonctionnement de la plie (notamment le débit, la pression, la température d'humidification des réactifs et la température de la pile) et de prendre des mesures en temps réel des plusieurs paramètres. Le dispositif expérimental du banc de test utilisé pour les piles de type SAMFC est composé comme suit :

- un régulateur électronique de débit de gaz (type 1179A fourni par MKS instruments) avec en supplément un rotamètre (modèles F150&150 fourni par PORTER® Instrument Compagny, inc.) pour contrôler et mesurer le débit d'oxygène ;
- un humidificateur de gaz (fourni par Fuel Cell Technologies, Inc.);
- un contrôleur de contre pression (de marque TESCOM® type 2);
- deux régulateurs de température (fourni par Dwyer® Instruments, Incorporated, série 32A) pour contrôler le chauffage de la pile et le degré d'humidification de l'oxygène ;
- une charge électronique (dc Electronic Load Mainframes N3300A fournie par Agilent Technologies) pour commander le fonctionnement de la pile.
- une pompe péristaltique avec commande manuelle pour assurer l'apport de combustible liquide.

Les piles SAMFC utilisent de l'oxygène pur et un combustible à base de glycérol, d'eau et d'une basse OH·.

Afin d'activer la membrane, la pile travaille préalablement en circuit ouvert le temps nécessaire à la stabilisation de la tension délivrée. Pour quantifier les performances électriques de la pile SAMFC, des courbes de courant/tension ont été enregistrées. Pour assurer la reproductibilité, chaque test a été répété trois fois de suite, dans des conditions opératoires identiques.

4.4 Optimisation des paramètres opératoires

La première étape de la présente étude concerne la recherche des conditions optimales de fonctionnement d'une pile de type SAMFC, utilisant comme combustible une solution à base de glycérol. L'étude débute par l'influence de la composition et de la concentration du combustible liquide sur les performances électriques de la pile. Par la suite des recherches supplémentaires sur l'optimisation des débits de réactifs et de la température de travail de la cellule ont été réalisées pour améliorer les performances électrique de la pile alcaline à combustion directe de glycérol.

4.4.1 L'influence de la composition chimique du combustible

L'objectif de cette étude consiste à déterminer la composition optimale du combustible pour l'alimentation des piles du type SAMFC. La réaction complète d'électro oxydation du glycérol sans rupture des liaisons C–C est la suivante :

Anode: CH₂OH-CHOH-CH₂OH + 12 OH
$$\rightarrow$$
 COO⁻CO-COO⁻ + 10 H₂O + 10 e⁻ (4.1)
Cathode: O₂ + 2 H₂O + 4 e⁻ \rightarrow 4 OH⁻ (4.2)
Réaction globale:
 $CH_2OH - CHOH - CH_2OH + \frac{5}{2}O_2 + 2OH^- \rightarrow COO^- - CO - COO^- + 5H_2O$ (4.3)

Il apparaît que la réaction de combustion d'une molécule de glycérol implique la consommation de deux molécules d'ions hydroxyles. De plus, pour assurer la continuité ionique au sein de la couche active de l'anode entre les sites catalytique et la membrane électrolytique (favoriser la création de points triples dans le volume de la couche active) et augmenter les performances des SAMFC, la solution de combustible doit contenir des ions hydroxyles. Ainsi, deux bases, la soude NaOH et la potasse KOH, ont été utilisées comme sources d'ions hydroxyles OH au cours de nos expériences.

Pour dégrossir le problème, un plan d'expériences simples a été mis en place. Il a été nécessaire tout d'abord, d'identifier les principaux facteurs susceptibles d'avoir une influence sur les performances des piles. Ainsi, trois facteurs ont été mis en évidence: le type de base utilisée (NaOH ou KOH), la concentration de glycérol (à trois niveaux) et la concentration de la base (à trois niveaux). La réponse considérée est la densité de puissance maximale débitée par la pile. La feuille de travail attachée au plan d'expériences est présentée dans le Tableau 4.1.

N⁰.	C°Gly.	C° OH-	Sel
1	1	2	KOH
2	1	4	NaOH
3	1	6	NaOH
4	2	2	NaOH
5	2	4	NaOH
6	2	6	KOH
7	3	2	NaOH
8	3	4	KOH
9	3	6	NaOH

Tableau 4.1 : La feuille de travail associe au plan d'expériences choisi dans le cadre de l'optimisation du mélange combustible pour les piles SAMFC

Les AMEs utilisé pour cette campagne de mesures sont toutes identiques. Elles sont composées d'une membrane Morgane-ADP® Solvay et deux électrodes similaires pour l'anode et la cathode. Les électrodes sont a base de la DL en tissu de carbone supportant le mélange hydrophobe C + PTFE, sur laquelle une couche active de 2 mg/cm²_{Pt} chargée à 40% wt (ETEK) et 15% PTFE / C.

La pile utilisée pour cette campagne de mesures est une mono cellule de surface active 5 cm² avec des plaques mono-polaires en graphite présentant des canaux simple serpentin. L'alimentation en combustible est réalisée par une pompe à piston (BVP Ismatec). L'apport d'oxygène et les tests en pile sont contrôlés par un banc de test fourni par Fuel Cell Techologies, Inc. Les conditions initiales de travail de la pile sont présentées dans le Tableau 4.2.

	Anode	Cathode	Pille
Combustible/comburant	Glycérol – OH-	O_2	-
Débit (ml.min ⁻¹)	2	40	-
Back Pressure (bar)	P_{atm}	P_{atm}	-
T (°C)	25	25	25

Tableau 4.2. Conditions opératoires des piles SAMFC associées aux différents tests réalisés au cours du plan d'expériences.

Résultats et discussions

Les mesures effectuées ont permis de conclure que le combustible approprié au fonctionnement des piles SAMFCs à combustion directe de glycérol est une solution à contenant du NaOH. Cependant, la réaction complète d'électro oxydation du glycérol (4.2) conduit à un rapport glycérol/OH⁻ de 1:2, tandis qu'expérimentalement les performances

électriques maximales sont obtenues pour des rapports Glycerol/OH[.] de 1:4 et 1:6. Les valeurs de la densité de puissance maximales obtenus sont de 10.2 mW.cm^{.2} et 11,3mW.cm^{.2} pour le rapport 1:4 et pour le rapport de 1:6, respectivement (Figure 4.2). Ce résultat semble démontrer que l'apport d'ions hydroxyles est non seulement nécessaire pour augmenter la cinétique de réaction d'oxydation du glycérol mais aussi qu'il permet d'augmenter la conductivité électrique de au sein de la couche active et certainement aussi la quantité de points triples. Pour des concentrations supérieures, l'augmentation de la viscosité de la solution de combustible (le glycérol est déjà un composé très visqueux) conduit certainement à la dégradation des performances de pile en limitant le transport de matière vers les sites catalytiques.



Figure 4.2 : Résultats obtenus au cours du plan d'expériences : a) courbes de densité de puissance, b) courbes de polarisation.

Le même effet peut être observé avec l'augmentation de la concentration du glycérol ; ceci rend le combustible trop visqueux et limite son transport au sein de la couche de diffusion vers la couche catalytique. En conséquence, et en tenant compte du fait que les performances électriques maximales délivrées par pile sont assez proches pour les rapports glycérol/NaOH de1:4 et de 1:6, la configuration glycérol 1M –NaOH 4M a été privilégiée et retenue comme combustible optimal pour les piles SAMFCs.

4.4.2 L'influence du débit des réactifs sur les performances électriques des SAMFCs.

Apres avoir déterminer la composition optimale du mélange combustible pour les piles SAMFC, l'optimisation des conditions opératoires a été complétée par des études concernant l'influence de deux autres variables, les débits d'apport en combustible et en comburant.

Lors des premiers tests en piles, il a été observé que la viscosité de la solution de combustible pouvait limiter son transport à travers la couche de diffusion vers les sites actifs. Ainsi, dans un premier temps, des études supplémentaires concernant d'éventuelles limitations par le transport de matière ont été effectuées. Il s'agissait d'étudier l'influence du débit de la solution de combustible sur les performances électriques de la pile.

Puis, dans un deuxième temps l'étude s »est portée sur l'influence du débit d'oxygène sur les performances électriques de la pile.

4.4.2.1 Influence du débit du combustible

Dans cette section le comportement électrique de la pile en fonction du débit de combustible a été étudié. La cellule de travail a une surface active de 5 cm² et est alimentée avec par une solution de glycérol 1M / NaOH 6M. Le comburant est de l'oxygène (40 .mL.min⁻¹) et la pile fonctionne à température ambiante. Pour évaluer l'influence du débit de combustible sur les performances électriques de la pile, deux campagnes de mesures ont été effectuées: la première impliquait de faibles débits allant de 0,8 .mL.min⁻¹ à 7,5.mL.min⁻¹ et la seconde des débits supérieurs allant de 10.mL.min⁻¹à 100 .mL.min⁻¹.Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.3.

Dans l'intervalle de 0,8 à 7,5.mL.min⁻¹, il a été observé que le débit de combustible avait une grande influence sur les performances électriques de la pile : à une densité de courant constante (i=40 mA.cm⁻²), la tension de cellule augmente de 0,1 V à 0,2 V avec le débit, soit une augmentation de la densité de puissance d'un facteur 4 (voir Figure 4.3.a).



Figure 4.3. Evolution des performances électrique de la pile en fonction du débit du combustible. La pile travail en courant constant : a) $i = 40 \text{ mA.cm}^2$, b) $i = 42 \text{ mA.cm}^2$

La pompe d'alimentation en combustible étant limitée à des faibles débits, une pompe plus puissante a du être utilisée pour des débits plus importants. Des mesures supplémentaires ont été réalisées sur une autre AME dans les mêmes conditions qu'auparavant et pour une charge constante de i = 42 mA.cm⁻². L'augmentation du débit de combustible de 10.mL.min⁻¹¹ à 100 .mL.min⁻¹ n'affecte que très peu la tension de cellule délivrée, ne conduisant qu'à une très légère augmentation (Figure 4.3.b). Afin de vérifier la reproductibilité, les mesures ont été effectuées à plusieurs reprises avec différents AMEs. Des résultats similaires ont été obtenus. En conclusion à cette étude, la limitation de transport de masse à l'anode peut être réduite en utilisant un débit critique de combustible Q_A de 10 ml min⁻¹ dans nos conditions expérimentales.

4.4.2.2 Influence du débit d'oxygène

Dans un deuxième temps, l'influence du débit d'oxygène sur les performances électriques de la pile a été évaluée. Des mesures de performance de pile ont été enregistrées pour un débit constant de combustible de 10 ml min⁻¹, une charge sollicitant une densité de courant constante (i=28mA cm⁻²), à température ambiante. Les résultats des tests sont présentés sur la Figure 4.4.

Pour une variation du débit d'oxygène de 100 à 500 .mL.min⁻¹ la tension débitée par la pile augmente de 0,013 V tandis que pour une augmentation du débit d'oxygène de 100 .mL.min⁻¹à 200 .mL.min⁻¹, la variation de la tension est de 0,002V.



Figure 4.4. L'évolution des performances électrique de la pile en fonction du débit d'oxygène.

La dépendance des performances électriques de la pile en fonction du débit d'oxygène a été testée pour plusieurs types de membranes. Dans tous les cas les mêmes résultats ont été obtenus. En conclusion de cette étude, il apparaît que le débit d'oxygène n'influe pas fortement sur les performances électriques de la pile. Un débit d'oxygène de Qc=100 .mL.min⁻¹a été retenue pour les mesures ultérieures en piles.

Les travaux réalisés sur l'optimisation des conditions opératoires pour les tests en piles ont permis d'identifier les paramètres expérimentaux importants pour l'amélioration des performances de SAMFCs. Ces résultats ont ensuite conduit à mettre en place un protocole de mesures en pile (voir Tableau 4.3) qui va désormais permettre de mesurer et comparer en situation réelle les autres briques développées au cours du projet AMELI-0Pt.

	Anode	Cathode
Combustible /comburant	Glycérol 1M – NaOH 4M	O_2
Débit (ml. min-1)	10	100
Pression (bar)	P_{atm}	P_{atm}

Tableau 4.3. Conditions opératoires de travail optimales pour les piles SAMFC.

4.4.2.3 Influence de la température de fonctionnement sur les performances électriques des SAMFCs.

Afin d'optimiser les performances électriques des SAMFCs, il est essentiel d'étudier le comportement des membranes anioniques en fonction de la température de travail de la pile. Des études concrètes ont été réalisées sur deux types de membranes commerciales : Morgane ®-ADP de chez Solvay et Fumapem ® FAA de chez Fumatech. Les AMEs employées pour cette campagne de mesures sont équipées d'électrodes identiques de concentration surfacique 2mg.cm^{.2}Pt chargées à 40% en masse (ETEK) et 15% PTFE / C, pour chaque côté (anode et cathode).

Avant de les utiliser en pile, les membranes ont été activées chimiquement selon le protocole énoncé auparavant et les tests ont été effectués dans les conditions opératoires décrites dans le Tableau 4.3.

Les résultats obtenus lors des tests en pile sont présentés dans la Figure 4.5. Les deux membranes ont été soumises à des températures allant de 24°C à 80°C.



a) Fumapem ® FAA Fumatech;



Figure 4.5.Courbes de la densité de puissance délivré par une SAMFC à membrane : a) Fumapem ® FAA Fumatech ; b) Morgane ®-ADP Solvay.
Dans un premier temps, en comparant les deux membranes, il peut être observé que la membrane Fumapem ® FAA conduit à des performances électriques plus élevées (13,5 mW.cm⁻² à 60 ° C et 7,8 mW.cm⁻² à 28 ° C) que celles obtenues avec la membrane Morgane ®-ADP (6.4mW.cm⁻² à 60 ° C et 3.2 4mW.cm⁻² à 28 ° C). La membrane Morgane ®-ADP fait partie du même lot de membranes que celles utilisées lors des tests décrits auparavant, notamment les tests concernant l'influence de la composition du combustible. Dans des conditions opératoires identiques (combustible glycérol 1M – NaOH 4M), il a été observé que les performances de la membrane Fumatech décroissaient avec le temps, avec une diminution de la densité maximale de puissance délivrée en pile passant de 13.5 à 10.6mW.cm⁻² à 60°C et de 7.8 à 3.2 mW.cm⁻² à température ambiante. De plus, la stabilité en température est faible, les performances décroissant de 13.5 mW.cm⁻² à 60°C à En revanche, à températures élevées, la membrane Morgane ®-ADP utilisée pour les tests en température démontre une plus grande stabilité avec une amélioration de la densité de puissance maximale (7,8 mW.cm⁻² à 70 ° C).

En conclusion, l'augmentation de la température de travail pour les piles SAMFCs, aux alentours de 70-80°C, permet une augmentation significative des performances électriques de la pile. L'effet semble être lié à l'amélioration de la cinétique de la réaction au niveau des électrodes.

4.5 Test en pile des catalyseurs pour les SAMFCs

Les réactions mises en jeu au sein d'une cellule SAMFC utilisant un combustible de type Glycerol-OH se produisent avec des cinétiques plus élevées qu'en milieu acide. Ainsi, la possibilité de diminuer la charge en Pt ou même d'utiliser des catalyseurs sans platine peut être envisagée.

Il est connu depuis longtemps que des catalyseurs tels que des composés à base d'argent [22 - 23], de fer ou de cobalt [10,24-25] ou des oxydes de nickel [26-27] peuvent être utilisés à la cathode pour activer la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin. Des études plus récentes ont montré que certains composants à base de Pt et de Pd présentent une activité catalytique forte vis-à-vis de la réaction d'électro-oxydation des alcools ou des polyols dans des milieux alcalins [28-31]. De plus, il est apparu qu'au niveau de la dégradation des catalyseurs, des matériaux bimétalliques à base de palladium sont plus stables que les catalyseurs purs de Pd/C [32-35].

En conséquence et relativement au projet AMELI-0Pt, le LACCO a proposé le développement des nouveaux catalyseurs anodiques contenant peu ou pas de platine pour les anodes de piles de type SAMFCs qui consomment un combustible à base de glycérol. En particulier, des catalyseurs monométalliques de Pt et Pd, et bimétalliques PtPd, PtBi et PdBi ont montré des résultats encourageants pour l'oxydation anodique d'éthylène glycol

[12,36]. Des catalyseurs de Pt/C, Pd/C, Pd_{1-x}Pt_x/C, Pd_{1-x}Bi_x/C et Pt_{1-x}Bi_x/C (rapport atomique) ont alors été synthétisés par la méthode de microémulsion « water in oil » et caractérisés.

Les analyses par ATG ont permis de vérifier que le taux de charge en métal (Me/(Me+C) était conforme au 40 wt% nominal pour tous les catalyseurs. Ensuite, des expériences électrochimiques couplées à la spectroscopie infrarouge *in situ* ont montré que la distribution des produits de l'électro-oxydation du glycérol dépendait du catalyseur employé et du potentiel d'électrode. Il a été mis en évidence que la fabrication d'électro-catalyseurs pluri-métalliques de composition particulière pouvait aussi conduire à la production de produits chimiques à forte valeur ajoutée.

Toutefois, les études électrochimiques sur les catalyseurs potentiels pour les piles de type SAMFC doivent être complémentés par des tests en piles. Ce paragraphe se concentre donc sur les performances obtenues en pile par ces nouveaux catalyseurs anodiques.

Les AMEs utilisés pour les mesures en pile ont été fabriqués avec des catalyseurs cathodiques à base de Pt /C 40% wt (2mg.cm⁻²) et des membranes commerciales Fumapem ® FAA Fumatech. Les catalyseurs anodiques ont été utilisés à raison de 2mg.cm⁻² et ont été comparés a une référence de Pt /C 40% wt (2mg.cm⁻²). Les spécifications techniques des électrodes utilisées pour cette campagne de mesures sont résumées dans le Tableau 4.4.

Cat	hode	Anode		
Catalyseur	PTFE/C	Catalyseur	PTFE/C	
(2 mg.cm ⁻²) 40% wt		(2 mg.cm ⁻²) 40% wt		
Pt	$15~\%~{\rm wt}$	Pt (référence)	$15~\%~{\rm wt}$	
Pt	15~% wt	$Pt_{90}Bi_{10}$	$15~\%~{\rm wt}$	
Pt	$15 \% \mathrm{wt}$	Pd	15~% wt	
Pt	15~% wt	$Pd_{90}Bi_{10}$	$15~\%~{\rm wt}$	
Pt	$15~\%~{\rm wt}$	$Pd_{50}Pt_{50}$	$15~\%~{\rm wt}$	

Tableau 4.4. Type des catalyseurs utilisé pour les tests en pile SAMFC

Les mesures ont été réalisés sur une mono cellule de surface active 5cm² alimentée en oxygène et en combustible de glycérol 1M –NaOH 4M. La pile travaille sous les conditions opératoires exposées auparavant dans le Tableau 4.3.

