

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie Électrique

Présentée et soutenue par :

M. SYLVAIN RIGAL

le jeudi 10 décembre 2020

Titre :

Étude du vieillissement et modélisation des piles à combustible PEM Hautes Températures (PEM-HT)

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEETS)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeurs de Thèse :

M. CHRISTOPHE TURPIN

M. AMINE JAAFAR

Rapporteurs :

M. SAMIR JEMEI, UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE

M. YANN BULTEL, INP DE GRENOBLE

Membres du jury :

M. JACQUES ROZIERE, UNIVERSITE MONTPELLIER 1, Président

M. AMINE JAAFAR, TOULOUSE INP, Membre

M. CHRISTOPHE TURPIN, CNRS TOULOUSE, Membre

M. FABIO COCCETTI, IRT SAINT-EXUPERY, Invité

MME MARION SCOHY, GROUPE SAFRAN, Invitée

MME MELIKA HINAJE, UNIVERSITÉ LORRAINE, Membre

Table des matières

Introduction générale **1**

1 État de l'art concernant la modélisation et l'étude du vieillissement de la PàCMEP-HT **15**

1.1 Introduction du chapitre . . . 16
1.2 Généralités concernant la PàC et en particulier la PàCMEP-HT . . . 16
1.2.1 Principe de fonctionnement d'une Pile à Combustible (PàC) . . . 17
1.2.2 Principe de fonctionnement d'une PàC à membrane échangeuse de protons (PàCMEP) . . . 17
1.2.3 À propos de l'élévation de la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT . . . 19
1.2.3.1 Inconvénients de la PàCMEP-BT par rapport à d'autres technologies de PàC . . . 20
1.2.3.2 Gains potentiels liés à l'élévation de la température de fonctionnement . . . 20
1.2.3.3 Limites de la PàCMEP-BT concernant l'élévation de la température de fonctionnement . . . 20
1.2.3.4 Solutions à l'étude en vue d'élever la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT . . . 21
1.2.4 Le PoliBenzimidazole (PBI) dopé à l'acide phosphorique . . . 22
1.2.4.1 Dopage du PBI . . . 23
1.2.5 Avantages de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT . . . 25
1.2.6 Inconvénients de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT . . . 26
1.2.7 Performances typiques de la PàCMEP-HT . . . 27
1.2.8 Applications et degré de maturité de la PàCMEP-HT . . . 28
1.2.8.1 Applications actuelles de la PàCMEP-HT . . . 28
1.2.8.2 Degré de maturité de la PàCMEP-HT . . . 29
1.3 Modélisation de la PàCMEP-HT . . . 29
1.3.1 Modélisation quasi-statique . . . 30
1.3.1.1 Tension réversible . . . 30
1.3.1.2 Pertes d'activation . . . 32
1.3.1.3 Pertes par diffusion des gaz . . . 33
1.3.1.4 Pertes ohmiques . . . 36
1.3.1.5 Contribution des différentes pertes et des électrodes . . . 37
1.3.2 Modélisation du vieillissement . . . 39
1.4 Vieillissement des PàCMEP-HT . . . 39
1.4.1 A propos des conditions opératoires les plus répandues . . . 40
1.4.2 Phénomènes de dégradation en PàCMEP-HT . . . 41
1.4.2.1 Fuites d'acide phosphorique (H_3PO_4) . . . 41
1.4.2.2 Corrosion du support en carbone (graphite) des électrodes . . . 43
1.4.2.3 Dégradation de la surface active de catalyseur (SEA) . . . 44

1.4.2.4 Dégradation de la membrane en PBI/H_3PO_4 . . . 46
1.4.2.5 Conclusions concernant les phénomènes de dégradation observés en PàCMEP-HT . . . 47
1.4.3 Synthèse d'essais de vieillissement de PàCMEP-HT . . . 47
1.4.3.1 Vieillissement en régime permanent . . . 47
1.4.3.2 Vieillissement en régime dynamique . . . 48
1.4.3.3 Vieillissement des EMCs PàCMEP-HT . . . 51
1.4.3.4 Comparaisons du vieillissement en régime dynamique de PàCMEP-BT et de PàCMEP-HT . . . 51
1.4.3.5 Vieillissement à vide . . . 52
1.5 Conclusion du chapitre . . . 53
Références bibliographiques du chapitre . . . 54