La Figure 4.6 4-6 présente les résultats obtenus lors des mesures en pile, effectués pour deux niveaux de température de la pile : 22°C et 60°C, respectivement.

Les résultats montrent que les performances maximales ont été obtenues avec l'AME utilisant à l'anode un catalyseur de Pt₉₀Bi₁₀/C. Les valeurs maximales de la densité de puissance délivrée en utilisant ce catalyseur à l'anode sont d'environ 10 mW.cm⁻² à 26°C et 25mW.cm⁻² à 60 ° C, ce qui repensent à peu près deux fois la performance obtenue par la référence en Pt/C 40% wt. Il est intéressant de noter qu'à 60°C le catalyseur sans platine de formulation Pd₉₀Bi₁₀ permet obtenir des performances identiques que celles obtenues avec un catalyseur de Pt/C (environ 14 mW.cm⁻²). L'importance de l'addition du Bi au Pt et au Pd pour l'amélioration de la cinétique d'oxydation du glycérol est ici clairement établi ; les activités du platine te du palladium sont significativement augmentées. De plus, ces travaux démontrent que des catalyseurs alternatifs sans platine peuvent être utilisés pour l'oxydation d'alcools à l'anode des SAMFC, notamment, dans notre cas, le Pd. Il est important de noter que le palladium est un métal actuellement 4 fois moins cher que le platine et dix fois plus abondant sur la planète.



b)

Figure 4.6. Coubes de densité de puissance relevé lors des tests en pile SAMFC utilisant différents catalyseurs anodiques. Température de travail de la pile: a) 22°C ; b) 60°C.

Les performances électriques obtenues en pile de type SAMFC utilisant une AME avec une anode en Pd / C (40% wt) pur, conduit à des densités de puissances assez faible d'environ 6 mW.cm⁻² à 26 ° C et 10 mW cm⁻² à 60 ° C, respectivement. Cependant, le catalyseur bimétallique Pt₅₀Pd₅₀ /C permet d'obtenir à à 26°C des performances en pile équivalente à celles obtenues avec des catalyseurs Pt/C (8-9 mW.cm⁻²). Les performances délivré à 60°C par le catalyseur bimétallique Pt₅₀Pd₅₀ /C sont même supérieures (environ 19 mW cm⁻²) à celles obtenues avec le catalyseur de référence Pt/ C (14 mW cm⁻²). Le remplacement de la moitié des atomes de platine par des atomes de palladium n'entraîne pas une diminution de l'activité catalytique, mais au contraire, elle conduit à l'amélioration des performances électriques des piles. Un tel effet de synergique entre le platine et le palladium a déjà été observé au LACCO dans le cas de l'électro-oxydation de l'éthylène glycol [36]. Il a été expliqué par une réduction de l'empoisonnement des sites catalytiques de platine, dilués la présence des atomes de palladium.

Les nouveaux catalyseurs développés par le LACCO ont permis, au travers du développement de composés bimétalliques (Pt₉₀Bi₁₀/C, Pd₉₀Bi₁₀ et Pt₅₀Pd₅₀ /C), de démontrer la possibilité réelle de diminution de la quantité de la platine utilisé pour les électrodes anodiques des SAMFC. De plus l'addition de Bi permet le développement des catalyseurs 0-Pt avec des performances équivalentes à ceux en Pt pure (Pt/C 40%wt).

4.6 Mesures des performances des membranes anioniques pour les SAMFCs

Un des problèmes de l'utilisation d'un électrolyte solide alcalin réside dans sa faible conductivité comparé à un électrolyte solide acide comme le Nafion®. Par exemple, la membrane commerciale qui est utilisée pour effectuer les tests en pile de type SAMFC est une membrane Morgane-ADP® Solvay qui possède une résistance spécifique d'environ 0,5 Ω .cm² et une rétention trop faible du combustible (à l'anode) et à l'eau (à la cathode). Pour pallier ces limitations, l'IEM propose le développement par voie plasma de nouvelles membranes candidates à la technologie SAMFC.

Dès les années 1950, le procédé de dépôt par pulvérisation plasma a été développé pour la microélectronique, représentant une technologie propre et très flexible. Un des principaux avantages de cette technologie est la facilité de dépôt des couches minces ou de la modification des propriétés de surface des matériaux Depuis les années 1980, les procédés plasma commencent à être utilisés avec succès dans de nombreux domaines de la chimie des matériaux, y compris dans le domaine des membranes [37-44].

Les processus plasma (polymérisation plasma), permettent ainsi de déposer à température ambiante des couches minces uniformes, denses et amorphes, fortement réticulées et parfaitement adhérentes sur tout substrat, dont les propriétés structurales et de transport peuvent être largement modulées par la variation des paramètres du procédé (le gaz utilisé, la pression du gaz, la puissance électrique, le temps).

Dans notre étude, deux types de traitements plasma ont été utilisés pour l'amélioration des propriétés de la membrane commerciale Morgane ADP® de chez Solvay : simple traitement plasma d'argon et traitement plasma en présence de triallylamine (TAA).

Le premier type de traitement, correspondant au traitement de la membrane par un plasma d'argon, a été utilisé afin de modifier les propriétés de la surface de la membrane. Dans ce cas deux types de traitement des membranes ont été effectuées : membranes traitées plasma sur une seule face et membranes traitées plasma sur les deux faces.

Pour les membranes traitées sur une seule face, deux valeurs de puissance électrique du générateur plasma ont été appliquées : 2W et 80W pendant un temps de 10 minutes ; la face traitée étant utilisée de côté anode de l'AME.

Pour les membranes traitées sur les deux côtés, la durée du traitement reste également de 10 minutes et trois valeurs de la puissance électrique du générateur plasma ont été testées : 2W, 40W et 80W.

Pour le deuxième type de traitement, en présence de triallylamine, une seule valeur de la puissance électrique du générateur plasma a été appliquée (40W). Le plasma à été crée à l'aide d'une décharge continue avec un rapport cyclique de 10%, pendant 20 minutes à une pression de 0,03 mbar.

A partir d'un monomère contenant des groupements triéthylamine ou triallylamine, les membranes sont synthétisées par polymérisation plasma de la vapeur de ce monomère dans une décharge électrique sous basse pression pour former un film fin contenant partiellement des fonctions "amine". La faisabilité de ce type de synthèse et les performances prometteuses de ces membranes innovantes ont déjà été montrées par l'IEM qui s'intéresse à ce sujet depuis trois ans [43-44].

Indépendamment des caractéristiques intrinsèques de la membrane (notamment son fort taux de réticulation favorable à une bonne rétention des liquides et gaz), un des gros avantages de la polymérisation plasma est de pouvoir faire croître cette membrane directement sur l'électrode avec une bonne adhérence, permettant ainsi l'obtention d'une interface de meilleure qualité. Un autre avantage de la polymérisation plasma est de constituer une méthode de synthèse peu coûteuse et propre, n'utilisant aucun solvant et ne rejetant aucun effluent toxique.

Il s'agit dans ce paragraphe de progresser dans la caractérisation de ces membranes par des tests en piles. Les spécifications techniques des membranes sont présentées dans le Tableau 4.5.

N⁰.	Membrane	Propriétés				
	-	Trématent	P (W)	t (min)	Face	
1	Solvay	Sans traitement	-	-	-	
2	Solvay	Plasma Ar	80W	10	А	
3	Solvay	Plasma Ar	2W	10	А	
4	Solvay	Plasma Ar	2W	10	A+C	
5	Solvay	Plasma Ar	80W	10	A+C	
6	Solvay	Plasma Ar	40W	10	A+C	
7	Solvay	Plasma Ar +TAA	40W (10%)	20	A+C	

Tableau 4.5. Membranes testés lors des mesures en pile de type SAMFC

Les tests ont été effectués dans une mono-cellule de 5 cm2 alimentée en oxygène et glycérol 1M – NaOH 4M. Les électrodes utilisées pour la fabrication des AMEs sont toutes identiques et sont fabriqués à partir de la DL en tissu de carbone supportant la couche hydrophobe PTFE + C et une couche active à 2 mg.cm⁻²Pt 40% wt (ETEK) et 15% PTFE / C, pour chaque électrode.

Avant utilisation, toutes les membranes ont été immergées dans une solution de NaOH 1M pendant 24 heures pour leur activation, puis rincées et hydratées pendant 1h dans de l'eau ultra pure. Les conditions opératoires des tests en pile sont celles décrites auparavant dans le Tableau 4.3.

Les tests en pile ciblent la mesure des performances électriques débités par la pile à température ambiante et aux alentours de 80°C. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes.





Figure 4.7 . Performances électriques obtenues à $T = 80^{\circ}$ C dans une pile SAMFC pour différentes membranes: a) courbes de la densité de puissance ; b) courbes de polarisation.

La Figure 4.7 montre que les meilleures performances électriques débitées par les SAMFCs ont été obtenues avec les membranes traitées plasma. Le maximum de densité de puissance électrique (22,6 mW.cm⁻² à 80°C) a été atteint lorsque la membrane soumise à un traitement plasma d'argon, des deux côtés, à 2W pendant 10 minutes a été utilisée. Cela représente, par rapport au même type de membrane Morgane-ADP® non traitée, une augmentation de la densité de puissance maximale par un facteur de trois.

En ce qui concerne les paramètres opératoires utilisés lors du traitement plasma, il apparait que pour les membranes traitées sur les deux faces, les meilleurs résultats ont été obtenus pour une valeur minimale de la puissance électrique du générateur plasma, i.e. 2W. A première vue, l'augmentation de la puissance électrique du générateur plasma conduit à l'affaiblissement du transport de matière. L'évolution de la densité de courant limite, par exemple de 66mA.cm⁻² pour 2W à 46 mA.cm⁻² pour 80W, confirment cette hypothèse.

Pour la même valeur de puissance de traitement, de 2W, il peut être noté que la membrane traitée sur les deux faces conduit à de meilleures performances que celle traitée sur une seule face.

Cependant, à 80W, entre les membranes traitées sur une face et les membranes traitées sur deux faces, aucune différence significative n'a été détectée concernant la densité maximale de puissance délivrée par la pile. On note ici la possibilité de disposer de conductivités ioniques plus élevées mais avec un transport de matière réduit.

Pour le traitement plasma en présence de triallylamine (TAA), une seule valeur de la puissance électrique du générateur plasma, 40W pendant 20 minutes, a été utilisée. Par rapport à la membrane traitée à l'argon pure à 40W pendant 10 minutes, l'ajout de la vapeur de triallylamine conduit à l'augmentation des performances électriques. En particulier, la membrane traitée plasma à l'argon + TAA offre une densité de puissance maximale

d'environ 21 mW.cm⁻², contre 18mW.cm⁻² pour celle traitée en l'absence de TAA. On observe d'ailleurs une amélioration particulière de la conductivité ionique.

Tous les AMEs utilisés lors de cette étude ont été assemblés à température ambiante par simple compression dans la pile à combustible. Il apparait que pour les membranes traitées plasma, le fait d'être préchauffées à des températures d'environ 70°C-80°C peut conduire à l'amélioration de leurs propriétés. La Figure 4.8 4-8 présenté un exemple appuyant ce fait.



Figure 4.8. Performances électriques obtenues à T = Tamb pour une pile SAMFC à membrane traité plasma (Ar, 40W, 10minutes):
a) courbes de la densité de puissance ; b) courbes de polarisation.

Sans préchauffage initial, la membrane traité plasma (Ar, 40W, 10 minutes) délivre à température ambiante une densité maximale de puissance de 5,2 mW.cm⁻² (ligne noire). Puis, la densité de puissance maximale mesurée à la température ambiante augmente autour de 6mW.cm⁻² pour un préchauffage initial à 70 ° C (ligne rouge) et atteint 8 mW.cm⁻² pour un préchauffage initial à 80 ° C (ligne rouge pointillée)(voir Figure 4.8). Des études approfondies sur les performances et la qualité des membranes plasma, peuvent ainsi conduire à une plus forte augmentation des performances électriques des piles de type SAMFC.

4.7 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre réside dans sa contribution par des test en piles au développement et à la compréhension du fonctionnement des piles de type SAMFC à combustible glycérol qui représentent une bonne alternative comme source d'énergie électrique pour des dispositifs nécessitant de petite puissance, notamment l'électronique portable.

Des travaux sur l'optimisation des conditions opératoires pour les tests en piles ont permis d'identifier les paramètres importants pour l'optimisation de performances de piles SAMFC. Ces résultats ont conduit à mettre en place un protocole de test en pile qui a permis, plus avant, de tester et de comparer en situation réelle des catalyseurs et des électrodes sans platine fabriqués au LACCO et des membranes préparée par voie plasma à l'IEM.

L'utilisation des catalyseurs sans/ou avec peu de platine a dévoilé des résultats encourageants avec même une augmentation des performances électriques par rapport aux catalyseurs en platine pur (Pt/C). De plus, la possibilité de valoriser les sous-produits de réaction confère une deuxième dimension à cette technologie : la cogénération de produits chimiques à valeur ajoutée et d'énergie électrique.

Les techniques de traitement plasma utilisé par l'IEM présentent également des résultats encourageants concernant le développement des nouvelles membranes innovantes, avec la possibilité de tripler encore les performances électrique des piles.

A l'évidence, cette nouvelle technologie de pile à combustible présente certains avantages par rapport à d'autres technologies concurrentes, nommément les PEMFC et DMFC. La possibilité de valoriser le glycérol comme combustible font des piles SAMFC une technologie non polluante et peu chère à double dimension : générateur électrique pour des petites puissances et générateur chimique de produits industriels à valeur ajoutée.

4.8 Bibliographie

[1] G. Hoogers. Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press (Ed.). 2002.

[2] Ströbel R, Oszcipok M, Fasil M, Rohland B, Jörissen L & Garche J. The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design. Journal of Power Sources (2002) 105: pp. 208-215.

[3] Takeichi N, Senoh H, Yokota T, Tsuruta H, Hamada K, Takeshita HT, Tanaka H, Kiyobayashi T, Takano T & Kuriyama N. "Hybrid hydrogen storage vessel", a novel highpressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. International Journal of Hydrogen Energy (2003) 28: pp. 1121-1129.

[4] Gosselink JW. Pathways to a more sustainable production of energy: sustainable hydrogen--a research objective for Shell. International Journal of Hydrogen Energy (2002) 27: pp. 1125-1129.

[5] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau. . Appl. Catal. B : environmental (2010).

[6] Vigier F, Coutanceau C, Perrard A, Belgsir E & Lamy C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. Journal of Applied Electrochemistry (2004) 34: pp. 439-446.

[7] LAMY C & LEGER J. Les piles à combustible : application au véhicule électrique. J. Phys. IV France (1994) 04: p. C1-253-C1-281.

[8] Yang C. Preparation and characterization of electrochemical properties of air cathode electrode. International Journal of Hydrogen Energy (2004) 29: pp. 135-143.

[9] Wang, Yang Li, Li Hu, Ling Zhuang, J. Lu, B. Xu. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. Electrochemistry Communications (2003) 5: pp. 662-666.

[10] Jamard R, Salomon J, Martinent-Beaumont A & Coutanceau C. Life time test in direct borohydride fuel cell system. Journal of Power Sources (2009) 193: pp. 779-787.

[11] Demarconnay L, Coutanceau C & Léger J. Study of the oxygen electroreduction at nanostructured PtBi catalysts in alkaline medium. Electrochimica Acta (2008) 53: pp. 3232-3241. [12] L. Demarconnay, S. Brimaud, C. Coutanceau, J-M Léger. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. Journal of Electroanalytical Chemistry (2007) 601: pp. 169-180.

[13] Dasari MA, Kiatsimkul P, Sutterlin WR & Suppes GJ. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Applied Catalysis A. General (2005) 281: pp. 225-231.

[14] Clacens J-, Pouilloux Y & Barrault J. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. Applied Catalysis A: General (2002) 227: pp. 181-190.

[15] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner. Green Chem. (2008) 10 : p. 13.

[16] Gallezot P. Selective oxidation with air on metal catalysts. Catalysis Today (1997) 37: pp. 405-418.

[17] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau. . Electrochim. Acta submitted.

[18] Bograchev D, Gueguen M, Grandidier J & Martemianov S. Stress and plastic deformation of MEA in running fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy (2008) 33: pp. 5703-5717.

[19] Bograchev D, Gueguen M, Grandidier J & Martemianov S. Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells: Stresses generated during cell assembly. Journal of Power Sources (2008) 180: pp. 393-401.

[20] Kadjo J, Garnier J, Maye J, Relot F & Martemianov S. Performance and instabilities of proton exchange membrane fuel cells. Russian Journal of Electrochemistry (2006) 42: pp. 467-475.

[21] Kadjo A, Brault P, Caillard A, Coutanceau C, Garnier J & Martemianov S. Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation. Journal of Power Sources (2007) 172: pp. 613-622.

[22] Demarconnay L, Coutanceau C & Léger J-. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts--effect of the presence of methanol. Electrochimica Acta (2004) 49: pp. 4513-4521.

[23] K. Strasser, in: W. Vielstisch, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications. Wiley (Ed.)., 2003.

[24] Gojkovic SL, Gupta S. Savinell RF. Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin chloride supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction:: Part III. Detection of hydrogen-peroxide during oxygen reduction. Electrochimica Acta (1999) 45: pp. 889-897.

[25] Gojkovic SL, Gupta S. Savinell RF. J. Electroanal. Chem. (1999) 462 : p. 63.

[26] Mao,D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu,N. Koshiba, T. Ohsaka. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. Electrochimica Acta (2003) 48: pp. 1015-1021.

[27] Klápste B, Vondrák J & Velická J. MnOx/C composites as electrode materials II. Reduction of oxygen on bifunctional catalysts based on manganese oxides. Electrochimica Acta (2002) 47: pp. 2365-2369.

[28] V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P, Serp MZ, Serp P & Zhiani M. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anionexchange membrane, Journal of Power Sources (2009) 190: pp. 241-251.

[29] Shen PK , Xu C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. Electrochemistry Communications (2006) 8: pp. 184-188.

[30] Pattabiraman R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. Applied Catalysis A: General (1997) 153: pp. 9-20.

[31] Dalbay N, Kadirgan F. The properties of palladium electrodes for electrooxidation of ethylene glycol. Journal of Electroanalytical Chemistry (1990) 296: pp. 559-569.

[32] Tarasevich M, Bogdanovskaya V, Kuznetsova L, Modestov A, Efremov B, Chalykh A, Chirkov Y, Kapustina N & Ehrenburg M. Development of platinum-free catalyst and catalyst with low platinum content for cathodic oxygen reduction in acidic electrolytes. Journal of Applied Electrochemistry (2007-12-01) 37: pp. 1503-1513.

[33] Tarasevich M, Zhutaeva G, Bogdanovskaya V, Radina M, Ehrenburg M & Chalykh A. Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system. Electrochimica Acta (2007) 52: pp. 5108-5118.

[34] Tarasevich M, Chalykh A, Bogdanovskaya V, Kuznetsova L, Kapustina N, Efremov B, Ehrenburg M & Reznikova L. Kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction at CoPd system synthesized on XC72. Electrochimica Acta (2006) 51: pp. 4455-4462.

[35] Grigoriev S, Lyutikova E, Martemianov S & Fateev V. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy (2007) 32: pp. 4438-4442.

[36] Coutanceau C, Demarconnay L, Lamy C & Léger J. Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC). Journal of Power Sources (2006) 156: pp. 14-19.

[37] Wu Y, Wu C, Xu T, Lin X & Fu Y. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of heat treatment. Journal of Membrane Science (2009) 338: pp. 51-60.

[38] Wang Y, Wang X & Li CM. Electrocatalysis of Pd-Co supported on carbon black or ballmilled carbon nanotubes towards methanol oxidation in alkaline media. Applied Catalysis B: Environmental (2010) 99: pp. 229-234.

[39] Thery J, Martin S, Faucheux V, Le Van Jodin L, Truffier-Boutry D, Martinent A & Laurent J. Fluorinated carboxylic membranes deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition for fuel cell applications. Journal of Power Sources (2010) 195: pp. 5573-5580.

[40] Ramdutt D, Charles C, Hudspeth J, Ladewig B, Gengenbach T, Boswell R, Dicks A & Brault P. Low energy plasma treatment of Nafion® membranes for PEM fuel cells. Journal of Power Sources (2007) 165: pp. 41-48.

[41] Lixon Buquet C, Fatyeyeva K, Poncin-Epaillard F, Schaetzel P, Dargent E, Langevin D, Nguyen QT & Marais S. New hybrid membranes for fuel cells: Plasma treated laponite based sulfonated polysulfone. Journal of Membrane Science (2010) 351: pp. 1-10.

[42] Bae B, Ha HY & Kim D. Nafion®-graft-polystyrene sulfonic acid membranes for direct methanol fuel cells. Journal of Membrane Science (2006) 276: pp. 51-58.

[43] M. Schieda, S. Roualdès, J. Durand, A. Martinent, D. Marsacq. Plasma-polymerized thin films as new membranes for miniature solid alkaline fuel cells. Desalination (2006) 199 : p. 286.

[44] Roualdes S, Topala I, Mahdjoub H, Rouessac V, Sistat P & Durand J. Sulfonated polystyrene-type plasma-polymerized membranes for miniature direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources (2006) 158: pp. 1270-1281.

Chapitre 5

Instrumentation spécifique pour la mesure de température des cœurs des piles

Ces dernières années, des progrès importants ont déjà posé leurs empreintes sur les performances et la durabilité des piles PEMFC. Mais, pour un développement en masse et un bon contrôle, il reste toutefois encore un défi à surmonter, notamment la bonne compréhension de la 'thermique' des pile. La gestion thermique et la gestion de l'eau dans les PEMFCs, sont des paramètres essentiels car ils ont un impact important sur l'activité du catalyseur, la déshydratation de la membrane et le transfert de matière. Plusieurs études ont été menées dans ce sens. Il s'agit d'une part des études portant sur la mesure du degré d'humidification de la membranes [1-3] et d'autre part sur la mesure de la température à différents emplacements au sein des PEMFC. Ce chapitre est dédié au développement d'une instrumentation spécifique des PEMFC pour la prise des mesures de température dans le cœur de l'AME. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet « CHAMEAU » du programme PAN-H de l'ANR.

5.1 Etat de l'art

Principalement, les techniques utilisées pour la mesure de température dans les piles à combustible sont divisées en deux catégories : des mesures intrusives qui consistent dans l'introduction de capteurs de température dans différents endroits de la pile, et des mesures non-intrusives basées sur la thermographie infrarouge.

Concernant les mesures intrusives de température on cite ici plusieurs auteurs qui on travaillé avec différents types des capteurs spécifiques à la mesure de température dans plusieurs parties d'une PEMFC. Vie et Kjelstrup [4] ont placé des micro-thermocouples d'environ 100µm de diamètre à différents endroits de la pile : entre la membrane et les électrodes et dans les canaux. Mench et al.[5] ont introduit des thermocouples de 50µm au niveau de la membrane. Leur méthode ne permet pourtant pas un placement précis des thermocouples. He et al. [6] ont mesuré la température de la membrane d'une pile en fonctionnement à l'aide d'un film thermosensible. Le capteur est entouré de Parylène pour ne pas être détruit par les gonflements de la membrane puis pris en sandwich entre deux couches de Nafion® de 102µm. Des nouvelles technologies font ensuite leurs apparitions, toujours intrusives mais basée par la technologie de la microélectronique. Lee et al. [1; 7-10] commence ainsi le développent d'une nouvelle génération des micro capteurs embarqué basée sur la technologie de MEMS. Ils servent à la fois à la mesure de température et la mesure d'humidité. Ils peuvent être positionnés par pressage à chaud, directement dans l'AME. Néanmoins, malgré leurs tailles relativement petites (180µm×180µm) il est possible que le support en film de parylene puisse réduire la surface active et diminuer les performances de la pile.

Le plus grand problème rencontré lors de l'instrumentation des cœurs des piles, notamment par des thermocouples, des films minces ou des MEMS réside toujours dans une bonne isolation chimique et électrique des capteurs. D'autres auteurs ont travaillé sur la simulation des champs de température à partir des mesurés sur les plaques bipolaires [11-14]. Thymothy [15] et David [16] ont mis ensuite à l'épreuve certains capteurs de température en fibre optiques. Le problème principal de ces types de mesures reste l'intrusion' de capteurs qui peut perturber le fonctionnement de la pile et impliquer des contraintes différentes.

Les mesures par thermographie infrarouge sont intéressantes car non intrusives. Shimoi et al. [17] ont réalisé une cellule avec une fenêtre optique transparente aux infrarouges. Ils ont établi des champs de température de la membrane (assimilée à celle de la GDL) pour plusieurs conditions de fonctionnement (densité de courant et humidification de l'hydrogène). Hakenjos et al. [18] ou Wang et al. [19] ont également mis au point une cellule spéciale, transparente aux infrarouges, pour faire des mesures de thermographie. Le problème de cette technique réside dans la nécessité des cellules adaptées qui peuvent modifier le comportement des piles, voir Gondrand [20].

5.2 Instrumentations de piles par des micro-capteurs

La gestion de la chaleur et de l'eau dans les AMEs représentent un des points majeurs pour le développement des PEMFC. La température et les conditions d'humidité sont primordiales pour les performances de la pile. Un des points clés pour la compréhension et pour la maîtrise des transferts thermiques dans le cœur des piles concerne l'instrumentation des AMEs, notamment de la zone active (interface membrane/couche catalytique) par des capteurs de température. Cela coïncide avec l'objectif principal de l'instrumentation qu'on cherche à développer.

L'idée concerne le développement d'une maquette instrumentale contenant des micro-capteurs de température insérés dans une pile à combustible au niveau de la membrane. La maquette a pour but de mettre en évidence le gradient de température entre différentes régions de la pile. L'instrumentation de pile en vue de mesurer les gradients de température consiste à introduire des différents capteurs de température dans les différents composants de la pile. La pile utilisée dans notre laboratoire est une pile commerciale type mono-cellule (Figure 5.1) qui est composé de :

- deux plaques en aluminium, qui ont comme objectif le maintien et le chauffage la pile ;
- deux plaques collectrices de courant ;
- deux plaques bipolaires simple serpentin en graphite ;
- deux joints d'étanchéité ;
- une AME à 5 (ou 3) couches.



Figure 5.1. Composant d'une pile monocellule de type PEMFC.

L'instrumentation des plaques de maintien

Les plaques de maintien de la monocellule sont fabriquées en aluminium et servent à la fixation mécanique et au chauffage de la pile. La fixation mécanique est assurée par huit boulons et écrous et le chauffage est réalisé avec deux cartouches chauffantes cylindriques insérés dans les deux plaques de maintien. La température de consigne est mesurée et contrôlée à l'aide d'une sonde en platine commercial inséré dans l'une des deux plaques de maintien en touchant un des deux cartouches chauffantes. La valeur de la température mesurée est affichée en permanence sur le panneau latéral du banc de test. Pour la mesure de la température, deux thermocouples supplémentaires sont insérés dans les plaques de maintien en touchant chacun une cartouche chauffante.

L'instrumentation des plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont des plaques simples serpentines fabriquées en graphite. Le courant électrique est récupéré dans le circuit externe à l'aide des plaques collectrices de courant qui viennent s'interposer entres les plaques de maintien et les plaques bipolaires. Pour assurer une bonne conductivité électrique les plaques collectrices de courant sont recouvertes d'une fine couche en or. Pour isoler électriquement l'extérieur de la pile, entre les plaques de maintien et les plaques collectrices de courant il est interposé une couche isolante, collée directement sur les plaques collectrices de courant. Pour mesurer la température au niveau des plaques bipolaires des thermocouples sont prévus pour les insérés dans ceux-ci. Les thermocouples utilisé pour la mesure de température des plaques de maintien et des plaques mono-polaires sont des thermocouples de type K (Chromel – Alumel) de diamètre d=50µm fabriqué dans notre laboratoire.

L'instrumentation de l'AME

L'assemblage membrane électrodes est un assemblage commercial Fuel Cell Store cinq couches avec la couche active déposé directement sur la membrane de Nafion et un tissu de carbone imprégné du PTFE comme GDM. La mesure de température dans l'AME est réalisée avec des micro-capteurs thermo-résistifs développé au sein de notre laboratoire, l'institut P'. Les capteurs thermo-résistifs sont insérés entre la couche active et la membrane.

5.3 Les capteurs thermo-résistifs

Un capteur thermo – résistif est un capteur qui fonctionne sur le principe de variation de la résistance électrique avec la température. La résistance électrique d'un fil conducteur varie en fonction de la température selon l'équation :

$$R = R_0 \cdot \left(1 + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot \Delta T^2 + \dots\right)$$
(5-1)

Le phénomène n'est pas forcément linéaire, mais pour certain matériaux et sur une certaine plage restreinte de température on peut faire l'approximation suivante :

$$R = R_0 [1 + \alpha (T - T_0)]$$
(5-2)

avec :

- R (Ω), R₀ (Ω), la résistance électrique mesuré à la température T(°C) et T₀(°C) respectivement;
- α (°C·1), coefficient de température du métal utilisé; il caractérise la sensibilité du capteur.

La mesure de température à travers un capteur thermo-résistif se fait en mesurant la résistance électrique de celui – ci. Pour mesurer la résistance électrique on applique un courant faible et on mesure la tension électrique développée aux bornes du fils.

La configuration de l'installation électrique.

Différents modes de récupération de signaux électriques sont possibles pour les capteurs thermo résistifs. Nous avons utilisé la connexion à 4 fils qui permet l'amélioration de la mesure. Cette méthode est préférable dans le cas ou la distance entre le capteur et l'appareil de mesure est grande. Avec ce moyen, on utilise deux fils connecteurs pour assurer le passage d'un courant électrique dans le fil sensible, et deux autres fils connecteurs pour la mesure de tension aux bornes du fil sensible. Le schéma électrique équivalent du capteur et du système de mesure est représenté dans la Figure 5.2. La température moyennée le long du fil est déterminée à partir de la mesure de la résistance électrique, compte tenu de l'étalonnage préalable du fil.



Figure 5.2. Le schéma électrique équivalent du système de mesure

La résistance électrique a été calculée à partir de la différence de potentiel électrique mesurée aux bornes du capteur dans lequel on impose un courant constant faible de 1mA afin de ne pas provoquer un phénomène d'auto-échauffement. Pour les mesures on utilise un générateur de courant constant Keithley K2400 et un nanovoltmètre Keithley K2182. Ces appareils sont pilotés par un ordinateur et permettent de suivre l'évolution de la résistance électrique du fil en temps réel.

5.3.1 Le choix des matériaux

Le plus contraignant désavantage de l'utilisation d'un capteur thermo-résistif, pour la mesure locale de la température de la couche active, c'est que la mesure de température n'est qu'une mesure « moyennée » sur la longueur du fil. On peut néanmoins assurer, par cette méthode, une résolution spatiale de l'ordre de 1 à 2mm, à l'aide d'un fil fin qui pourra être amené à un diamètre voulu par polissage électrochimique. Par contre, on peut noter parmi les principaux avantages, une plus grande insensibilité du capteur aux perturbations par rapport au thermocouple. De plus, ces capteurs sont plus robustes, tout ce qu'est l'élément très important à cause des contraintes mécaniques qui apparaisse dans une pile en fonctionnement. Ces capteurs peuvent être plus facilement intégrés dans l'AME à l'étape de leur fabrication. Pour éviter des problèmes liés à la nécessité de l'isolation électrique nous avons porté le choix sur des capteurs résistifs à base de fils de tantale. Le tantale est un métal ductile, réfractaire, très résistant à la corrosion par les acides et un bon conducteur de chaleur et d'électricité. A une température inférieure à 150°C, le tantale est à peu près insensible aux attaques chimiques par les acides. L'atout principal des capteurs en Ta réside dans le fait que l'isolation électrique est facilement réalisable avec une très fine couche d'oxyde de tantale (Ta₂O₅). L'oxyde de Ta peut être réalisé autant en utilisant des équipements actuellement employé sur les lignes de la production de l'industrie microélectronique que par des moyens de laboratoire simples comme l'oxydation anodique [21-23]. Les capteurs résistifs en Ta ont déjà démontré leur performances pour des mesures dans des milieux très agressifs [24-25]. Un atout important des capteurs résistifs est la possibilité d'intégration dans les piles dites commerciales, en utilisant des savoir faires de l'industrie microélectronique (dépôt couches minces). Cependant, dans le cadre de cette thèse, ont été utilisés des capteurs thermo résistifs faits à la main dans notre laboratoire. La technologie développé de fabrication des capteurs thermorésistif, réclame dans l'avenir un certain perfectionnement au niveau de la soudure de fils sensibles sur les points de contacts de récupération des signaux électriques.

5.3.2 L'intégration du capteur dans l'AME

Les micro-capteurs thermo-résistif sont fabriqués à partir de fils minces en Ta de 25µm de diamètre recouverts d'une couche isolante d'oxyde de tantale. Ils ont des géométries filaires et servent à mesurer la température moyenne au niveau de la couche active au long d'un canal ou d'une dent. Les fils de Ta isolés électriquement sont intégrés dans l'AME pendent l'étape de fabrication. Il est possible de positionner les fils soit entre la membrane et le GDE soit entre la couche active directement déposé sur la membrane et le GDL. Grâce à ce dispositif nous avons la possibilité de contrôler la différence entre la température de la couche active de la température de consigne, qui est habituellement mesuré par des thermocouples insérés dans les plaques de maintien.

La conception d'intégration des capteurs de température dans l'AME est adaptée pour des monocellules standards et vise une possibilité de mesure de température au niveau de la couche active dans des stacks commerciaux.



Figure 5.3: Position du capteur au sein de l'assemblage

Les assemblages testés à l'institut P' (ex LET) sont des AMEs de surface 25cm² et 5cm². Ils ont été réalisés par la méthode de pressage à chaud ou par compression froide directement dans la pile. Deux types d'AMEs ont été ainsi utilisés : des AMEs cinq couches et trois couche respectivement. Les AMEs commerciales cinq couches ont été achetées chez Fuel Cell Store. Elles ont une couche active déposée directement sur la membrane et dans ce cas l'assemblage AME – capteurs se fait à froid directement en pile. La deuxième option concerne des AMEs trois couches fabriquées entièrement dans notre laboratoire l'Institut P', par le pressage à chaud avec des capteurs (fil Ta) intégrés.

La réalisation des piles instrumentées nécessite pour un positionnement précis des capteurs (fil Ta), un support avec des pistes en métaux ou alliages appropriés (technologies des circuits imprimés) à des intervalles bien définis de façon à permettre le placement et la soudure des fils. Pour cela il faut réaliser un masque de dépôt, par exemple un carré d'environ 100x100mm et d'épaisseur compatible avec la précision du dépôt à réaliser. Sur ce support on place des fentes de 0.1mm de large espacées selon le cahier des charges de mesures, aux endroits à définir pour le positionnement des fils, un exemple est donné sur la Figure 5.4. Les pistes en sortie doivent être continuées de façon à assurer correctement les connections électriques externes. Le masque peut être adapté aux dimensions de la GDL si cela facilite sa réalisation. De plus il faut placer les trous de centrage qui serviront de base de repère.



Figure 5.4: Dessin d'un masque pour le positionnement des fils dans l'AME.

L'emplacement de la plaque bipolaire est marqué en pointillés. Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser un support à piste métalliques intégré. Pour cette raison nous avons réalisé le système de positionnement des capteurs en feuille de Kapton de 0.125 mm d'épaisseur ou en tissus de verres téfloné, muni d'un trou carré au centre, de la dimension de la surface active de la pile (5 ou 25cm²).

Après un certain nombre de difficultés, nous avons pu réaliser un premier prototype du système de mesure qui a pu être intégré dans le cœur de pile, entre le GDE et la membrane. Afin de tester la possibilité d'extrapolation de la méthode de mesures sur des piles dites « commerciales », nous avons effectués des tests en piles avec la mono cellule de 25 cm². De plus, pour cette campagne de mesures les fils de tantale ont été insérés par pressage à chaud dans l'AME entre la membrane et la couche active (côté anodique). Evidemment, ce montage est plus délicat par rapport à ceux effectués par pressage à froid. Cependant, il ouvre la possibilité d'instrumentation des AME dites « commerciales » par des capteurs permettant de mesurer la température de la couche active.

Les fils sont positionnés dans le sens des canaux aux emplacements précédemment définis et soudés à leurs deux extrémités sur des broches collées sur le support Kapton (fils de tantale de 0.3mm de diamètre).



Figure 5.5 : Plaque de kapton équipée de deux fils de tantale de 25 μm

Les mesures de température effectués lors de tests en piles justifient que les capteurs fabriqués par la technologie « pressage à chaud » répondent correctement aux sollicitations thermiques. A titre d'exemple, la Figure 5.6 affiche la réponse d'un capteur obtenu lors des tests en polarisation.



Figure 5.6. Réponse d'un capteur thermo résistif ⁷ inséré dans la couche active d'une PEMFC, pendant le relevé des deux courbes de courant/tension successives.

Le relevé des courbes courant/tension a été effectué pour une variation aller-retour de la tension de la pile de 0.9V à 0,1V avec un pas de 0,1V. Le temps entrée deux points de mesure a été de 10secondes. La température de consigne de la pile, mesurée par un capteur conventionnel inséré dans la plaque bipolaire, à été maintenue constante pendant tout le temps de mesure (70°C).

⁷ Capteur de température insérés par pressage à chaud dans l'AME entre la membrane et la couche active (côté anodique).