2 Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT 59
2.1 Introduction du chapitre . . . 60
2.2 Contexte expérimental . . . 60
2.2.1 Moyens d'essai et technologies testées . . . 60
2.2.1.1 Boitier de test monocellule (MC) et Empilement MultiCellule (EMC) . . . 60
2.2.1.2 Banc dédié aux monocellules (Banc MC) . . . 61
2.2.1.3 Banc dédié aux EMC (Banc EMC) . . . 62
2.2.1.4 Technologies de PàC testées . . . 64
2.2.2 Méthodes et outils de caractérisation de la PàCMEP-HT . . . 65
2.2.2.1 Méthodes de caractérisation . . . 65
2.2.2.2 Outils d'acquisition et de caractérisation . . . 66
2.2.3 Aperçu des campagnes d'essai réalisées et de leur mise en œuvre . . . 67
2.2.3.1 Détails concernant la mise en œuvre des démarrages et arrêts . . . 68
2.2.3.2 Détails concernant la mise en œuvre du rodage . . . 70
2.3 Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT . . . 70
2.3.1 Influence des conditions opératoires sur les courbes de polarisation . . . 70
2.3.1.1 Influence de la température . . . 72
2.3.1.2 Influence du gaz oxydant . . . 72
2.3.1.3 Influence de la surstœchiométrie de gaz . . . 75
2.3.2 Observations concernant les spectres d'impédance . . . 80
2.3.2.1 Observations générales concernant les spectres d'impédance en PàCMEP-HT . . . 80
2.3.2.2 Influence du courant : séparation des arcs de cercle . . . 82
2.3.2.3 Comparaison des AME . . . 83
2.3.2.4 Influence de la température . . . 85
2.3.2.5 Influence du gaz oxydant . . . 86
2.3.2.6 Influence de la surstœchiométrie de gaz . . . 88
2.3.3 Observations concernant la résistance totale de la cellule . . . 89
2.3.3.1 Influence de la température . . . 90
2.3.3.2 Influence du courant de PàC . . . 90
2.3.3.3 Influence de la surstœchiométrie de gaz . . . 92
2.3.3.4 Influence du gaz oxydant . . . 93
2.3.4 Observations concernant le rodage . . . 95
2.3.5 Observations concernant le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude 98
2.3.6 Observations concernant la voltammétrie cyclique . . . 101
2.4 Conclusion du chapitre . . . 104
Références bibliographiques du chapitre . . . 106

3 Modélisation quasi-statique multicondition opératoire 109
3.1 Introduction du chapitre . . . 110
3.2 Modélisation quasi-statique initiale . . . 110
3.2.1 Données expérimentales . . . 111
3.2.2 Présentation du modèle initial . . . 111
3.2.3 Identification paramétrique à l'aide du modèle initial . . . 114
3.2.3.1 Algorithme d'identification paramétrique . . . 114
3.2.3.2 Stratégies d'identifications paramétrique . . . 115
3.2.3.3 Résultats . . . 116
3.3 Dépendance aux conditions opératoires : perfectionnement du modèle initial . . . 122
3.3.1 Modélisation de la densité de courant d'échange à l'équilibre (j_0) . . . 123
3.3.1.1 Observations concernant la dépendance de j_0 aux conditions opératoires . . . 123
3.3.1.2 Prise en compte de la dépendance à la surstœchiométrie d'air . . . 125
3.3.2 Modélisation de la densité de courant limite de diffusion (j_{lim}) . . . 129
3.3.2.1 Observations concernant la dépendance de j_{lim} aux conditions opératoires . . . 129
3.3.2.2 Modélisation de j_{lim} dans la littérature . . . 129
3.3.2.3 Prise en compte de la dépendance à la surstœchiométrie d'air . . . 131
3.3.3 Identification paramétrique du modèle final . . . 139
3.4 Étude de la prédictibilité du modèle final . . . 141
3.4.1 À propos de la résistance ohmique (R_{HF}) . . . 142
3.4.1.1 Sensibilité du modèle à des simplifications concernant la résistance ohmique (R_{HF}) . . . 142
3.4.1.2 Discussion et choix finaux concernant la modélisation de la résistance ohmique de la cellule . . . 143
3.4.2 Prédictibilité à l'extérieur du domaine de l'étude de sensibilité . . . 144
3.4.3 Prédictibilité à l'intérieur du domaine de l'étude de sensibilité : réduction du domaine d'apprentissage . . . 145
3.4.3.1 Théorie des Plans d'Expériences (PEx) fractionnaires : introduction 145
3.4.3.2 Résultats . . . 146
3.5 Prise en compte de la dégradation engendrée par l'étude de sensibilité . . . 150
3.5.1 Prédictibilité à l'extérieur du domaine de l'étude de sensibilité . . . 153
3.5.2 Prédictibilité à l'intérieur du domaine de l'étude de sensibilité : réduction du domaine d'apprentissage . . . 153
3.6 Conclusion du chapitre . . . 155
Références bibliographiques du chapitre . . . 156