Sur la Figure 5.6 la courbe en rouge correspond à un deuxième essai effectué dans les mêmes conditions et montre la reproductibilité du phénomène.

Les résultats obtenus traduisent une variation importante de la température de la couche active qui dépend des performances électrique délivrés par la pile (voir Figure 5.7). Cela confirme l'existence d'une forte différence entre la température de la couche active et la température de la consigne. A titre d'exemple, pour un coefficient thermique assimilé au coefficient théorique du Ta (α =0,0035 °C⁻¹) la variation de la résistance électrique du capteur entre 19,30 Ω et 19,52 Ω correspondrait à une variation de température d'environ $\Delta T\approx3,25$ °C.



Figure 5.7 Réponse d'un capteur thermo résistif ⁸ inséré dans la couche active d'une PEMFC et performances électriques de la pile lors d'un test en polarisation.

Une deuxième alternative concerne le développement d'une maquette de pile instrumentée par des capteurs résistifs de température sans utilisation de pressage à chaud. Dans ce cas les fils de Ta sont insérés dans l'AME entre la couche active déposée directement sur la membrane et la couche de diffusion : l'AME est compressé mécaniquement à froid. La Figure 5.8 illustre deux capteurs en tantale pré positionnés sur un joint tissu de verre téfloné (support des capteurs) qui est placé entre la CCM et la GDL (côté cathode). Pour assurer la connexion électrique, le fil sensible est pincé par des fils connecteurs en Ta de diamètre 300µm et relié aux appareils de mesures. Pour ce type d'AME instrumenté, deux campagnes de mesures ont pu être concluantes.

⁸ Capteur de température insérés par pressage à chaud dans l'AME entre la membrane et la couche active (côté anodique).



Figure 5.8 Support en tissu de verre téfloné équipé des capteurs thermo résistifs.

Une première campagne de mesure a été menée avec un capteur thermo-résistif inséré du coté anodique de l'AME. Les mesures de températures effectuées pendant des tests en pile justifient bien de la reproductibilité des phénomènes. A titre d'exemple, la Figure 5.9 montre les variations de la résistance électrique des capteurs obtenus lors de relevé de quatre courbes successives de polarisation. La relève des courbes courant /tension a été effectuée pour une variation aller-retour de la tension de la pile de 1,2 V à 0,1V avec un pas de 0,1V. Le temps entre deux points de mesure a été de 1 seconde. La température de consigne de la pile, mesurée par un capteur conventionnel inséré dans la plaque bipolaire, a été maintenue constante pendant tout le temps de mesure.



1) V = 0.4V, I=4,7A Ta = 70°C, Tc = 53°C, Tcell ≈ 60 °C; 2) test en polarisation



b)

Figure 5.9 a) Réponse d'un capteur thermo résistif ⁹ inséré dans la couche active d'une PEMFC lors des quatre tests en polarisation successives. ; b) courbes relatifs aux performances électriques de la pile lors d'un des tests en polarisation.

Les résultats obtenus avec ce type de capteur de température, montrent à nouveau l'existence d'une forte différence entre la température de la couche active et la température de la consigne. On peut observer entre le point de fonctionnement 1 (V = 0.4V, I=4,7A Ta = 70°C, Tc = 53°C, Tcell ≈ 60 °C) et le début du test en polarisation (point 2, I=0A) une chute importante de la résistance électrique du capteur. La résistance électrique augmente après, avec l'augmentation du courant, ou plutôt avec l'augmentation de la puissance thermique. C'est comme si un phénomène de refroidissement prend place à la mise en circuit ouvert de la pile. Cet effet a été observé pour tous les quatre tests en polarisation et aussi sur un autre capteur inséré de la cote cathode. Cependant, lors de l'étalonnage du capteur, on n'a pas pu retenir une valeur stable permettant la traduction exacte de la résistance électrique en température. Par contre lors d'une deuxième campagne des mesures utilisant le même type de capteur, introduit du coté cathode de la pile, la stabilité du capteur a été assuré et plusieurs mesures de température effectués. Les résultats seront présentés dans le paragraphe suivant.

⁹ Capteur de température insérée dans l'AME entre la couche active et le GDL par pressage à froid (côté anodique).

5.3.3 Mesures de température en piles de type PEMFC

Le tantale n'est pas un métal traditionnellement utilisé en thermométrie et il faut donc vérifier ses propriétés. On a remarqué que les propriétés thermométriques du tantale varient assez nettement en fonctions des lots de fabrications. Il faut donc systématiquement étalonner les fils reçus pour les utiliser en capteur de température. Les capteurs utilisés dans cette thèse pour les mesures de température au sein des AMEs sont fabriqués entièrement en fils de tantale. Un fil mince de 25μ m de diamètre et environ 3 cm de long désigne la partie sensible du capteur ; deux autres fils de diamètre plus grand d= 300μ m, viennent s'ajouter à chaque extrémité pour faire la connexion entre le fil sensible et les appareils de mesures. Le fil sensible du capteur est oxydé et inséré ensuite dans l'AME de la pile, entre la couche active et la GDL.

Plusieurs séries des mesures ont été marquantes. Premièrement, il a été vérifié la reproductibilité des réponses et ensuite il a été calculé la sensibilité du capteur.

Pour vérifier la reproductibilité de la réponse du capteur, cinq séries des mesures ont été effectuées pendant 10sec chacune et pour la même température de 21.5°C. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5.10. Pour la mesure de la température de référence deux types des capteurs ont été utilisé, notamment :

- un thermomètre à mercure inséré dans la plaque de maintien de la pile
- une sonde de Platine inséré dans la plaque de maintien de la pile (avec une précision de 0.1°C donné par le constructeur).



Figure 5.10: Mesures de la résistance électrique du capteur thermo résistif : T=21.5°C

Les courbes présentées sur la Figure 5.10 démontrent bien la stabilité du capteur. Pour la température de référence de 21.5°C, la résistance électrique du capteur en Ta varie autour d'une valeur moyenne de R= 11,54 Ω et présente un écartype e=5,96E-04 ce qui se traduit en température à une précision de 0,02°C. L'étalonnage du capteur a été réalisé sur une plage de températures 21.5 °C - 50 °C. La résistance électrique du capteur varie linéairement avec la température et le coefficient thermique est égale à : $\alpha = 2,786 \ 10^{-3}$ °C⁻¹.



Figure 5.11. Courbe d'étalonnage capteur thermo résistif en Ta.

5.3.3.1 Mesures en pile en régime de préchauffage

Dans un premier temps des mesures de température ont été effectuées avec la pile non-alimentaire en gaz, pendant son préchauffage. Le préchauffage total a été effectué pendant un temps d'environ 2h et comprend trois étapes : de 20 à 30°C, de 30 à 40°C et de 40 à 50 °C. La Figure 5.12 présente les résultats obtenus lors du préchauffage de la pile.





Figure 5.12. Température mesurée dans les plaques de maintien et dans l'AME pendant le préchauffage de la pile; pile non-alimentée un gaz

Sur la Figure 5.12a on remarque que les cartouches chauffantes dans les plaques de maintien de la pile ne chauffent pas de la même manière. On tient à préciser ici, que le thermocouple de régulation de la température est inséré dans la plaque de maintien du côté cathode, d'où vient la différence initiale de température entre l'anode et la cathode. Après un temps de 500 secondes, la température de la couche active, mesurée par le capteur thermorésistif est égale à 29,3 °C par rapport à 30°C côté cathode et 31°C à l'anode. Pour le deuxième plateau de chauffage, de 30 °C à 40°C Figure 5.12b, après 3 minutes environ, la température de la couche active mesurée par le capteur thermo-résistifs est égale à 38,38°C par rapport à 39,7°C côté cathode et 40°C à l'anode. La température de consigne de 40 °C va être gardé jusqu'à l'équilibrage des températures anodique et cathodiques (1h environ) et ensuite on augmente la température de consigne à 50 °C (voir Figure 5.12c). Une trentaine de minutes après, la température de l'anode est égale à la température de la cathode, 49.2°C, et la température de la couche active réside autour de 47,8°C. La différence de 1,4°C semble être logique en tenant compte du fait que les thermocouples anodiques et cathodiques sont placés dans les plaques de maintien. De plus les mesures obtenues par le capteur thermorésistif concordent bien avec des autres résultats obtenus dans notre laboratoire lors d'une modélisation thermique des PEMFC [26].

5.3.3.2 Mesures en pile en régime stationnaire

Dans un second temps, des mesures de température ont été effectuées pour une pile en régime stationnaire et pour une température de consigne de 50°C. La figure 5-13 présente la variation de la température de la couche active en fonction de la température des gaz de la pile. Pour une température de consigne de 47,8 °C maintenue constante pendant toute la campagne de mesure, la température initiale de la couche active pour la pile nonalimentée en gaz, est de 49,7 °C. Après l'alimentation de la pile avec de l'hydrogène et de l'oxygène secs à 22 °C, on remarque un refroidissement continu de la couche active, jusqu'à 2,1°C de moins pendant les 20 minutes suivantes. Apres, l'hydrogène est humidifié à une température de 50 °C et l'oxygène reste non-humidifié, toujours à la température ambiante de 22 °C. On observe ici, une augmentation brusque de la température de la couche active de 45,8°C à 48,7 °C avec une stabilisation dans les minutes qui suivent, à une valeur égale à 47,8°C. Au moment du démarrage, la pile travaille en circuit ouvert et délivre une tension équivalente VOC=1,064V.



Temps(sec)

Figure 5.13. Mesure de température pour une pile lors de l'alimentation en gaz : régime stationnaire I=0.

La Figure 5.14 expose les résultats obtenus lors des mesures de température pour la pile en régime stationnaire pour différentes valeurs du courant et de la tension.



Figure 5.14. Mesure de températures pour une pile à combustible sous différents régimes de fonctionnement.

Initialement, (l'intervalle 0-383 secondes), la pile a été sollicitée en courant constant pour quatre valeurs ascendantes de 0, 0,5, 0,7 et 1A respectivement. Les valeurs du courant électrique ont été choisies aléatoirement sans aucune consigne particulière. La pile travaille avec une température de consigne d'environ 49,3 °C, une température d'humidification de l'hydrogène de 50 °C et de l'oxygène sec à 20 °C. Les débits de gaz restent toujours les mêmes, de 100 ml min-¹ pour hydrogène et de 200 ml min-¹ pour l'oxygène respectivement. Premièrement, pour un courant constant nul, la température de la couche active présente une évolution constante autour de 47,9 °C. Ensuite, on observe que la température de la couche active augmente d'une manière non linéaire avec l'augmentation du courant électrique. Par exemple pour un passage de 0 à 0,5A la température de la couche active monte initialement de 47, 9 °C à 48,8°C et jusqu'à 49,2 °C après 2 minutes environ. Pour le passage de 0,5A à 0,7A la température de la couche active monte initialement de 49,1°C à 49,7 °C. On note que la température de la couche active a augmenté cette fois –ci d'environ 0,47 °C par rapport à la température de consigne de la pile. Le courant électrique a été maintenu à une valeur constante 0,7A pendant 3 minutes, temps dans lequel la température de la couche active décroit jusqu'à 49 °C. On observe aussi, que la tension, après avoir présenté une chute brusque de 0,275V à 0,052V, augmente ensuite d'une façon non linéaire jusqu'à 0,409V. La Figure 5.14 b) présente sur un agrandissement, l'évolution de la température de la couche active (en rouge) en fonction de la puissance thermique développée au cours des réactions chimiques (en orange). Il parait évident que la température mesurée par le capteur thermo résistif suit bien l'évolution de la puissance thermique est non pas de celle du courant électrique [4].

Au moment t = 389 sec, la valeur du courant est remis à zéro et la valeur de la température de la couche active revient à nouveau à 47,9 °C. Ultérieurement, la pile sera sollicitée en tension constante pour les valeurs de 0,8, 0,7, 0,6 et 0,5V respectivement. On remarque que pour chaque valeur de la tension, le courant délivré par la pile présente une évolution constante. L'évolution de la température dans la couche active parait, cette fois –ci, suivre fidèlement l'évolution du courant électrique, mais c'est seulement parce que l'évolution de la puissance thermique développée au cours des réactions reste constante. De plus, selon l'information présentée sur la Figure 5.14, on remarque que pour une même puissance électrique demandée, en fonction du mode de fonctionnement de la pile (en courant ou en tension constante) la sollicitation thermique de l'AME peut être différente, ce qui représente une contrainte importante concernant la durée de vie des AMEs.

5.3.3.3 Mesures en pile pendant des tests en polarisation

Une campagne supplémentaire de mesures de température a été effectuée lors de tests en polarisation, voir figure 5.12. Le relevé des courbes courant – tension a été effectué pour une variation aller-retour le de la tension de 1,2 V à 0,1V avec un pas de mesures de 0,1V. Le temps entre deux points de mesure a été de 60 secondes. Les enregistrements des températures, correspondant au test en polarisation, ce fait avec un temps entre deux points de mesure d'une seconde. Les conditions opératoires de la pile restent toujours les mêmes que ceux du paragraphe intérieur. Les mesures de la température de l'AME, effectuées avec le capteur thermo-résistif inséré entre la couche active et le GDL côté cathode, montrent une différence de 2 à 3°C par rapport à la température des plaques de maintien, suivant les conditions de fonctionnement. Des résultats semblables ont été obtenus aussi, auparavant à l'aide des capteurs de température à base de thermocouples [Vie 2004]. Les profils de température présentent initialement, à partir de l'OCV et jusqu'à une tension de 0,7V, une baisse de la température de la couche active, d'environ 1 °C. Le courant électrique mesurée

pour cette tension est d'environ 0,6 A. Lorsque le courant dépasse 0,8 A , équivalent à une tension de 0,62V, la température de la couche active augmente brusquement d'environ 1,5°C. Ce phénomène pourrait être expliqué par la présence et/ou l'accumulation initiale d'eau liquide dans l'AME. Il paraît que l'énergie thermique développée au cours des réactions chimiques est consommée pour chauffer l'eau accumulée. Quand le courant augmente encore, on observe que pour chaque palier de tensions la température mesurée dans la couche active présente une évolution qui n'est pas toujours constante. Ce phénomène est lié à nouveau à la gestion de l'eau dans l'AME et il ne peut pas être identifié directement lors de relevé des courbes courant-tension. Une variation de la température de la couche active, d'environ 2.5°C, a été observé lors d'une augmentation de courant de 0 à Ilim =1.8A.



Figure 5.15. Mesure de température pendant le relevé de la courbe courant/tension lors d'un test en polarisation.

Les mesures de température effectuées au sein de la couche active montrent que la température dans le cœur de pile peut varier assez significativement par rapport à la température de consigne de la pile par rapport à la température des gaz, ce qui a un impact fort sur les mécanismes de gestion de l'eau, sous forme liquide et/ou vapeur. L'instrumentation de la couche active par des capteurs de température ouvre de nouvelles possibilités pour l'amélioration des tests en piles et pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui gouvernent le fonctionnement des piles.

5.4 Capteur intelligent fil /film multicouches

Le capteur thermo-résistif en fil mince de Ta a démontré la possibilité de relever en temps réel des différences importantes de température au sein des cœurs de piles. Le suivi de la puissance thermique débité par la pile peut conduire ainsi à une meilleure gestion de température et de l'eau et implicitement à une augmentation réelle des performances électriques et de la durée de vie des piles de type PEMFC. Cependant le capteur de température moyenne le longue du fil, par exemple le long d'un canal ou d'une dent des plaque bipolaires. Cela permet la définition d'une résolution spatiale limité à l'estimation des gradients thermiques type 1D; des différences de température entre les dents et les canaux pouvant être toutefois ciblés.

Un autre concept de capteur de température, qui peut être fabriqué à l'aide des techniques de l'industrie de la microélectronique, sera présenté dans ce paragraphe. Le nouveau capteur a comme objectif principal la possibilité de remonter à une distribution spatiale des champs physiques (par exemple, le champ de température) à partir d'un seul capteur distribué.

Le capteur distribué imaginé. (Figure 5.16), est un capteur multicouches constitué comme suit:

- une couche thermo résistive métallique,
- une couche diélectrique
- une couche métallique servant de contre électrode

Le tout est soutenu par un sous couche – support. L'architecture des capteurs sous la forme des fils est possible également.



Figure 5.16 : Capteur distribué de type « film multicouches » : a) le modèle géométrique b) le modèle électrique.

L'épaisseur des couches est choisie de telle façon que la résistance thermique dans la direction normale soit sensiblement plus petite par rapport à la résistance thermique longitudinale du capteur. Ainsi on assume que la distribution de température le long du capteur est identique avec le profil de température d'objet examiné.

La mesure de la distribution de température le long du capteur se réduit à la mesure de distribution spatiale de la résistance électrique R(x) du film métallique thermo résistif [27]. On suppose, donc, l'existence d'une liaison traditionnelle entre ces deux grandeurs physiques :

$$R = R_0 \left(1 + k_R \Delta T \right)$$

$$k_R = \frac{\Delta R}{\Delta T}$$
(5.3)

avec :

- k_r le coefficient de température de la couche thermo sensible du capteur ;
- R_0 la résistance électrique du film à $T = T_0$ et $\Delta T = T T_0$.

Il est à préciser que R et R_0 sont les résistances électriques per unité de longueur.

En concordance avec l'équation (5-3) la distribution de la résistance électrique R(x) du film thermo – résistif est similaire avec le profil du champ de température :

$$0 \le x \le l$$

$$R(x) = R_0 + \Delta R(x) = R_0 \left[1 + k_R \Delta T(x) \right]$$
(5.4)

Ensuite, les films multicouches peuvent être modélisés, voir Figure 5.16b, comme une cascade de circuits RC équivalents sur toute la longueur l du capteur. Ainsi la distribution spatiale des paramètres électriques le long du capteur peut être mesurée au moyen de signaux électriques de fréquences différentes.

Par exemple, il est possible d'utiliser les excitations électriques sinusoïdales (en tension et courant) entre la borne 1 du fil métallique et la borne 3 de la contre électrode et de mesurer l'impédance électrique $Z_s(j\omega)$ du capteur sur une gamme de fréquences donnée : $\omega_{min} \leq \omega \leq \omega_{max}$:

$$x = 0 \Longrightarrow Z_{s}(j\omega) = Z_{13}(j\omega) = \frac{U_{s}(j\omega)}{I_{s}(j\omega)}$$
(5.5)

La répartition de la distribution spatiale R(x) peut être restauré à partir de la mesure d'impédance $Zs(j\omega)$. Après, il est possible de remonter à la distribution spatiale de température le long du capteur en utilisant la relation (5-4).

5.4.1 Modèle mathématique du capteur distribué film multicouches

Du point de vue électrique la modélisation du capteur distribué est réalisée par une cascade de circuits électriques tels qu'on voit dans la Figure 5.17.



Figure 5.17 : Modèle électrique généralisé des capteurs multicouches.