4 Étude du vieillissement de la PàCMEP-HT en monocellule et en empilement 159
4.1 Introduction du chapitre . . . 160
4.2 Présentation des campagnes d'endurance à courant constant . . . 160
4.3 Cas des monocellules (MC) . . . 161
4.3.1 Observations concernant l'évolution des performances au cours du temps . . . 161
4.3.1.1 Évolution des courbes de polarisation . . . 161
4.3.1.2 Évolution de la tension durant les phases d'endurance . . . 166
4.3.1.3 Taux de dégradation . . . 168
4.3.2 Dégradations des composants . . . 172
4.3.2.1 Évolutions des performances de la PàC . . . 173
4.3.2.2 Évolution de la tension à vide . . . 174
4.3.2.3 Évolution de la résistance haute fréquence . . . 174
4.3.2.4 Évolution des voltammogrammes, de la surface électro-active et du courant de perméation d'H_2 . . . 175

4.3.2.5 Éléments d'explications des dégradations observées . . . 178
4.3.3 Modélisation des dégradations . . . 180
4.3.3.1 Modélisation quasi-statique des courbes de polarisation . . . 180
4.4 Cas de l'Empilement MutliCellule (EMC) . . . 185
4.4.1 Observations concernant l'évolution des performances au cours du temps . . 185
4.4.1.1 Évolution des courbes de polarisation . . . 186
4.4.1.2 Évolution de la tension durant les phases d'endurance . . . 190
4.4.1.3 Taux de dégradation . . . 192
4.4.2 Dégradation des composants . . . 195
4.4.2.1 Évolutions des performances de la PàC . . . 195
4.4.2.2 Évolution de la tension à vide . . . 196
4.4.2.3 Évolution de la résistance haute fréquence . . . 196
4.4.2.4 Évolution des voltammogrammes, de la surface électro-active et du courant de perméation d'H_2 . . . 197
4.5 Conclusion du chapitre . . . 201
Références bibliographiques du chapitre . . . 203

Conclusion générale **205**

Annexes **209**

A État de l'art complémentaire au chapitre 1 **211**
A.1 Figures annexées . . . 216
A.2 Le système à PàC . . . 221
A.3 Différentes technologies de PàC . . . 221
A.4 La PàC à acide phosphorique (PàCAP) . . . 223
A.4.1 Applications et fabricants de PàCAP . . . 224
A.4.2 Les composants de la PàCAP . . . 224
A.4.2.1 L'électrolyte de la PàCAP . . . 226
A.4.2.2 Les électrodes de la PàCAP . . . 228
A.4.3 La température de fonctionnement de la PàCAP . . . 228
A.4.4 Inconvénients de la PàCAP . . . 229
A.5 La PàC à membranes échangeuses de protons haute température (PàCMEP-HT) . 230
A.5.1 Inconvénients de la PàCMEP-BT par rapport à d'autres technologies de PàC 230
A.5.2 Solutions à l'étude en vue d'élever la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT . . . 231
A.5.2.1 Utilisation de l'eau comme solvant . . . 231
A.5.2.2 Utilisation d'un électrolyte anhydre . . . 233
A.5.3 Le PoliBenzimidazole (PBI) dopé à l'acide phosphorique . . . 233
A.5.3.1 A propos du PoliBenzimidazole (PBI) . . . 233
A.5.3.2 Interaction entre l'H_3PO_4 et le PBI . . . 234
A.5.3.3 A propos du PBI APP . . . 243
A.5.4 Positionnement de la PàCMEP-HT par rapport aux autres technologies de PàC . . . 245
A.5.4.1 Avantages de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT . . . 245
A.5.4.2 Applications de la PàCMEP-HT . . . 249
A.5.4.3 Informations complémentaires à propos de BASF Fuel Cell . . . 250
A.6 Compléments concernant la modélisation de la PàCMEP-HT . . . 251
A.6.1 Pertes par diffusion des gaz : cas de deux couches de diffusion . . . 251
A.6.2 Pertes d'activation : comparatif des différentes approximations de la loi de Butler-Volmer . . . 251
A.6.3 Exemple de modélisation du vieillissement . . . 253

A.6.4 Modèle d'impédance . . . 255
A.6.4.1 Dérivation du modèle quasi-statique . . . 257
A.7 Vieillissement des PàCMEP-HT . . . 258
A.7.1 Dégradation de la SEA . . . 258
A.7.1.1 A propos de la croissance des particules de platine (Pt) . . . 259
A.7.1.2 A propos de la dissolution/redéposition des particules de platine (Pt) . . . 260
A.7.1.3 Caractéristiques de la dégradation de la SEA en PàCAP . . . 261
A.7.2 Dégradations dues aux plaques bipolaires . . . 263
A.7.3 Impact des cycles marche/arrêt sur la durée de vie . . . 264
Références bibliographiques du chapitre . . . 265