La longueur infinitésimale, dx, du capteur est modélisée par la résistance électrique longitudinale et la conductivité transversale de la couche diélectrique y₀. La conductivité
transversale y₀ est représenté par la somme de la capacité électrique de la couche diélectrique pC et la conductivité de fuite $y_r = \frac{1}{r_y}$ qui reflète la non idéalité du matériau diélectrique :

$$y_0(x,p) = pC(x) + y_r(x)$$
 (5.6)

La capacité électrique et la conductivité de fuite sont, en général, dépendantes de la température. Alors, la dépendance de ces paramètres de x (la direction le long du capteur) apparaît dans l'équation (5-6). En principe, la thermo dépendance de la capacité électrique et/ou de la résistance de fuite peut être utilisé pour la détermination du profile de température le long du capteur. Dans ce cas, il est souhaitable de s'affranchir (par le choix de matériaux) de la thermo dépendance de la couche métallique supérieure. Cependant, dans le cadre de cette étude nous considérons qu'uniquement la couche métallique possède une thermo dépendance notable. Cela signifie qu'on suppose que la conductivité électrique transversale est une constante.

Il y a un challenge dans la conception de capteurs distribués vis-à-vis du choix des matériaux pour leur fabrication. Pour aborder ce problème nous avons effectué des simulations numériques de réponse des capteurs sur les excitations thermiques.

Le modèle mathématique du capteur distribué est représenté par les équations de la loi différentielle d'Ohm:

$$-\frac{dU}{dx} = R(x)I \tag{5.7}$$

$$-\frac{dI}{dx} = y_0(x)U \tag{5.8}$$

En dérivant l'équation (5-8) et en remplaçant $\frac{dU}{dx}$ par l'équation (5.7) on obtient l'équation pour la distribution de courant I(x):

$$\frac{d^2 I}{dx^2} - \frac{d(\ln(y_0))}{dx} \frac{dI}{dx} - Ry_0 I = 0$$
(5.9)

Une équation duale peut être obtenue aussi pour la distribution de tension :

$$\frac{d^{2}U}{dx^{2}} - \frac{d(\ln(R))}{dx}\frac{dU}{dx} - Ry_{0}U = 0$$
(5.10)

Maintenant on introduit les notions d'impédance Z(x, p) et d'admittance Y(x, p)électrique du capteur distribué :

$$Z(x,p) = \frac{U(x,p)}{I(x,p)} = \frac{1}{Y(x,p)}$$
(5.11)

L'impédance Z(x, p) pour x = 0 est égal à l'impédance mesurée du capteur : $Z(0, p) = Z_s(p)$. En tenant compte de l'équation (5 8) et (5 11) on obtient les relations suivantes :

$$Zy_{0} = -\frac{1}{I}\frac{dI}{dx}$$

$$\frac{1}{I}\frac{d^{2}I}{dx^{2}} = (Zy_{0})^{2} - \frac{d(Zy_{0})}{dx}$$
(5.12)

En remplaçant dans l'équation (5 9) la dérivative par la relation (5 12) on obtient l'équation différentielle non linéaire de Ricatti [27] pour l'impédance et pour l'admittance du capteur :

$$\frac{dZ(x,p)}{dx} - y_0(x,p)Z^2(x,p) + R(x) = 0$$

$$\frac{dY(x,p)}{dx} - R(x)Y^2(x,p) + y_0(x,p) = 0$$

(5.13)

5.4.2 Détermination du profile de température : problème inverse.

On reprend la Figure 5.17 qui décrit le modèle électrique généralisé du capteur distribué et on précise le principe de fonctionnement du capteur distribué : par l'extrémité gauche du circuit on alimente le capteur avec une tension alternative des fréquences

différentes U_s(x,p). Pour chaque tension un courant électrique I_s(x,p) apparait dans le circuit. On mesure l'impédance du capteur et on utilise cette information pour la détermination de la distribution de la résistance électrique R(x) le long du capteur. Cette démarche serra basée sur la résolution de l'équation (5 9) par la méthode de problèmes inverses. La distribution de température au long du capteur serra ensuite calculé à travers la relation (5 4) Par exemple, si on prend le cas où la dépendance thermique de la couche diélectrique est faible (y₀ = Cte) l'équation (5-9) se réduit à :

$$\frac{d^2I}{dx^2} - R \cdot y_0 \cdot I = 0 \tag{5.14}$$

On note $R \cdot y_0 = F(x, p) = A(x) + p\Psi(x)$, $p = i\omega$, sous la forme d'une fonction complexe alors, l'équation. (5-14) va prendre la forme suivante :

$$\frac{\mathrm{d}^{2}\mathrm{I}}{\mathrm{dx}^{2}} - \left(\mathrm{A} + \mathrm{i}\omega\Psi(\mathrm{x})\right)\mathrm{I} = 0$$
(5.15)

Avec les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \frac{\delta I}{\delta x}\Big|_{x=0} &= U_{0,j};\\ \frac{\delta I}{\delta x}\Big|_{x=1} &= U_{1,j}\\ \omega_j &= 1 \dots M\\ I\Big|_{x=0} &= 1; I\Big|_{x=1} = 0 \end{aligned} (5.16)$$

Pour résoudre ce type de problème on utilise l'approximation par les matrices de différentiation de Chebyshev [28](voir annexe B). Dans un premier instant on cherche la solution du problème directe et le courant I(x,p) pour une température constante :

$$D_{2}I_{j} - (A + i\omega_{J}\Psi)I_{j} = 0, \Psi \text{ vecteur avec } k = 1 \dots N - 2 \text{ valeurs}$$

$$D_{1}{}^{h}I_{j} = U_{0,j}$$

$$D_{1}{}^{b}U_{j} = C_{0,j}$$

$$\omega_{j} = 1 \dots M$$

$$M > \left(\frac{N}{2} - 1\right), N - \text{nombres des noeuds}$$
(5.17)

Apres, chaque variation de la température T(x) va introduire dans le circuit électrique une variation du courant $\delta I(x,p)$. A partir du I(x,p) initial à température constante il est initiée ensuite une procédure des itérations permettant de trouver ainsi, la distribution du R(x) et donc du T(x):

$$\begin{split} D_{2}\delta I_{nj} - i\omega_{j}I_{n-1j} \cdot \delta \Psi_{n} - (A + i\omega_{j}\Psi_{n-1})\delta I_{nj} &= 0\\ I_{jn} &= I_{jn-1} + \delta I_{jn} \\ \Psi_{n} &= \Psi_{n-1} + \delta \Psi_{n} \end{split} \tag{5.18}$$

A titre d'exemple, sur la Figure 5.18 sont présentés des résultats de la simulation numérique de la réponse d'un capteur distribué pour deux profiles différents de température.





Figure 5.18: Modélisation de la réponse d'un capteur distribué. Problème sans bruit des mesure : x – la distance le long du capteur, n – le nombre d'itération. Les croix correspondent aux résultats de simulation numérique

Nous avons étudié ensuite la sensibilité de l'algorithme aux bruits éventuels de mesures. Pour cette raison nous avons introduit :

$$\frac{\delta\Psi}{\delta x}\Big|_{x=0} = C_{0,j}\left(1 + \frac{\bar{\xi}}{100}b\%\right)$$
$$\frac{\delta\Psi}{\delta x}\Big|_{x=1} = C_{1,j}\left(1 + \frac{\bar{\xi}}{100}b\%\right)$$
(5.19)

 ξ sont des nombres générés de manière aléatoire avec une distribution uniforme et b caractérise l'intensité de bruit. Les résultats obtenus sont présentés sur Figure 5.19.



b) b%=0.5

Figure 5.19 : Modélisation de la réponse d'un capteur distribué. Problème soumise aux bruits des mesure b : x – la distance le long du capteur, n – le nombre d'itération. Les croix correspondent aux résultats de simulation numérique

5.4.3 Validation de la faisabilité du capteur : matériaux, dimensions.

A partir de la théorie générale développée auparavant, dans cette section on recherche des dimensions et des matériaux appropriés pour un capteur distribué de température.

Par l'extrémité gauche du circuit électrique généralisé du capteur distribué on alimente le capteur avec une tension alternative de différentes fréquences $U_s(x,p)$. Pour chaque tension dans le circuit se développe un courant électrique $I_s(x,p)$. Ce courant va être influencé par la résistance électrique R(x) et par la capacité du système C(x), donc par la température au long du capteur. Une modélisation par des méthodes inverses permet ainsi la récupération du champ de température le long du capteur. Le sens physique associé au modèle correspondant comprend le scenario suivant : la distance l_x de propagation du signal d'entré $Us(j\omega)$ est dépendante de la fréquence du signal ω et des propriétés physiques des matériaux traduites par R et C (voir annexe B). La distance l_x , qui caractérise la longueur du capteur est égale à :

$$l_x = \left(\omega RC\right)^{-\frac{1}{2}} \quad , \tag{5.20}$$

avec :

- $l_{x, j}$ -longueur du capteur ;
- $\omega = 2\pi f$ fréquence angulaire;
- R la résistance électrique équivalente d'un élément de circuit ;
- C la capacité électrique équivalente d'un élément de circuit.

Ainsi, à partir de cette hypothèse, une étude de la faisabilité proprement dite du capteur a été ensuite effectuée. Il s'agit ici, de trouver les matériaux correspondants et de suivre le dimensionnement du capteur pour des briques réelles, comme par exemple des piles de laboratoire ou des piles commerciales. On rappelle, que pour la modélisation du capteur distribué, l'hypothèse d'un capteur pur thermo résistif a été retenue dont les propriétés diélectriques du capteur ne varient pas en fonction de la température.

Pour le dimensionnement réel du capteur, deux géométries sont prise en compte : une géométrie type film et une géométrie type fil.



Figure 5.20. Géométrie type capteur distribué : a) film multicouches, b) fil multicouches

Le choix des matériaux a été fait à partir des éléments réels déjà existants dans l'industrie des fil/film minces. Ainsi, comme matériaux thermosensibles deux métaux ont fait l'objet de notre choix le Pt et le Ta. Ensuite comme matériaux diélectriques on a penché notre attention sur le PTFE et le Ta₂O₅. Des fils minces (15, 25 μ m) en Pt ou en Ta par exemple, sont disponibles chez GoodFellow. Le revêtement en PTFE ou respectivement, en oxyde de tantale, est aussi possible. Pour le film multicouche, la lithographie ou le revêtement plasma peut être ainsi imaginé. Il reste, néanmoins de maitriser le bon dimensionnement du capteur.

On se propose de calculer plus bas quelques dimensions possibles pour des capteurs réels. A partir des longueurs et des épaisseurs réelles de la partie métallique thermosensible du capteur, on va calculer les épaisseurs maximales admissibles pour la couche diélectrique. Les calculs sont faits pour deux valeurs limite de la fréquence, notamment 1kHz et 1MHz. Pour la longueur du capteur (l_x), trois valeurs ont été étudiées : 5,10, et 40cm respectivement. Pour l'épaisseur du métal on prend aussi deux dimensions possibles : 15 et 25µm, respectivement. Les valeurs ont été choisies en fonction des dimensions réelles déjà existante dans l'industrie des micros fil/film métalliques.

Dans les tableaux 5.1-5.3 sont présentées quelques valeurs résultantes lors d'un dimensionnement réel des capteurs distribués. Les calculs ont été faites par rapport à l'hypothèse (5-20) pour deux valeurs limites de la fréquence, notamment F=1KHz et F=1MHz (limites proposé par des appareillages de laboratoire).

	F=1kHz			F=1MHz		
l _x (cm)	5	10	40	5	10	40
$ep_{dielectrique}(m)$	2,06E-12	8,25E-12	1,32E-10	2,06E-09	8,25E-09	1,32E-07

a) $ep_{metal} = 15 \ \mu m$

	F=1kHz			F=1MHz		
l _x (cm)	5	10	40	5	10	40
$ep_{dielectrique}(m)$	1,24E-12	4,95E-12	7,92E-11	1,24E-09	4,95E-09	7,92E-08
b) $ep_{metal} = 25 \ \mu m$						

Tableau 5-1. Calculs des dimensions réelles possibles, pour un capteur distribué de type film multicouches Pt–PTFE-Pt, F=1kHz et F=1MHz pour deux valeurs de l'épaisseur de la couche sensible : a) ep_{metal} = 15 µm b). ep_{metal} = 25 µm

	F=1kHz			F=1kHz F=1MHz		
l _x (cm)	5	10	40	5	10	40
$ep_{dielectrique}(m)$	3,01E-11	1,20E-10	1,93E-09	3,01E-08	1,20E-07	1,93E-06

a) $ep_{metal} = 15 \ \mu m$

	F=1kHz			F=1MHz		
l _x (cm)	5	10	40	5	10	40
$ep_{dielectrique}\left(m ight)$	1,81E-11	7,23E-11	1,16E-09	1,81E-08	7,23E-08	1,16E-06

b) $ep_{metal} = 25 \ \mu m$

Tableau 5-2. Calculs des dimensions réelles possibles, pour un capteur distribué de type film multicouches Ta –Ta₂O₅-Ta, F=1kHz et F=1MHz pour deux valeurs de l'épaisseur de la couche sensible : a) ep_{metal}= 15 μm b) . ep_{metal}= 25 μm

	F=1kHz			F=1MHz		
l _x (cm)	5	10	40	5	10	40
$d_{dielectrique}(m)$	1,20E-10	4,82E-10	7,71E-09	1,21E-07	4,98E-07	1,35E-05

a) $d_{metal} = 15 \ \mu m$

	F=1kHz			F=1MHz		
l_x (cm)	5	10	40	5	10	40
$d_{\text{dielectrique}}\left(m\right)$	7,23E-11	2,89E-10	4,63E-09	7,25E-08	2,93E-07	5,60E-06

b) $d_{metal} = 25 \ \mu m$

Tableau 5-3. Calculs des dimensions réelles possibles, pour un capteur distribué de type fil multicouches Ta $-Ta_2O_5$ - Ta, F=1kHz et F=1MHz pour deux valeurs du diamètre du fil sensible : a) $d_{metal} = 15 \ \mu m$ b) . $d_{metal} = 25 \ \mu m$;

D'après les valeurs affichées dans les tableaux 5.1-5.3 on peut remarquer qu'autant pour la géométrie type fil, que pour celle type film multicouches, en fonctions des besoins, la possibilité réelle de fabrication des capteurs existe. Par exemple pour une cellule d'une surface active de 5cm^2 on peut envisager un capteur long de 10 cm (on tient compte aussi et de la longueur additionnelle pour sortir le fil vers une connexion extérieure à la pile). Pour une géométrie type film mince et pour une fréquence de 1MHz il est envisageable un capteur en couche mince de Ta d'ordre 15 à 25μ m avec une couche diélectrique autour de 70nm en oxyde de tantale. Un revêtement total du capteur en oxyde de Ta, ou parylene peut être prévu pour l'isolement électrique du capteur. Plusieurs technologies peuvent être envisagées pour la fabrication de ce type de capteur : photolithographie, dépôt plasma, dépôt chimique.

Après pour des capteurs plus grands, comme par exemple pour des piles commerciales à surfaces actives plus importantes, des technologies filaires peuvent être plus intéressantes. Par exemple pour une longueur du capteur de 40 cm et un diamètre de 15 - 25μ m (déjà existantes sur l'industrie des micro-fils), un fil en Ta avec une couche diélectrique en oxyde de Ta d'environ 5-10µm est tout à fait envisageable. Des dépôts électrochimiques d'oxyde de tantale sur les fils en tantale ont été déjà réalisé dans l'Institut P'. Pour le deuxième dépôt métallique et de la couche isolantes, un dépôt plasma peu achever la fabrication d'un capteur de ce type.

On conclut donc, à la faisabilité du capteur distribué, avec la preuve de la possibilité matérielle de fabrication.

5.5 Conclusion

Les études réalisées ont permis de faire le point sur la gestion thermique dans les cœurs des piles et de poser les bases du développement de certains types d'instrumentations pour la caractérisation des phénomènes thermiques dans le cœur de piles à combustible en fonctionnement. Pour la mesure de température dans l'AME, en particulier à l'interface entre la membrane et la couche active deux types des capteurs ont été étudiés, notamment les capteurs fils thermo résistifs et les capteurs distribués type film multicouche. Les capteurs résistifs à base de fils de Tantale possèdent l'avantage d'une bonne protection électrique (oxyde de Tantale) qui a été déjà confirmé par des tests antérieurs dans les milieux très agressifs. Les mesures de la température du cœur de pile effectuées avec ce type de capteurs, montrent une variation de température entre la couche active et la température de consigne, suivant les conditions de fonctionnement de la pile. De plus, lors des mesures de la température de la couche active pendant les tests en polarisation, un phénomène marquant attire notre attention. Il apparait que pendant un régime de fonctionnement quelconque à courant non-nul, lorsque on met la pile en circuit ouvert, on enregistre une chute brusque de la résistance électrique du capteur qui traduit en effet une chute de la température de la couche active. Eventuellement, un refroidissement local se produirait, phénomène qui reste toutefois à approfondir.

Les capteurs thermo résistif développés permettent suivre en temps réel la température de la couche active, pouvant aider ainsi à une gestion thermique adéquate et une meilleure gestion de l'eau dans la pile.

Finalement, pour améliorer la résolution spatiale des mesures, un nouveau concept de capteurs thermiques pour la mesure locale de température au sein des AMEs, est proposé. Il s'agit des capteurs distribués de température de type capteurs multicouches, permettant d'obtenir la distribution d'un champ de température le long du capteur à travers des mesures d'impédances. La faisabilité de ce type des capteurs a été démontrée par des simulations numériques.

Le travail réalisé, dans ce chapitre permet de conclure que l'instrumentation spécifique pour la caractérisation locale des paramètres thermiques du cœur de pile existe et fonctionne. Des perspectives sont liées aux applications de cette instrumentation pour l'optimisation des composants et des paramètres de fonctionnement de piles. Selon les applications visées l'instrumentation peut être mieux adaptée et modifiée. Un fort progrès est envisageable par l'utilisation des technologies microélectronique à partir des concepts et de la technologie existantes de fabrication et de positionnement des capteurs, en particulier en utilisant la conception de capteurs distribués.

5.6 Bibliographie

[1] Lee C., Hsieh W., Wu G., Embedded flexible micro-sensors in MEA for measuring temperature and humidity in a micro-fuel cell, Journal of Power Sources (2008) 181, pp. 237-243.

[2] Dai C., A capacitive humidity sensor integrated with micro heater and ring oscillator circuit fabricated by CMOS-MEMS technique, Sensors and Actuators, B: Chemical (2007) 122, pp. 375-380.

[3] Nishikawa H., Kurihara R., Sukemori S., Sugawara T., Kobayasi H., Abe S., Aoki T.,
 Ogami Y., Matsunaga A., Measurements of humidity and current distribution in a PEFC,
 Journal of Power Sources (2006) 155, pp. 213-218.