B Compléments au chapitre 2 **271**
B.1 Figures et tableaux complémentaires à la section 2.2 - Contexte expérimental . . . 274
B.2 Compléments à la section 2.3 - Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT . . . 280
B.2.1 Figures complémentaires à la section 2.3.1 - Influence des conditions opératoires sur les courbes de polarisation . . . 280
B.2.2 Figures complémentaires à la section 2.3.2 - Observations concernant les spectres d'impédance . . . 287
B.2.3 Figures complémentaires à la section 2.3.3 - Observations concernant la résistance totale de la cellule . . . 297
B.2.4 Compléments à la section 2.3.4 - Observations concernant le rodage . . . 302
B.2.4.1 Tableau complémentaire à la section 2.3.4 - Observations concernant le rodage . . . 302
B.2.4.2 Suivi d'un rodage par SIE . . . 302
B.2.5 Figures complémentaires à la section 2.3.5 - Observations concernant le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude . . . 305
Références bibliographiques du chapitre . . . 308

C Compléments au chapitre 3 **309**
C.1 Figures et tableaux annexés . . . 311
C.1.1 Complément à la section 3.2 - Modélisation quasi-statique initiale . . . 311
C.1.2 Complément à la section 3.3 - Dépendance aux conditions opératoires : perfectionnement du modèle initial . . . 325
C.1.3 Complément à la section 3.4 - Étude de la prédictibilité du modèle final . . . 339
C.1.4 Complément à la section 3.5 - Prise en compte de la dégradation engendrée par l'étude de sensibilité . . . 346
C.2 Démonstration de l'obtention du modèle quasi-statique initial . . . 358
C.2.1 Estimation de la tension réversible. . . . 359
C.2.1.1 Enthalpie libre de formation standard. . . . 360
C.2.2 Estimation des pertes d'activation et de diffusion des gaz. . . . 361
C.2.2.1 Anode . . . 362
C.2.2.2 Cathode . . . 363
Références bibliographiques du chapitre . . . 365

D Compléments au chapitre 4 **367**
D.1 Complément à la section 4.3 - Cas des monocellules (MC) . . . 367
D.2 Complément à la section 4.4 - Cas de l'Empilement MutliCellule (EMC) . . . 379

Références bibliographiques globales **383**

Liste des figures

1.1 Illustration du fonctionnement d'une PàCMEP. 18
1.2 Représentations schématiques du Nafion et du m-PBI. 23
1.3 Illustration du modèle quasi-statique utilisé. 30
1.4 Schéma de principe de la modélisation des pertes par diffusion des gaz dans le cas de l'hydrogène (H_2) à l'anode (modélisation de la diffusion de matière par une loi de Fick). Les notations utilisées se lisent comme suit, pour $[H_2]^*$: concentration d'H_2 à l'interface électrode/électrolyte (au niveau des sites réactifs) pour une densité de courant de cellule $j_{cell} = j_1$. 34
1.5 Courbe de polarisation simulée (a) et tracés des différentes pertes issues d'un modèle de monocellule PàCMEP-HT : pertes d'activation (b), pertes ohmiques (c) et pertes par diffusion (d) des gaz (modélisées par la loi de Nernst). Extrait de [Che06b, fig. 6, p. 1500]. 38
1.6 Densité de puissance en fonction du temps de quatre monocellules qui ont vieilli à tension constante (0,5 V) pour plusieurs températures de fonctionnement. Surface de l'AME : 4 cm^2, charge de Pt : 0,5 $mg_{Pt}.cm^{-2}$, gaz : H_2/O_2 à 1/1 bara. Extrait de [Jen10, fig. 2, p. 116]. 41
1.7 Comparaison de la chute de tension entre le début et la fin de vie (ΔE vs. BOL) en fonction du nombre de cycles marche/arrêt (# of start-stop cycles) entre une PàCMEP-BT et une PàCMEP-HT à 0,2 $A.cm^{-2}$ (**a**) et 0,8 $A.cm^{-2}$ (**b**). Le début de vie est noté BOL pour « Beginning Of Life » en anglais. Conditions expérimentales concernant la PàCMEP-BT : catalyseur en Pt (0,4 $mg_{Pt}.cm^{-2}$), électrode en Ketjenblack, 80 °C, 150 kPa, humidité relative = 66% (en entrée), durée de résidence du front H_2/air = 1,3 s [Yu06]. Conditions expérimentales concernant la PàCMEP-HT : catalyseur en alliage de Pt (0,7 $mg_{Pt}.cm^{-2}$), électrode en Vulcan XC72, 160 °C, 100 kPa, gaz secs, durée de résidence du front H_2/air = 2,5 s. Extrait de [Sch09, fig. 10, p. 216]. 52

2.1 Photographie du boitier BASF Fuel Cell permettant le test de monocellules PàCMEP-HT avec mise en évidence de certains éléments. 61
2.2 Photographie du Banc MC dédié aux tests de monocellules PàCMEP-HT avec mise en évidence de certains composants. 62
2.3 Courbes de polarisation (×, axe de gauche) et puissances associées (○, axe de droite) obtenues par paliers de courant pour plusieurs modèles d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Les flèches noires indiquent l'axe des abscisses auquel la courbe doit être référée. 71
2.4 Densité de puissance obtenue lors d'une courbe de polarisation à 0,2 (○) et 0,7 $A.cm^{-2}$ (□) en fonction de la température pour différents modèles d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 72

2.5 Courbes de polarisation (□, axe de gauche) et puissances associées (∘, axe de droite) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types de gaz oxydants (symbole plein : O_2, symbole vide : air) avec l'AME Advent^{PBI} à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le symbole constitué d'une flèche se refermant sur elle-même (en bas et au milieu du graphe) est utilisé afin d'indiquer le sens de variation de la tension lors de l'aller-retour en courant dans un plan tension-courant (voir note de bas de page n°20). Ici, les tensions correspondant aux courants décroissants sont supérieures aux tensions des courants croissants. 73

2.6 Courbes de polarisation (□, axe de gauche) et puissances associées (∘, axe de droite) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types de gaz oxydants (symbole plein : O_2, symbole vide : air) avec l'AME Advent^{TPS} à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le symbole vert constitué d'une flèche se refermant sur elle-même (en bas et au milieu du graphe) est utilisé afin d'indiquer le sens de variation de la tension lors de l'aller-retour en courant dans un plan tension-courant (voir note 20 en bas de la page 73). En ce qui concerne les courbe de polarisation en H_2/air, les tensions correspondant aux courants croissants sont supérieures aux tensions des courants décroissants. Dans le cas de H_2/O_2, le symbole bleu (en haut à gauche du graphe) permet également de représenter un croisement de la tension entre l'aller et le retour. . . 74

2.7 Tension de cellule de type AME Advent^{PBI} à 0,2 A.cm^{-2} pour différentes surstœchiométries de gaz (∘ : différents λ_{air} à λ_{H2} constant et égal à 1,2 , □ : différents λ_{H2} à λ_{air} constant et égal à 2). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 76

2.8 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec un AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) et à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C). Conditions opératoires : H_2/air - $\lambda_{air} = 2$ - Pressions : P^*_{atm}. . 77

2.9 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 78

2.10 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 79

2.11 Allure typique d'un spectre d'impédance, représenté dans un diagramme de Nyquist, obtenu par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) entre 20 kHz et 100 mHz avec un AME PàCMEP-HT utilisant un électrolyte en PBI/H_3PO_4. . . 82

2.12 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant, entre 1,07 et 0,1 A.cm^{-2} (+ : Aller et ∘ : Retour), avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Une estimation de R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée, à titre indicatif, pour les courants « Aller » seulement. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 84

2.13 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (**a** : 0,8 A.cm^{-2}, **b** : 0,4 A.cm^{-2}, **c** : 0,2 A.cm^{-2}, **d** : 0,1 A.cm^{-2}) avec différents AME (∘ : AME Advent^{PBI}, □ : AME DPS^{PBI}, ◇ : AME Advent^{TPS}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 85

2.14 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes températures (rouge : 180 °C, vert : 160 °C, bleu : 140 °C) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 86

2.15 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air ($\circ$) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Une estimation de R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲ et $\triangle$ pour H_2/O_2 et H_2/air respectivement) est représentée, à titre indicatif, pour 0,7 A.cm^{-2} seulement. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 87

2.16 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : λ_{air} = 2,5, vert : λ_{air} = 2, bleu : λ_{air} = 1,5) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 89

2.17 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour plusieurs modèles d'AME et différentes températures de fonctionnement : 140, 160 et 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 91

2.18 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 92

2.19 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour un AME Advent^{TPS} et différentes températures (• : 140 °C, ■ : 160 °C et ▲ : 180 °C) et λ_{air} (rouge : 1,5, bleu : 2 et vert : 2,5). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}. 93

2.20 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME Advent^{TPS} à 160 °C et avec différents types de gaz oxydant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 94