[4] Vie PJS, Kjelstrup S., Thermal conductivities from temperature profiles in the polymer electrolyte fuel cell, Electrochimica Acta (2004) 49, pp. 1069-1077.

[5] Mench MM, In situ temperature distribution measurement in an operating polymer electrolyte fuel cell. Proceedings of 2003 ASME International Mechanical Engineering Congress, Heat Transfer Division (2003). pp. 415-428.

[6] He S., Mench MM, Tadigadapa S., Thin film temperature sensor for real-time measurement of electrolyte temperature in a polymer electrolyte fuel cell, Sensors and Actuators A: Physical (2006) 125, pp. 170-177.

[7] Lee C., Wu G., Hsieh W., Fabrication of micro sensors on a flexible substrate, Sensors and Actuators A: Physical (2008) 147: pp. 173-176.

[8] Lee C, Wu G., Hsieh C., In situ diagnosis of micrometallic proton exchange membrane fuel cells using microsensors, Journal of Power Sources (2007) 172, pp. 363-367.

[9] Lee C., Lin C., A novel integration approach for combining the micro thermal sensor and stainless steel foil as gas diffusion layer in micro fuel cell, Renewable Energy (2010) 35, pp. 759-762.

[10] Lee C., Lee S., Shen C., Yan W., Weng F., Jung G., Lin C., Fabrication of flexible micro-sensors and flow field of stainless steel-based micro-reformer by micro-electro-mechanical-systems process, Journal of Power Sources (2009) 193, pp. 150-154.

[11] Zhang Q., Wang X., Zhu Y., Zhou Y., Qiu X., Liu L., Optimized temperature control system integrated into a micro direct methanol fuel cell for extreme environments, Journal of Power Sources (2009) 192, pp. 494-501.

[12] Lebæk J., Ali ST, Møller P., Mathiasen C., Nielsen LP, Kær SK., Quantification of in situ temperature measurements on a PBI-based high temperature PEMFC unit cell, Int J Hydrogen Energy (2009) In Press.

[13] Bégot S., Kauffmann J., Estimation of internal fuel cell temperatures from surface temperature measurements, Journal of Power Sources (2008) 178, pp. 316-322.

[14] Abdullah AM, Okajima T., Mohammad AM, Kitamura F., Ohsaka T., Temperature gradients measurements within a segmented H2/air PEM fuel cell, Journal of Power Sources (2007) 172, pp. 209-214.

[15] Timothy J. McIntyre, Steven W Allison, L Curt Maxey, Michael R Cates. Fiber Optic Temperature Sensors for PEM Fuel Cells, DOE Hydrogen Program (2004), Progress Report.

[16] David NA, Wild PM, Hu J., Djilali N., In-fibre Bragg grating sensors for distributed temperature measurement in a polymer electrolyte membrane fuel cell, Journal of Power Sources (2009) 192, pp. 376-380.

[17] Shimoi R., Masuda M., Fushinobu K., Kozawa Y., Okazaki K., Visualization of the Membrane Temperature Field of a Polymer Electrolyte Fuel Cell, J Energy Resour Technol (2004) 126: pp. 258-261.

[18] Hakenjos A., Muenter H., Wittstadt U., Hebling C., A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding, Journal of Power Sources (2004) 131, pp. 213-216.

[19] Wang M.H., Guo H., Ma C.F., Ye F., Yu J., Liu X., Wang Y., Wang C.Y., Temperature measurement technologies and their applications in the research of fuel cells. Proceedings of the First International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Rochester, NY, USA (21–23 April, 2003), pp. 95–100.

[20] Gondrand C., Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible, L'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006. [21] Kerrec O., Devilliers D., Groult H., Chemla M., Dielectric properties of anodic oxyde fims on tantalum, Electrochemica Acta (1995) 40, pp. 719-724.

[22] Nâamoune F., Hammouche A., Kahoul A., Propriétés électriques des oxydes de tantale électrogénérés en milieux aqueux, J. Chim. Phys. (1998) 95, pp. 1640-1649.

[23] Chaneliere C., Autran J.L., R.A.B. Devine. Tantalum pentoxide thin film for advanced dielectric applications, Materials Science and Engineering (1998) R22, pp. 269-322.

[24] Garnier J.P., Maye J.P., Saillard J., Thevenot G., Kadjo A., Martemianov S., Int. J; thermophys (2008) 29, pp. 468.

[25] Kadjo A., Garnier J.P., Maye J.P., Martemianov S., International Journal of Thermophys (2008) 3, pp. 1267.

[26] Madier L., Contribution au développement d'outils de modélisation et diagnostic des piles à combustible de type PEM, These, Université de Poitiers, 2009.

[27] Evdokimov Y.K., Martemianov S., Continuously distributed sensors for steady-state temperature profile measurements : main principles and numerical algorithm, International Journal of Heat and Mass Transfer (2004) 47, pp. 329-340.

[28] Mason J.C. ,Handscomb D.C., Chebyshev polynomials, CRC Press LLC, 2003

Conclusion générale

Aujourd'hui les piles à combustible à basse température présentent un fort potentiel de développement pour des applications concernant le transport et l'électronique de faible puissance. Toutefois, avant d'être commercialisée en grande série, cette technologie doit surmonter encore des nombreux verrous. Une connaissance détaillée des phénomènes physiques, mécaniques et chimiques se produisant au cœur des piles, ainsi qu'une bonne maitrise de l'assemblage membrane-électrodes, sont indispensables. C'est dans cette optique que se situe cette thèse.

Les recherches effectuées au cours de cette thèse ont été réalisées dans le cadre du projet « CHAMEAU » du programme PAN-H de l'ANR et du projet AMELI-0Pt du programme « Energie » du CNRS. L'objectif principal de ces recherches vise trois points essentiels: l'optimisation du processus de fabrication des AMEs par la méthode du pressage à chaud pour les PEMFC, l'optimisation des performances électriques des piles de type SAMFC et le développement d'une métrologie spécifique pour la gestion de l'eau et de la chaleur dans le cœur des piles.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, une courte étude bibliographique sur les enjeux énergétiques du XX^{ème} siècle et sur le positionnement des piles à combustible par rapport à ces enjeux a été réalisée (chapitre 1).

Le premier objectif de cette thèse concerne l'optimisation du processus de fabrication par pressage à chaud des AMEs spécifiques à la technologie des PEMFCs (chapitre 3). Il s'agissait principalement de cibler les paramètres de fabrication les plus influents sur les performances des piles et d'identifier les pièges à éviter lors de la fabrication des AMEs. Les travaux effectués lors de cette étude ont consisté à tester en pile plusieurs AMEs réalisées avec différentes paramètres de fabrication, notamment : la température de pressage, la pression d'appui et le temps de maintien. Les recherches ont été réalisées en s'appuyant sur une méthode de planification expérimentale, les performances des AMEs étant quantifiées par la densité maximale de puissance électrique fournie par la pile et par la résistance ohmique de la pile. Les tests en pile des AMEs ont été réalisés sous des conditions opératoires strictement définies afin d'assurer la reproductibilité des phénomènes et d'obtenir des performances maximales. Quelques tests préliminaires concernant la température de fonctionnement de la pile, les débits, les pressions et le degré d'humidité des gaz ont été effectués afin de mettre en place le protocole de tests en pile.

Un premier plan d'expérience factoriel complet 2^3 a été implémenté dans le but d'estimer l'influence des paramètres (effet) de fabrication des AMEs sur les réponses de la PEMFC. Les résultats obtenus ont fait ressortir que la température était le facteur le plus influent dans la fabrication des AMEs. Il est apparu que les performances électriques fournies par la pile diminuaient avec l'augmentation de la température de pressage. Ce fait a été confirmé par d'autres résultats trouvés dans la littérature sur le même sujet.

Cependant, lors d'une deuxième campagne des tests et à l'aide d'un plan d'expérience plus détaillé, il a été observé que la température présentait une valeur critique (environ 115°C) au-delà de laquelle les caractéristiques des AMEs étaient altérées. Les performances des AMEs augmentent avec la température sur la plage 100° - 115° et diminuent brutalement au-delà de cette valeur critique. La nature physique de ce phénomène a été attribuée au changement de phase du Nafion. Pour confirmer cette hypothèse des études supplémentaires sur la structure et le comportement thermomécanique du Nafion ont été effectuées par la suite. L'objectif principal ici a été de déterminer la température de transition vitreuse du Nafion.

Une étude bibliographique sur l'état des connaissances actuelles a montré que les propriétés thermomécaniques du Nafion étaient assez complexes et n'étaient pas entièrement connus à ce jour. Pour différents auteurs la température de transition vitreuse est reliée à différentes phases de la structure de ce polymère, conduisant à plusieurs valeurs. De plus, les valeurs de la température de transition vitreuse peuvent varier aussi en fonction du degré d'humidification du Nafion. Ainsi, la littérature n'a pas permis de définir une valeur exacte de la température de transition vitreuse. Un échantillon du Nafion a donc été étudié en utilisant la technique DSC. Il a été démontré que la température de transition vitreuse du Nafion avoisinait les 117°C. Il pouvait donc être attendu qu'une température plus élevée allait conduire à un désavantage majeur dans la fabrication des AMEs. Des observations MEB des coupes transversales des AMEs testées ont confirmées, par la suite, cette hypothèse.

Les résultats des études concernant l'optimisation du processus de fabrication des AMEs nous ont permis d'améliorer significativement les performances des AMEs fabriquées au LACCO et à l'Institut P'. Par exemple, les AMEs fabriquées à 115°C conduisait une augmentation de la puissance maximale débitée par la pile d'environ 40% par rapport aux performances enregistrées pour une AMEs fabriqué à 130°C, température utilisé habituellement au LACCO.

Le deuxième objectif de cette thèse concernait le développement des piles de type SAMFC à combustion directe de glycérol. Ces recherches ont effectuées dans le cadre du projet AMELI-0Pt (Assemblage Membrane Electrodes Innovants pour Pile Alcaline à Membrane sans Platine) dont un des objectifs principaux est le développement d'assemblages membrane-électrodes innovants pour les piles alcalines à membrane anionique (SAMFC).

Les SAMFCs sont des piles alcalines à membrane solide échangeuse d'anions qui fonctionnent à basse température et qui offre la possibilité d'utiliser des combustibles liquides issus de la biomasse. Ces combustibles liquides à température ambiante ont l'avantage majeur de pouvoir être transportés facilement sans aucune contrainte particulière. De plus, la possibilité de valoriser le glycérol comme combustible, fait des piles SAMFCs une technologie non polluante et peu chère à double objectifs : générateur électrique de petites puissances et générateur de composés chimiques industriels à valeur ajoutée. Une comparaison détaillée des piles fonctionnant à basse température de type PEMFC et SAMFC a été préalablement présentée au chapitre 2 de cette thèse.

La première étape de la présente étude concernait la recherche des conditions optimales de fonctionnement d'une pile de type SAMFC, utilisant comme combustible une solution à base de glycérol. Dans une pile de type SAMFC pour réaliser l'oxydation la plus complète possible du glycérol, pour assurer la continuité du courant au sein de l'anode et pour augmenter les performances en pile, la solution de combustible doit impérativement contenir des ions hydroxyles. L'étude a donc débuté par la détermination des meilleures compositions et concentrations de combustible liquide conduisant à des performances optimisées de la SAMFC. Deux bases, le NaOH et le KOH, ont été utilisées comme sources d'ions OH. Le problème a été traité en faisant appel à un plan d'expériences fractionnaire simple.

Les tests effectués ont permis de conclure que le combustible le plus approprié au fonctionnement des piles SAMFC, était une solution à base de glycérol 1M et NaOH 4M. Par la suite, des travaux complémentaires sur l'optimisation des conditions opératoires en pile ont révélé certaines limitations liées au transport de matière ; cela nous a permis plus loin d'identifier des paramètres importants pour l'amélioration de performances des piles SAMFC. En particulier, il a été démontré que à partir d'une valeur critique du débit de combustible ($Q_A = 10 \text{ ml min-1}$), les limitations provenant du transport de matière à l'anode pouvait être minimisées.

Les résultats obtenus lors des études sur l'optimisation des paramètres de fonctionnement des SAMFCs, ont conduit à mettre en place un protocole pertinent de tests en pile. Grace à ce protocole, des campagnes de tests en piles ont été réalisées pour comparer en situation réelle les diverses briques développées au cours du projet AMELI-0Pt, à savoir les catalyseurs et les électrodes sans/ou avec peu de platine, fabriqués au LACCO, et les membranes préparées à l'IEM (Institut Européen des Membranes).

Les mesures en pile réalisées sur des assemblages équipés d'anode à base de catalyseurs sans/où avec peu de platine ont conduits à des résultats très encourageants, avec notamment une augmentation visible des performances électriques par rapport anodes à base de catalyseurs de platine (Pt/C). Un catalyseur Pd₉Bi₁/C a conduit à des performances équivalentes à température ambiante et supérieure à 60°C à celles obtenues avec une anode à base de Pt/C dans les mêmes conditions. L'importance de l'addition du Bi au Pt et au Pd a été démontré : cette modification avec une rapport atomique Pt/bi et Pd/Bi de 9/1 a conduit à augmenter significativement (environ deux fois) l'activité catalytique des métaux nobles. D'autre part, il a aussi été démontré que des catalyseurs sans platine, notamment à base de Pd, pouvaient être utilisés à l'anode des SAMFC. De plus, il a été observé que le remplacement de la moitié des atomes de platine par le palladium dans un catalyseur à base de Pt (Pt₅Pd₅/C), n'entraînait aucune diminution de l'activité catalytique, mais qu'au contraire, elle conduisait à l'augmentation (environ 30%) des performances électriques des piles sous certaines conditions de température.

Il a également été montré par les tests en pile que les techniques de modification de surface des membranes par traitement plasma utilisées par l'IEM conduisaient à des modifications des propriétés de surface conduisant à des résultats très encourageants en termes de gestion de l'eau, de perméabilité aux réactifs et de conductivité, laissant pointer de nouvelles possibilité de développement des membranes anioniques, avec la possibilité de tripler encore les performances électrique des piles.

Le troisième objectif de cette thèse concernait le développement d'une métrologie spécifique pour la mesure de la température dans le cœur des piles. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet « CHAMEAU » du programme PAN-H de l'ANR. En particulier, il s'agissait de développer une maquette instrumentée par des capteurs spécifiques pour la mesure de la température dans la couche active des AMEs. La température ainsi déterminée est comparée à celle mesurée sur les plaques bipolaires et à la température de consigne. Deux types de capteurs ont été principalement étudiés : les capteurs fils thermo résistifs en Ta et les capteurs distribués type film multicouche. L'avantage principal des capteurs thermo-résistifs en Ta réside dans la possibilité d'une isolation électrique du capteur par le dépôt d'une couche oxyde. Ce type d'isolation électrique a déjà démontré son efficacité dans des milieux très agressifs.

En ce qui concerne les capteurs thermo-résistifs, plusieurs briques ont été réalisées. Dans un premier temps, le capteur thermo-résistif conçu pour mesurer la température à l'interface de la couche active et de la membrane, a été intégré directement dans l'AME lors de sa fabrication par le pressage à chaud. Ce type de concept ouvre la possibilité d'instrumentation des AME dites « commerciales » par des capteurs permettant la mesure de température de la couche active.

Une deuxième alternative concernait le développement d'une maquette de pile instrumentée par des capteurs résistifs sans utilisation de pressage à chaud. Dans ce cas, les fils de Ta ont été insérés dans l'AME entre la couche active déposée directement sur la membrane et la couche de diffusion : l'AME est alors compressé mécaniquement à froid. Plusieurs mesures ont ensuite être réalisées ; les capteurs thermo-résistifs étant insérés soit du côté anodique de la pile, soit du côté cathodique.

Les capteurs thermo résistifs intégrés dans l'AME ont montré la possibilité de suivre en temps réel la température de la couche active. Il a été démontré que la température de la couche active était très différentes (plusieurs degrés) de la température de consigne mesurée au niveau des plaques de maintiens par des capteurs conventionnels. Ces résultats ont bien évidemment une conséquence directe sur la gestion thermique et de l'eau dans le cœur des piles.

Par la suite, il a été observé que la température de la couche active ne variait linéairement avec le courant débité par la pile, comme il avait été montré auparavant par des certains auteurs. En effet, la variation de température suit la puissance thermique développée au cours des réactions chimiques, ce qui, en fonction du régime de fonctionnement de la pile peut évoluer très différemment. Il est apparu que pour des régimes galvanostatiques (à courant constant), la membrane était soumise à des variations thermiques plus importantes que pour des régimes potentiostatiques (à tension constante). Aussi, lors des tests en polarisation, au moyen de la mesure de température de la couche active, certains phénomènes ont pu être observés qui ne pouvaient pas être identifiable à partir du simple enregistrement de courbes courant/tension classique. En particulier, il à été observé lors du test en polarisation, que la température de la couche active ne restait pas forcément constante pour une valeur constante de la tension de pile. Le temps d'échantillonnage en tension (temps entre deux pas de tension) était 60s dans ces tests. Par contre, les courbes courant-tension relevées par le banc de tests sont obtenues à une valeur constante du courant pour chaque valeur de tension, donc une valeur constante de la puissance débitée par la pile. Cela implique que les performances électriques enregistrées au moyen du relevé de courbes courant-tension ne permettent pas la caractérisation réelle des piles en fonctionnement.

De plus, lors des mesures de la température de la couche active pendant les tests en polarisation, un autre phénomène marquant a attiré notre attention. Il est apparu que lorsque la pile était mise en circuit ouvert au cours d'un régime de fonctionnement quelconque à courant non-nul, le capteur enregistrait une chute brusque de la résistance électrique, ce qui traduisait une chute de la température de la couche active. Un refroidissement local serait en mesure de se produire, cependant l'étude de ce phénomène reste à approfondir.

Pour pallier à la limitation spatiale des mesures de température par les capteurs thermo-résistifs, un concept de capteurs intelligents de température type fil/film multicouches, permettant d'obtenir la distribution d'un champ de température le long du capteur à travers des mesures de son impédance, a aussi été envisagé. En se dispensant pour le moment des difficultés techniques de fabrication, la faisabilité de ce type des capteurs a été démontrée par des simulations numériques. Le dimensionnement de ces capteurs a été réalisé par des simulations numériques avec l'objectif de fabrication dans un proche avenir.

Annexes

A. Annexe relative au chapitre 3

A.1 La planification expérimentale

La planification expérimentale (PE) correspond à une suite des expériences organisée à l'avance de manière à déterminer, en un minimum d'essais et avec un maximum de précision, l'influence de multiples paramètres, appelées facteurs, sur une ou plusieurs réponses. Théoriquement la PE regroupe un ensemble des outils algébriques et statistiques destinés à analyser le comportement d'un système expérimental dans le but d'en comprendre et optimiser le fonctionnement.