2.21 Tension de cellule en fonction du temps durant la phase de rodage de différents AME à 0,2 A.cm^{-2}. L'arrêt d'une nuit, le cas échéant, n'est pas représenté sur le graphe (les tensions de rodage avant et après l'arrêt ont été jointes bout à bout). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C (AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}) et 180 °C (AME Advent^{TPS}) - Pressions : P^*_{atm}. 95

2.22 Tension de cellule relative par rapport à la tension initiale en fonction du temps durant la phase de rodage de différents AME à 0,2 A.cm^{-2}. L'arrêt d'une nuit, le cas échéant, n'est pas représenté sur le graphe (la tension de rodage avant et après l'arrêt ont été joints bout à bout). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C (AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}) et 180 °C (AME Advent^{TPS}) - Pressions : P^*_{atm}. 96

2.23 Tension de cellule en fin de rodage et après une première caractérisation (axe de gauche) et tension relative par rapport à la tension initiale (axe de droite) pour différents AME à 0,2 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C (AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}) et 180 °C (AME Advent^{TPS}) - Pressions : P^*_{atm}. 98

2.24 Balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude à différentes fréquences (10 , 1 , 0,5 , 0,1 et 0,001 Hz) et courbe de polarisation obtenue par paliers de courant décroissant (Quasi-statique) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 99

2.25 Densité de courant d'un AME Advent^{PBI} (axe de droite) et résistance haute fréquence (R_{HF}) estimée par SIEC (axe de gauche) tout au long d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 101

2.26 Allure typique d'un voltammogramme (obtenu par voltammétrie cyclique à une vitesse de 50 mV.s^{-1}) avec un AME PàCMEP-HT utilisant un électrolyte en PBI/H_3PO_4 avec illustration de la mesure du courant de perméation d'H_2 : moyenne du plateau haut et du plateau bas (dans cet exemple, le courant de perméation est quasiment nul. 102

2.27 Voltammogrammes à différentes températures (60, 80, 100, 120, 140 et 160 °C) d'un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 50 mV.s^{-1} – Pas de mesure : 1 mV. . . . 104

2.28 Voltammogrammes des trois modèles d'AME testés. Conditions opératoires : 160 °C - H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 50 mV.s^{-1} – Pas de mesure : 1 mV 105

3.1 Illustration du modèle quasi-statique utilisé. 112

3.2 Schéma de principe de l'algorithme d'identification. 115

3.3 Illustration de la contribution des trois pertes modélisées en quasi-statique (figure adaptée de [El 20]). 116

3.4 Courbes de polarisation, du Pnt n°1–180–1,35/2,5 (**a**) et du Pnt n°25–140–1,35/1,5 (**b**), expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) avec pertes reconstituées (□ : activation, ○ : ohmiques et ◇ : diffusion) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 118

3.5 Courbes de polarisation expérimentales (croix) et modélisées (cercle ou carré) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres. Précision la plus élevée obtenue sur une courbe de polarisation (Pnt n°7–180–1,35/1,5 : vert) et la plus faible (Pnt n°10–160–1,35/2,5 : bleu). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 119

3.6 j_0 en fonction de la température issus de l'identification paramétrique n°3.1 (+) et courbes de tendance associées (trait discontinu) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$) et à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2. 124

3.7 j_0 en fonction de la surstœchiométrie de gaz issus de l'identification n°3.1 (+ ou □) et courbes de tendance associées (trait discontinu) pour trois températures différentes (bleu : 140 °C, vert : 160 °C, rouge : 180 °C). Figure 3.7.a avec j_0 en fonction de λ_{air} à $\lambda_{H2} = 1{,}2$ (+) et de λ_{H2} à $\lambda_{air} = 2$ (□) sur le même graphe (l'axe des abscisse correspondant à la fois à λ_{air} et λ_{H2}) avec des courbes de tendance en puissance. Figure 3.7.b avec j_0 en fonction de λ_{air} à $\lambda_{H2} = 1{,}2$ (+) avec des courbes de tendance de type logarithmique. 124

3.8 j_0 en fonction de la température issus de l'identification paramétrique n°3.1 (+) et courbes de tendance associées (trait discontinu) à l'aide du modèle $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (équation (3.8)) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$) et à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2. 126

3.9 j_{lim} en fonction de la température issus de l'identification paramétrique n°3.1 (+) et courbes de tendance (**a** : logarithme, **b** : puissance) associées (trait discontinu) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$) et à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2. 129

3.10 j_{lim} en fonction de la surstœchiométrie de gaz (□ : λ_{H2} à $\lambda_{air} = 2$, + λ_{air} à $\lambda_{H2} = 1{,}2$) sur le même graphe (l'axe des abscisse correspondant à la fois à λ_{air} et λ_{H2}) et issus de l'identification n°3.1 et courbes de tendance associées (trait discontinu) pour trois températures différentes (bleu : 140 °C, vert : 160 °C, rouge : 180 °C). . . 130

3.11 j_{lim} en fonction de la température (à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2) issus de l'identification paramétrique n°3.1 (+) et modélisation associées (trait discontinu) à l'aide du modèle $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (équation (3.23)) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$). 135

3.12 Courbes de polarisation expérimentales du Pnt n°25–140–1,35/1,5 (trait discontinu), modélisées (trait plein) et écarts relatif associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à deux identifications paramétriques : identification n°3.1 du modèle initial (bleu) et identification n°3.10 du modèle initial intégrant la modélisation de j_{lim} (vert). Précision la plus faible obtenue sur une courbe de polarisation (Pnt n°25–140–1,35/1,5). 138

3.13 Courbes de polarisation expérimentales du Pnt n°25–140–1,35/1,5 (trait discontinu), modélisées (trait plein) et écarts relatif associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à deux identifications paramétriques : identification n°3.1 du modèle initial (bleu) et identification n°3.13 du modèle final (vert). Précision la plus faible obtenue sur une courbe de polarisation (Pnt n°25–140–1,35/1,5). 140

3.14 Courbes de polarisation expérimentales (+) et prédites (×) de deux Points hors de l'étude de sensibilité (**a** : Pnt n°28–150 °C–1,2/2 et **b** : Pnt n°29–170 °C–1,2/2) avec pertes reconstituées (□ : activation, ○ : ohmiques et ◇ : diffusion) à l'aide des paramètres issus de l'identification paramétrique du modèle final (identification n°3.13) avec R_{HF} estimée par SIE. 145

3.15 Représentation schématique, dans un espace à trois dimensions, d'un plan factoriel complet avec 3 facteurs évoluant sur trois niveaux (3^3), adapté de [Gou06]. 146

3.16 Représentation schématique, dans un espace à trois dimensions, de trois plans factoriels fractionnaires (**a** : plan de Box-Behnken – BB, **b** : en carré latin – CL et **c** : plan sans λ_{H2} – ~~λ_{H2}~~), les points testés dans chaque plan fractionnaire sont représentés par des disques rouges. Adapté de [Gou06]. 147

3.17 Première et dernière courbes de polarisation de référence obtenues lors de l'étude de sensibilité (axe de gauche) avec l'écart relatif associé par rapport à la première courbe de référence (axe de droite). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 151
3.18 Courbes de polarisation expérimentales (+) et prédites (×), toutes corrigées, de deux Points hors de l'étude de sensibilité (**a** : Pnt n°28–150 °C–1,2/2 et **b** : Pnt n°29–170 °C–1,2/2) avec pertes reconstituées (□ : activation, ○ : ohmiques et ◇ : diffusion) à l'aide des paramètres issus de l'identification paramétrique du modèle final (identification n°3.25) avec R_{HF} estimée par SIE. 154

4.1 Premières courbes de polarisation pour chaque AME. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 162
4.2 Dernières courbes de polarisation pour chaque AME et avant dernière courbe de polarisation (360 h) pour l'AME_1. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 163
4.3 Tension relative de la dernière courbe de polarisation par rapport à la première courbe de polarisation pour chaque AME. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 164
4.4 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant (à 1 , 0,2 , 0,06 et 0,03 $A.cm^{-2}$) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant les essais à 1 $A.cm^{-2}$ (**a**), 0,6 $A.cm^{-2}$ (**b**), 0,1 $A.cm^{-2}$ (**c**) et 0 $A.cm^{-2}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 165
4.5 Tensions de cellules en fonction du temps lors des essais d'endurance sur monocellule (les traits en pointillés remplacent des données manquantes). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 166
4.6 Tensions de cellules en fonction du temps lors des essais d'endurance sur monocellule avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé comme c'est le cas pour les données manquantes). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 167
4.7 Tension de cellule relative par rapport à la tension initiale en fonction du temps lors des essais d'endurance sur monocellules avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé comme c'est le cas pour les données manquantes). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 168
4.8 Taux de dégradation (axe de gauche) calculé durant les périodes d'endurance (T_{AME_j}) et durant les courbes de polarisation ($T^{j'=j}_{AME_j}$) à la densité de courant (j) correspondante à celle utilisée lors de l'essai d'endurance. Le ratio entre ces deux taux est également représenté (axe de droite). 170
4.9 Taux de dégradation (axe de gauche) calculé durant les périodes d'endurance (T_{AME_j}) et durant les courbes de polarisation ($T^{j'}_{AME_j}$) à différentes densités de courant (j') comprises entre 0,1 $A.cm^{-2}$ et 1,1 $A.cm^{-2}$ incluses. 172
4.10 Premières (×) et dernières (○) courbes de polarisation obtenues par paliers de courant et écarts relatifs associés (axe de droite) de l'AME_1 (bleu) et de l'$AME_{0,6}$ (rouge). Dernière courbe de polarisation de l'AME_1 (n°6) obtenue à 624 h et dernière courbe de polarisation de l'$AME_{0,6}$ (n°8) obtenue à 544 h. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 173
4.11 Tension à vide (TàV) mesurée durant les courbes de polarisation (**a**) et tension à vide relative par rapport à la TàV mesurée durant la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 174