A.2 Terminologie

La PE est une science de l'organisation des essais et de modélisation des résultats expérimentaux qui nécessite avant tout, une terminologie adaptée et précise, et une mise en œuvre rigoureuse.

A.2.1 Les facteurs

Les facteurs sont les variables que l'on désire à étudier, sont les causes qui provoquent le phénomène. Ils représentent les variables d'entré du système à étudier, variables indépendantes les unes des autres.

Tous les facteurs dont les effets sont à analyser doivent être étudiés en même temps pour prendre en compte leurs couplages en vue de mieux comprendre le comportement du système étudié, et d'être en mesure d'effectuer des prévisions.

Les facteurs étudiés peuvent être quantitatifs (pression, température, intensité, etc.) ou qualitatifs (lots de matière, machines, modes opératoires, etc.).

Les valeurs d'un facteur sont appelées niveaux ou modalités. Dans certains cas, nous utiliserons également les termes réglage, valeur ou position pour désigner l'attribut ou le niveau d'un facteur.



Figure A.1. Facteur et domaine du facteur

L'ensemble des valeurs qui peut prendre le facteur entre la limite inferieure et la limite supérieure, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement domaine du facteur (Figure). Selon l'étude, un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.

A.2.2 Le domaine d'étude

Le domaine expérimental ou Domaine d'Etude (DE) peut être défini comme l'ensemble de tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur, un espace k-dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles pour les k facteurs .Par exemple lorsque k = 2 facteurs chacun avec deux niveau, le DE serra représenté par un carré dont les sommets représentera les points expérimentaux du PE. Dans le cas d'un PE ou on étudiera trois facteurs à deux niveaux, nous obtiendrons pour le DE un cube, donc un PE avec huit essais à réaliser (Figure).



Figure A.2. Domaine d'étude pour un PE à trois facteurs à deux niveaux

A.2.3 La réponse

Les variables de sortie du système à étudier, appelées aussi des variables dépendantes, désignent les réponses. Elles sont des caractéristiques mesurables d'un produit ou d'un processus dont la variation est analysée en fonction des variations des facteurs.

En tenant compte que la réponse doit être la plus représentative possible du phénomène observé ce n'est qu'en fonction des objectifs et des contraintes qu'elle peut être définie.

Le choix des réponses ne relève pas directement de la théorie des PE mais plus précisément il s'agit de cibler les phénomènes à étudier.

Les réponses définies doit donc satisfaire quelques conditions:

- être caractéristiques de l'objectif de l'étude,
- être quantitatives,
- être économiques, facile et rapides à mesurer.

A.2.4 La surface de réponse

L'ensemble des réponses correspondantes à l'ensemble des toutes les pointes du DE, définissent une surface appelée surface de réponse. Généralement on ne connait que les réponses, des points expérimentaux, ainsi pour obtenir une approximation de la surface de réponse il faut utiliser une interpolation des réponses connues.

A.2.5 Le plan d'expériences (PE)

Chaque point du domaine d'étude représente des conditions opératoires possibles, donc des expériences possibles. L'ensemble des points expérimentaux qui répondent à des propriétés bien précis on le dénomment « Plans d'expériences ».

Un plan d'expériences P est représenté par la combinaison des niveaux des facteurs dont la réponse du modèle doit être observée. On parle d'un tableau ou d'une matrice appelé la matrice d'expériences, dans laquelle:

N° essai	Facteur 1	Facteur 2
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1

Tableau A.1. Matrice d'expériences

- la première colonne identifie les essais,
- les colonnes suivantes indiquent les niveaux des facteurs,
- les lignes représentent des combinaisons des facteurs pour des expériences à réaliser.

Si la matrice est écrite en utilisant les unités physiques habituelles des facteurs, on parle alors de matrice de travail ou feuille de travail.

Les matrices d'expériences sont utilisables dans la modélisation des PE et les feuilles de travail sont plus utiles dans la réalisation proprement dite des expériences.

A.2.6 Matrice des effets

Lorsque la matrice d'expériences a été conçue pour pouvoir trouver les effets de chaque facteur sur la réponse et les éventuelles interactions entre les facteurs, il faut construire la matrice des effets.

Cette matrice est construite à partir de la matrice d'expérience ainsi:

- la première colonne identifie les essais,
- la deuxième colonne identifie la moyenne des réponses. Elle prend toujours dans toutes les lignes, la valeur +1.
- les n colonnes suivantes identifient les effets des n facteurs, les mêmes colonnes avec les niveaux des facteurs de la matrice d'expériences,
- les dernières colonnes identifient les interactions entre facteurs. Elles seront calculées en multipliant les colonnes des facteurs à interagir entre eux.

N° essai	Réponse au centre	$Effet \ F_1$	$Effet \; F_2$	Interaction F_1F_2
1	+1	-1	-1	+1
2	+1	-1	+1	-1
3	+1	+1	-1	-1
4	+1	+1	+1	+1

Tableau A.2. Matrice des effets.

L'effet principal du facteur F_1 au niveau i, noté EF_{1i} , est calculé de la manière suivante :

 EF_{1i} = Moyenne des réponses lorsque F_1 est au niveau i - Moyenne générale (A.1)

L'effet moyen d'un facteur est défini comme étant la moitié de l'effet global.



Figure A.3. Effet d'un facteur

On distingue :

- L'effet global : y₂-y₁,
- L'effet moyen : $(y_2-y_1)/2$.

A.2.7 Notion d'interaction

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre n une interaction entre n facteurs. L'interaction $IF_{1i}F_{2j}$ est recherchée à partir des résultats moyens des essais réalisés lorsque le facteur F_1 se trouve au niveau i et le facteur F_2 au niveau j. Dans tous ces essais, l'effet EF_1 joue sur la réponse, de même que l'effet EF_2 . Si M est la moyenne générale des essais, il est possible d'écrire :

$$IF_{1i}F_{2j} = Moyenne des réponses lorsque F_1=i, F_2=j-M - EF_1 - EF_2$$
 (A.2)

Comme pour les effets principaux, nous pouvons représenter les interactions sur un graphe qui facilite l'interprétation des résultats (Figure A.4). La présence d'une interaction apparaît sur ce graphe lorsque les deux droites ne sont pas parallèles.



Figure A.4. Interaction entre facteurs

A.3 Modélisation et interprétation

Pour répondre aux objectifs de l'étude, la méthode des plans d'expériences va conduire à modéliser la relation reliant les facteurs aux réponses. Pour cela on part du principe que le système étudié est régi par une loi de comportement stable, qui en général est mal connue.

La loi de comportement sera décomposée en une part déterministe décrivant l'influence des facteurs et une part aléatoire représentant la variabilité naturelle du phénomène. La part déterministe de la loi de comportement sera modélisée algébriquement. Elle caractérisera l'influence moyenne des facteurs dites effets et de leurs couplages que nous appellerons par la suite interactions.

La part aléatoire de la loi de comportement sera modélisée statistiquement par une loi de probabilité caractérisant la variabilité naturelle du phénomène.

Les coefficients du modèle algébrique retenu seront estimés à partir des résultats du plan d'expériences P.

A.3.1 Le model de la régression linéaire

Soit un système à étudier. Le système peut être un produit, un processus ou un dispositif quelconque.

Les grandeurs à étudier/optimiser dans ce système sont caractérisées par les réponses (y₁, y₂, ..., y_N). Elles peuvent correspondre, par exemple, à des performances à optimiser, ou à des défauts à minimiser.

Soient $(x_1, x_2, ..., x_k)$, les variables ayant a priori une influence sur l'une ou plusieurs de ces réponses. Elles seront dans la suite appelées facteurs. Le système étudié sera considéré comme une boîte noire. On cherchera simplement à définir de manière expérimentale la relation entre chacune des réponses et les différents facteurs étudiés, sans se préoccuper des phénomènes physiques, chimiques, mécaniques, qui régissent ces relations.

La modélisation expérimentale doit permettre de définir les conditions d'utilisation optimale et de déterminer les facteurs à contrôler ou à piloter afin de maîtriser le procédé.

L'objectif est de trouver un modèle mathématique décrivant les variations la réponse y prenant les valeurs $(y_1, y_2, ..., y_N)$ en fonction des facteurs $(x_1, x_2, ..., x_k)$ avec :

- N : le nombre d'expériences ;
- p : le nombre de coefficients du modèle postulé ;
- y : le vecteur colonne des réponses expérimentales y_i, i=1.. N

$$\boldsymbol{y}^{T} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{y}_{1}, \boldsymbol{y}_{2}, \dots, \boldsymbol{y}_{N} \end{bmatrix}$$
(A.3)

L'outil statistique le plus habituellement mis en œuvre pour l'étude de données multidimensionnelles est représenté par la méthode de la régression multilinéaire ou une variable quantitative y dite à expliquer est mise en relation avec k variables quantitatives $(x_1, x_2, ..., x_k)$ dites explicatives.

Si on pose :

• X : la matrice N × p, appelée matrice du modèle ou matrice des effets :

$$X = \begin{bmatrix} +1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1,p-1} \\ +1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2,p-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ +1 & x_{N1} & x_{N2} & \cdots & x_{N,p-1} \end{bmatrix}$$
(A.4)

• E : le vecteur colonne des paramètres à estimer E_i :

$$E^{T} = \begin{bmatrix} E_{1} & E_{2} & \dots & E_{p-1} \end{bmatrix}$$
(A.5)

• e : le vecteur colonne des erreurs expérimentales, aléatoires ε_i :

$$\boldsymbol{e}^{T} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} & \boldsymbol{\varepsilon}_{2} & \dots & \boldsymbol{\varepsilon}_{N} \end{bmatrix}$$
(A.6)

Le modèle matriciel, s'écrit sous la forme classique suivante :

$$\begin{bmatrix} y_{1} \\ y_{2} \\ \vdots \\ y_{N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1,p-1} \\ +1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2,p-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ +1 & x_{N1} & x_{N2} & \dots & x_{N,p-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1} \\ E_{2} \\ \vdots \\ E_{p-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \vdots \\ \varepsilon_{N} \end{bmatrix}$$
(A.7)
$$y = XE + e$$
(A.8)

Les réponses calculées par les modèles utilisés ne sont généralement pas exactement égales aux réponses mesurées expérimentalement. Pour chaque expérience existe alors un écart ε :

$$y = X\hat{E} + \varepsilon \tag{A.9}$$

Mathématiquement, le vecteur des résidus se définit comme suit :

$$\varepsilon = y - \hat{y} \tag{A.10}$$

L'objectif est donc le calcul du vecteur \hat{E} , valeur estimée du vecteur E. Pour ce la en fonction de l'objectif de l'étude, du PE étudié, il existe différents types de modèle empiriques envisageables.

A.3.2 Hypothèses de la régression linéaire

Pour pouvoir être calculé les coefficients des facteurs, la méthode de régression linaire nécessite certaines hypothèses :

- la réponse est la somme d'une quantité non aléatoire et d'une quantité aléatoire ;
- les paramètres inconnus $E_{0,...,} E_{p\cdot 1}$ sont supposés constants ;
- les écarts dits de modélisation ε sont purement aléatoires et ne contiennent pas d'erreurs systématiques ;
- les écarts ne sont pas corrélés entre eux ;
- les écarts sont normalement distribués ;
- les écarts (ou résidus) ont une moyenne nulle : *Esp*(ɛ_i) = 0 , où *Esp* représente l'espérance ou la fonction moyenne arithmétique ;
- les écarts sont issus d'une seule et même population et sont identiquement distribués. Ceci peut se traduire par l'équation : Var(ε) = σ² I, où Var représente la fonction variance, σ l'écart type et I la matrice identité. La variance d'une variable est une mesure de la dispersion de ses valeurs autour de sa valeur moyenne;
- la distribution des écarts ne dépend pas des niveaux des facteurs.

A.4 La modélisation et les plan d'expériences

En fonction des objectifs ciblés il existe deux types des plans: les plans de criblage qui permettent de découvrir les facteurs les plus importantes et ses influences sur les réponses, et le plans de modélisation qui nous permettent d'aller plus loin dans la modélisation du phénomènes en trouvent des optimum ou des minimum.

A.4.1 Les plans de criblage

Ils sont mis à profit pour explorer un domaine expérimental inconnu. Les plans sont alors conçus de manière à isoler les facteurs influents et examiner les effets principaux des facteurs.

Le modèle empirique à suivre dans le calcul des effets serra un modèle additif sans couplage :

$$y = \hat{E}_0 + \sum_{i=1}^{\kappa} \hat{E}_i x_i + \varepsilon$$
(A.11)

où E₀ représente la moyenne arithmétique des réponses mesurées y à partir des N expériences du plan.

$$\hat{E}_{0} = \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y_{i}$$
(A.12)

Le nombre d'inconnues à estimer est défini à partir de la relation suivante :

$$p = 1 + \sum_{i=1}^{k} (m_i - 1)$$
(A.13)

avec :

• mi nombre de modalités du facteur xi.

A.4.2 Le plan factoriel complet

Un plan factoriel complet est un plan dans lequel toutes les combinaisons distinctes de niveaux des facteurs sont présentes.

Le nombre des combinaisons de niveaux $n_{\rm c}$ est donné par le produit des nombres des niveaux de chaque facteur.

$$n_c = n_A * n_B * n_C \tag{A.14}$$

Par exemple si on a trois facteurs à et chacun à deux niveaux on dit plan factoriel 2^3 .

On peut d'ailleurs avoir aussi, chaque combinaison présente plusieurs fois dans un plan, alors le plan se dit uniformément répété.

Le plan complet il est gourmand en essaies des qu'on dépasse trois facteurs. Il peut servir à faire du criblage mais de la modélisation aussi.

Lorsque l'on utilise un criblage et on veut préciser l'effet moyen des facteurs par des interactions d'ordre une (interaction entre deux facteurs) il est envisageable d'utiliser dans la modélisation un modèle additif avec couplage :

$$y = \hat{E}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{E}_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \hat{E}_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
(A.15)

Les termes \hat{E}_{i} et \hat{E}_{ij} symbolisent respectivement les effets moyens des facteurs x_i et les interactions d'ordre un entre les effets des facteurs x_i et x_j . Le nombre d'inconnues à estimer est:

$$p = 1 + \sum_{i=1}^{k} (m_i - 1) + \sum_{i \neq j} (m_i - 1)(m_j - 1)$$
(A.16)

A.4.3 Le plan fractionnaire

Le plan fractionnaire est un plan factoriel incomplet dans lequel sont présentés toutes les niveaux des facteurs mais ne sont pas présentés toutes les combinaisons possibles de niveaux. Il s'agit un effet d'une partie d'un plan factoriel complet.

Ce type de plan permet d'étudier beaucoup des facteurs, et s'ils sont bien interprétés peuvent nous donner aussi des informations sur les interactions entre facteurs.

A.4.4 Les plans de modélisation ou les plans de surface de réponse.

Son utilisation est intéressante dès lors qu'il faut effectuer des optimisations, mettre au point des formulations permettant d'estimer les interactions entre facteurs ainsi que les effets quadratiques.

Les PSR sont mises en œuvre pour élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés. Cette technique vise à déterminer les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative.

L'optimisation d'une réponse ou la recherche d'un compromis entre plusieurs réponses consiste à définir, au sein du domaine expérimental, un réglage des facteurs permettant de satisfaire au mieux les exigences énoncées en termes de réponse.

La modélisation d'une surface de réponse s'appuie sur l'analyse de la variation des résultats d'essais obtenus suite à un PE. La surface de régression ainsi obtenue doit posséder une qualité descriptive et prédictive devant être la meilleure possible au sein du domaine expérimental.

Lorsqu'on veut utiliser les surface des réponses, trouver des éventuelles courbures de facteurs, prévoir un optimum, la modélisation doit s'appuyer sur un model de deuxième dégrée :

$$y = \hat{E}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{E}_i x_i + \sum_{i=1}^k \hat{E}_{ii} x^2_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \hat{E}_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
(A.17)

A.5 Démarche méthodologique d'un PE

Toute expérience doit être l'objet d'une planification précise qui se concrétise sous la forme d'un plan d'expériences ou protocole expérimental. La démarche méthodologique d'un PE peut être décomposée en différentes étapes.

Etape A : Définition des objectifs et des réponses

En tenant compte des objectifs à atteindre, il est d'abord nécessaire de faire la liste des réponses expérimentales qui peuvent être étudiées.

Etape B : Choix des facteurs et du domaine expérimental

C'est de loin l'étape la plus importante dans la conduite d'un PE. Il faut :

- Sélectionner les paramètres, choisir les modalités et les interactions à étudier.
- Recenser les paramètres pouvant influencer la réponse.
- Identifier les interactions susceptibles d'être recherchées.
- Dissocier les facteurs principaux des facteurs bruits.
- Fixer le domaine d'étude pour chacun des facteurs.

Etape C : Proposition d'un modèle

Le plan le plus adapté à la situation sera retenu. Le plan doit présenter les propriétés suivantes :

- Bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt.
- Aboutir pour la valeur de la réponse étudiée à une estimation de qualité acceptable.

Etape D : Estimation des coefficients du modèle

La valeur de la réponse expérimentale doit pouvoir être estimée avec une qualité acceptable en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt.

Etape E : Validation du modèle

Deux possibilités existent. Soit le modèle est validé, ce qui signifie qu'il représente suffisamment bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental et dans ce cas, les objectifs sont atteints ; nous pouvons utiliser ce modèle pour faire de la prévision en n'importe quel point du domaine expérimental. Soit le modèle n'est pas validé et alors son utilisation n'est pas possible. Il faut donc s'acheminer vers la proposition d'un modèle différent.

Etape F : Mise en œuvre et suivi

Le calcul de la réponse est possible en tout point du domaine expérimental. A partir du modèle calculé, nous pouvons prédire les résultats correspondant à la configuration optimale du produit ou du processus.

B. Annexe relative au chapitre 5

B.1 Polynômes de Chebyshev

Dans la théorie de l'approximation il est possible d'obtenir des polynômes très proches d'un polynôme optimal en développant une fonction donnée avec des polynômes de Chebyshev puis en coupant le développement à un certain degré. Ce procédé est semblable au développement en séries de Fourier d'une fonction, en analyse de Fourier, mais en utilisant les polynômes de Chebyshev au lieu des fonctions trigonométriques habituelles. Si on calcule les coefficients dans le développement de Chebyshev d'une fonction f:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n T_n(x)$$
 (B.1)

et on coupe la série obtenue après le $N^{\text{ème}}$ terme, on obtient un polynôme de degré N approchant la fonction f.

La raison pour laquelle l'utilisation de ce polynôme est intéressante réside dans le fait que l'erreur résultant de la coupure est approximativement égale au terme suivant immédiatement la coupure. C'est-à-dire que, le premier terme juste après la coupure domine la somme de tous les termes suivants appelés reste de la série.

On appelle polynômes de Chebyshev de première et deuxième espèce respectivement, les polynômes de degré n, définis sur [-1, 1] par :

$$T_n(x) = \cos(n\theta), \quad x = \cos(\theta)$$
$$U_n(x) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta}, \quad x = \cos(\theta)$$
(B.2)

avec :

$$P_{n+1}(x) + P_{n-1}(x) = 2xP_n(x), \quad P = T, U$$
 (B.3)

B.2 Les matrices de différentiation

Soit un polynôme p(x) de degré n. On suppose qu'on connait les valeurs de ce polynôme en n+1 points $x_0....x_n$. Ces valeurs caractérisent uniquement ce polynôme et détermine aussi les valeurs de la dérivée $p'(x) = \frac{dp(x)}{dx}$ dans les mêmes n+1 points. Chacune des dérivatives peut être exprimées comme une combinaison linaire entre les valeurs données d'une fonction. Les relations qui définissent cette combinaison peuvent être écrites sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} p'(x_0) \\ \vdots \\ p'(x_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{0,0} & \dots & d_{0,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{n,0} & \dots & d_{n,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p(x_0) \\ \vdots \\ p(x_n) \end{pmatrix}$$
(B.4)

avec $D = \{d_{j,k}\}$ la matrice de différentiation.

On suppose maintenant que les points x_j sont les n+1 racines d'un polynôme quelconque $P_{n+1}(x)$ de degré n + 1. Si pour k = 0, ..., n on met $p_k(x) = \frac{P_{n+1}(x)}{x - x_k}$, $p_k(x)$ polynôme de degré n et x_k est une racine du P_{n+1} alors on peut démontrer que :

$$p_{k}(x_{k}) = P'_{n+1}(x_{k})$$

$$p_{k}(x_{j}) = 0, \quad j \neq k$$

$$p'_{k}(x_{k}) = \frac{1}{2}P''_{n+1}(x_{k})$$

$$p'_{k}(x_{j}) = \frac{P'_{n+1}(x_{j})}{x_{j} - x_{k}}, \quad j \neq k$$

On met $p(x) = p_k(x)$ et la matrice D devient :

$$d_{k,k} = \frac{1}{2} \frac{P_{n+1}''(x_k)}{P_{n+1}'(x_k)}$$
(B.5)

$$d_{j,k} = \frac{P'_{n+1}(x_j)}{(x_j - x_k)P'_{n+1}(x_k)}, \qquad j \neq k$$
(B.6)

Donc la relation (B.4) peut être écrite comme suit:

$$\begin{pmatrix} p'(x_0) \\ \vdots \\ p'(x_n) \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} p(x_0) \\ \vdots \\ p(x_n) \end{pmatrix}$$

avec une équation duale pour la dérivé du second degré :

$$\binom{p''(x_0)}{\vdots} = D_2 \binom{p(x_0)}{\vdots} \\ p''(x_n)$$

En particulier on suppose que les n+1 points sont des points $y_k = \cos\left(\frac{k\pi}{n}\right)$ qui sont les racines du polynôme $P_{n+1}(x) = (1 - x^2)U_{n-1}(x)$ et les extrema du polynôme $T_n(x)$ sur [-1,1]; $T_n(x)$, $U_n(x)$ sont les polynômes de Chebyshev de première et deuxième espèce respectivement.

En substituant $x = cos(\theta)$, on obtient pour $P_{n+1}(x)$ les relations suivantes :

$$P_{n+1}(x) = \sin(\theta)\sin(n\theta)$$
$$P'_{n+1}(x) = \frac{-\cos(\theta)\sin(n\theta) + n\sin(\theta)\cos(n\theta)}{\sin(\theta)}$$
(B.7)

$$P''_{n+1}(x) = \frac{-\cos^2(\theta)\sin(n\theta) - n\sin(\theta)\cos(\theta)(n\theta) + (1+n^2)\sin^2(\theta)\sin(n\theta)}{\sin^3(\theta)}$$

Pour $\theta_k = \frac{k\pi}{n}$ on a $sin(n\theta_k) = 0$ et $cos(n\theta_k) = (-1)^k$ et donc la relation (B.7) va devenir :

$$P'_{n+1}(y_k) = \begin{cases} -(-1)^k n, & 0 < k < n, \\ -2n, & k = 0 \\ -2(-1)^n n, & k = n \end{cases}$$
$$P''_{n+1}(y_k) = \begin{cases} (-1)^k n \frac{y_k}{1-y_k^2}, & 0 < k < n, \\ -2n \frac{1+2n^2}{3}, & k = 0 \\ 2(-1)^n n \frac{1+2n^2}{3}, & k = n \end{cases}$$
(B.8)

Pour chacun des cas, les valeurs pour k = 0 et k = n sont obtenues aux limites $x \to 1$ et $x \to -1$, respectivement.

On substitue (B.8) en (B.5) et (B.6) et on retrouve les éléments caractéristiques de la matrice D :

$$d_{j,k} = \frac{(-1)^{k-j}}{y_j - y_k}, \qquad 0 < j \neq k < n, \qquad d_{k,k} = -\frac{1}{2} \frac{y_k}{1 - y_k^2}, \qquad 0 < k < n$$

$$d_{0,0} = \frac{1}{6} (1 + 2n^2), \qquad \qquad d_{n,n} = -\frac{1}{6} (1 + 2n^2) \qquad (B.9)$$

$$d_{0,k} = 2 \frac{(-1)^k}{1 - y_k}, \qquad 0 < k < n, \qquad d_{k,0} = -\frac{1}{2} \frac{(-1)^k}{1 - y_k}, \qquad 0 < k < n$$
$$\begin{split} & d_{k,n} = \frac{1}{2} \frac{(-1)^{n-k}}{1+y_k}, \qquad 0 < k < n, \qquad d_{n,k} = -2 \frac{(-1)^{n-k}}{1+y_k}, \qquad 0 < k < n \\ & d_{0,n} = \frac{1}{2} (-1)^n, \qquad \qquad d_{n,0} = -\frac{1}{2} (-1)^n \end{split}$$

Par la suite on applique la théorie présenté ci-dessus pour la simulation de la réponse d'un capteur distribué. Soit l_x la longueur du capteur et x, l'axe longitudinale [-1,1] ; on a pour $x = n \rightarrow I(x) = I_n$ et l'équation (5-15) transposé sous format matriciel devient :

$$D_2 I_{n,k} - (A + i\omega_k \Psi_n) I_{n,k} = 0, \qquad \Psi - \text{vecteur avec } n = 1 \dots N - 2 \text{ valeurs} \quad (B.10)$$

avec :

- D₂-matrice de différentiation d'ordre 2.
- N le nombre de points sur l'axe x,
- k = 1...M compteur des fréquences.

L'algorithme utilisé pour la résolution numérique des capteurs distribués est présenté dans le Tableau B.1.

1. Pour un intervalle de fréquence choisi (1..M) on mesure la réponse du capteur aux limites $C_{j,0}$ et $C_{j,f}$ avec $\omega_j = 1 \dots M$;

2. Dans l'équation 5-17 on spécifie une approximation initiale pour la distribution spatiale $F_{0,k}$ (à température constante) et une solution initiale $C_{j,0}$;

 $D_2 \delta_n i \varepsilon_n = 0$

3. On initie la procédure des itérations 5-18 à laquelle on ajoute une équation de régularisation de type :

avec :

- i unité complexe ;
- ϵ_n -paramètre de régularisation au pas n.

4. On ressoude le système d'équations linéaires par la méthode des moindres carrées ;

5. Si $\|\delta_n\|$ est plus grand que $\varepsilon_f - fixée$ alors on retourne au pas 3 sinon on passe à 6. 6. A partir de la distribution du R(x) trouvé on calcule le profile de température au long du capteur.

Tableau B.1. Algorithme utilisé pour la simulation numérique de la réponse des capteurs distribués

B.3 Validation de la faisabilité du capteur : matériaux, dimensions.

Du point de vue électrique la modélisation du capteur distribué de longueur L est réalisée par une cascade de circuits électriques tels qu'on voit dans la figure 5.17. Par exemple, si on prend le cas d'une dépendance thermique de la couche diélectrique faible (y_0 = Cte), le circuit équivalent se résume à une cascade de circuits électriques RC composés chacun d'un élément restif de résistance électrique R et d'un condensateur de capacitance C, montés en série.

De par leur configuration série, les circuits RC permettent de réaliser des filtres électroniques passe-bas qui laisse passer les basses fréquences et qui atténue les hautes fréquences, c'est-à-dire les fréquences supérieures à la fréquence de coupure. Pour un circuit RC la fréquence de coupure est donnée par la relation :

$$f_c[Hz] = \frac{1}{2\pi RC} \tag{B.11}$$

avec :

- $\omega_c = 2\pi f_c$ fréquence angulaire ou pulsation ;
- R –la résistance électrique équivalente d'un élément de circuit ;
- C -la capacité électrique équivalente d'un élément de circuit.

Pour disposer d'une réponse correcte d'un capteur distribué il faut travailler sur une gamme de fréquences située juste avant la fréquence de coupure. On obtient donc :

$$f \le f_c = \frac{1}{2\pi RC} \leftrightarrow 2\pi fRC \le 1 \leftrightarrow \omega RC \le 1$$
 (B.12)

ce qui donne pour le circuit équivalent du capteurs distribué l'équation à prendre en compte lors du dimensionnement du capteur:

$$\omega RCL^2 \le 1 \tag{B.13}$$

Pour le dimensionnement réel du capteur, deux géométries ont été utilisé: une géométrie type film et une géométrie type fil.

Dans le cas d'un capteur distribué type film multicouches les relations utilisées lors du dimensionnement du capteur sont :



Figure B.1. Capteur distribué type film multicouches.

$$R_{t} = \rho_{m} \frac{L}{l_{g} e p_{m}}$$

$$C_{t} = \varepsilon_{0} \varepsilon_{r} \frac{L l_{g}}{e p_{d}}$$

$$\rightarrow \omega RCL^{2} = \omega R_{t} C_{t} = 2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_{0} \varepsilon_{r} \rho_{m} \frac{L^{2}}{e p_{m} e p_{d}}$$

$$(B.14)$$

avec :

- ε_0 la permittivité relative du vide;
- ε_r la permittivité relative de l'isolant ;
- ρ_m la résistivité du métal ;
- L la longueur du capteur;
- l_g la largeur du capteur;
- ep_m, ep_d les épaisseurs de la couche métallique sensible et de la couche diélectrique, respectivement.

Et, dans le cas d'un capteur distribué type fil multicouches on va avoir :



Figure B.2. Capteur distribué type fil multicouches.

$$R_{t} = \rho_{m} \frac{L}{\pi R_{1}^{2}}$$

$$C_{t} = 2\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{r} \frac{L}{\ln\left(\frac{R_{2}}{R_{1}}\right)} \right\} \rightarrow \omega RCL^{2} = \omega R_{t}C_{t} = 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_{0}\varepsilon_{r}\rho_{m} \frac{L^{2}}{R_{1}^{2}} \frac{1}{\ln\left(\frac{R_{2}}{R_{1}}\right)}$$
(B. 15)

avec :

- $d_m = 2R_1$ le diamètre du fil métallique sensible ;
- $ep_d = R_2 R_1$ l'épaisseur de la couche diélectrique.

Les matériaux utilisés pour le dimensionnement des capteurs distribués ont été : le Pt, le Ta, l'oxyde de Ta (Ta₂O₅) et la PTFE. Les propriétés caractéristiques des matériaux sont présentées dans les tableaux ci-dessous :

	Та	Pt
ρ_m (Ohm • m)	1.3•10-7	1•10-7
$\varepsilon_0 = 8,84 \ 10^{-12} \ \mathrm{Fm}^{-1}$	Ta_2O_5	PTFE
Er	18-25	2.1

Tableau B.2 Propriétés caractéristiques des matériaux utilisés lors du dimensionnement réel des capteurs distribués.

La théorie développé ci-dessus a permis par la suite de conclure dans la faisabilité des capteurs distribués par un dimensionnent réel de certaines briques possibles.

Table de matières

Introduction générale	1
1. Contexte énergétique et PAC	5
1.1 Les sources d'énergie	5
1.2 La demande en énergie	8
1.3 Enjeux énergétiques	10
1.4 Les piles à combustible	11
1.5 Conclusion	14
2. Les piles à combustibles à basse température de type PEMFC et SAMFC	15
2.1 Les piles à membrane échangeuse des protons (PEMFC)	15
2.1.1 Avantages et désavantages des PEMFCs	15
2.1.2 Les applications des PEMFCs	17
2.1.3 Le principe de fonctionnement des PEMFC	19
2.1.4 La structure et les composants des PEMFC	20
2.1.4.1 L'assemblage membrane-électrodes (AME)	
2.1.4.2 Les plaques bipolaires	23
2.1.5 Performances et rendements	24
2.1.5.1 Les performances idéales	24
2.1.5.2 Performances réelles	
2.1.5.3 Le rendement	
2.2 Les piles à membrane échangeuse d'anions (SAMFC)	
2.2.1 Avantages et désavantages. Applications	
2.2.2 Le principe de fonctionnement des SAMFC	
2.2.3 La structure et les composants des piles SAMFC	
2.2.3.1 L'assemblage membrane-électrodes (AME)	
2.2.3.2 Les plaques bipolaires	
2.2.4 Performances et rendements	
2.3 Conclusion	
2.4 Bibliographie	39
3. Optimisation de la fabrication des AMEs pour les piles à combustible de type PEMFC	41

3.1 Méthodes de fabrication des AMEs	41
3.2 Optimisation des AMEs par pressage à chaud	43
3.2.1 Fabrication des Assemblages Membrane Electrodes	44
3.2.2 La planification expérimentale	45
3.2.2.1 Choix des réponses	46
3.2.2.2 Choix des facteurs et du domaine expérimental	46
3.2.2.3 Choix du plan d'expériences	47
3.2.2.4 Choix du modèle	47
3.2.3 Conditions opératoires et déroulement des expériences	49
3.2.3.1 L'influence de la température sur les performances de la pile	51
3.2.3.2 L'influence de la pression des gaz sur les performances de la pile	53
3.2.3.3 L'influence des débits des gaz sur les performances de la pile	55
3.2.4 Protocole des tests en pile	56
3.2.5 Influence des paramètres de fabrication des AMEs sur les performances électr	iques
des piles	58
3.2.5.1 Analyse du plan factoriel complet	58
3.2.5.2 L'analyse du PE par la méthode des surface de réponses	64
3.2.6 Comportement thermomécanique de la membrane en Nafion®	67
3.2.6.1 La structure chimique du Nafion®	68
3.2.6.2 Analyse DMA et la température de transition vitreuse du Nafion®	69
3.2.6.3 Analyse DSC et température de transition vitreuse du Nafion®	72
3.2.7 Observations MEB des AMEs	73
3.3 Conclusion	76
3.4 Bibliographie	78
4. Contribution à l'optimisation des piles à combustible de type SAMFC	83
4.1 Introduction	83
4.2 Fabrication des AMEs et montage de la pile	84
4.3 Protocole et déroulement des tests en pile	87
4.4 Optimisation des paramètres opératoires	88
4.4.1 L'influence de la composition chimique du combustible	88
4.4.2 L'influence du débit des réactifs sur les performances électriques des SAMFCs	91

4.4.2.1 Influence du débit du combustible	91
4.4.2.2 Influence du débit d'oxygène	92
4.4.2.3 Influence de la température de fonctionnement sur les performances	
électriques des SAMFCs	93
4.5 Test en pile des catalyseurs pour les SAMFCs	95
4.6 Mesures des performances des membranes anioniques pour les SAMFCs	98
4.7 Conclusion	103
4.8 Bibliographie	104
5. Instrumentation spécifique pour la mesure de température des cœurs des piles	109
5.1 Etat de l'art	109
5.2 Instrumentations de piles par des micro-capteurs	110
5.3 Les capteurs thermo-résistifs	112
5.3.1 Le choix des matériaux	113
5.3.2 L'intégration du capteur dans l'AME	114
5.3.3 Mesures de température en piles de type PEMFC	121
5.3.3.1 Mesures en pile en régime de préchauffage	122
5.3.3.2 Mesures en pile en régime stationnaire	123
5.3.3.3 Mesures en pile pendant des tests en polarisation	126
5.4 Capteur intelligent fil /film multicouches	128
5.4.1 Modèle mathématique du capteur distribué film multicouches	130
5.4.2 Détermination du profile de température : problème inverse	132
5.4.3 Validation de la faisabilité du capteur : matériaux, dimensions	137
5.5 Conclusion	140
5.6 Bibliographie	142
Conclusion générale	145
A. Annexe relative au chapitre 3	153
A.1 La planification expérimentale	153
A.2 Terminologie	153
A.3 Modélisation et interprétation	158
A.4 La modélisation et les plans d'expériences	162
A.5 Démarche méthodologique d'un PE	163
B. Annexe relative au chapitre 5	165
B.1 Polynômes de Chebyshev	165

B.2	Les matrices de différentiation	165
B.3	Validation de la faisabilité du capteur : matériaux, dimensions	169

PUBLICATIONS RELATIVES A CETTE THESE

<u>Revue</u>

[1] A. Ilie, M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, S. Martemianov, Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells, Journal of Power Sources.

Communications avec actes

[2] A. Ilie, Ch. Coutanceau, S. Martemianov, Optimization of operational parameters of Solid Anionic Membrane Fuel Cells, The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemistry from Biology to Physics, September 26th - October 1st, 2010, Nice, France.

[3] L. Madier, A. Ilie, Sergueï Martemianov, Generic models of fuel cells and determination of MEA parameters, The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemistry from Biology to Physics, September 26th - October 1st, 2010, Nice, France.

[4] L. Madier , J.-P. Garnier , A.Ilie, S.Martemianov, Modélisation et mesure des températures dans les PEMFCs , Congrès annuel de la SFT, 2 (2009), 841-848.

Communications sans actes

[5] A. Ilie, S. Martemianov, J.P. Maye, J.P. Garnier, L. Madier, C. Coutanceau, Improvement of PEM FC performances by optimization of MEA hot pressing. Conférence Réunion Plénière GDR PACTE-PACEM, La Rochelle, 11-13 Mai 2009.

[6] L. Madier , Sergueï Martemianov , A. Ilie, Développement d'un modèle inverse de PEMFC, Conférence Réunion Plénière GDR PACTE-PACEM , La Rochelle, 11-13 Mai 2009.

[7] L. Madier , A. Ilie, Sergueï Martemianov , J.P Maye, J.P. Garnier, Distribution des températures dans les PEMFC, Conférence Réunion Plénière GDR PACTE-PACEM, Grenoble Minatec , Septembre/Octobre 2008.

Rapports techniques

[8] S. Martemianov, A. Ilie, J.P. Garnier et all., Rapport final relatif à la tache « Diagnostics dans les piles en fonctionnement » du projet « CHAMEAU » du programme PAN-H de l'ANR , 2010.