4.12 Résistance haute fréquence (R_{HF}) moyenne (**a**) et résistance haute fréquence moyenne relative par rapport à la R_{HF} moyenne obtenue grâce à la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. La résistance haute fréquence moyenne étant la moyenne des R_{HF} estimées par SIE à chaque palier de courant durant les courbes de polarisation. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 175

4.13 Voltammogrammes obtenus lors de la première voltammétrie cyclique pour chaque AME. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 176

4.14 Voltammogrammes obtenus lors de la première et dernière voltammétrie cyclique concernant les essais à 1 A.cm^{-2} (**a** : voltammogramme à 360 h également présent en vert), 0,6 A.cm^{-2} (**b**), 0,1 A.cm^{-2} (**c**) et 0 A.cm^{-2} (**d**). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 177

4.15 Courant de perméation d'H_2 (estimé par voltammétrie cyclique) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 178

4.16 Surface électro-active de catalyseur (SEA) estimée par voltammétrie cyclique (**a**) et SEA relative par rapport à la SEA obtenue grâce à la voltammétrie cyclique n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 179

4.17 Densités de courant limite de diffusion (j_{lim}) issues des identifications n°4.1 à n°4.7 (**a**) et j_{lim} relative par rapport à la j_{lim} identifiée à l'aide de la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 182

4.18 Densités de courant d'échange (j_0) issues des identifications n°4.1 à n°4.7 (**a**) et j_0 relative par rapport à la j_0 identifiée à l'aide de la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 183

4.19 Densités de courant d'échange (j_0) issues des identifications n°4.1 à n°4.7 en fonction de la surface électro-active (SEA) estimée par voltammétrie cyclique. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. . 183

4.20 Densités de courant d'échange (j_0) issues des identifications n°4.8 à n°4.14 en fonction du temps (**a**) et en fonction de la surface électro-active, SEA (**b**). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 184

4.21 Densités de courant limite de diffusion (j_{lim}) issues des identifications n°4.8 à n°4.14 (**a**) et j_{lim} relative par rapport à la j_{lim} identifiée à l'aide de la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 185

4.22 Premières courbes de polarisation concernant l'EMC (**a**) et concernant à la fois l'EMC (trait continu) et les monocellules (trait discontinu) testés en endurance (**b**). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 187

4.23 Dernière courbe de polarisation (**a**) et tension relative de la dernière courbe de polarisation par rapport à la première courbe de polarisation pour l'EMC (■), chaque cellule de l'EMC et les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ (trait discontinu). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}. . . . 187

4.24 Courbe de polarisation (**a**) et tension relative par rapport à la première courbe de polarisation pour l'EMC (■) et chaque cellule de l'EMC à 529 h et pour les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ (trait discontinu) à 544 h et 540 h respectivement. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}. . . . 188

4.25 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant à 0,6 $A.cm^{-2}$ (rouge), 0,06 $A.cm^{-2}$ (vert) et 0,03 $A.cm^{-2}$ (orange) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant l'EMC (○) et l'$AME_{0,2}$ (◇) en début d'essai (symbole plein), à 529 h et 544 h respectivement pour l'EMC et l'$AME_{0,2}$ (symbole vide). Conditions opératoires : H_2/air - ∼160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 189

4.26 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, concernant l'EMC obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant à 0,6 $A.cm^{-2}$ (rouge), 0,06 $A.cm^{-2}$ (vert) et 0,03 $A.cm^{-2}$ (orange) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant l'EMC (○) et l'$AME_{0,2}$ (◇) en début d'essai (● : 0 h), à 529 h (○) et à 866 h (×). Conditions opératoires : H_2/air - ∼160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 189

4.27 Courbes de polarisation à environ 1 bara d'un AME Advent^{PBI} et de l'EMC à 160 °C et surstœchiométries de 1,2/2, d'une monocellule PàCMEP-HT utilisant un AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP, 45 cm^2, charge en Pt cathodique de 0,75 $mg_{Pt}.cm^{-2}$) à 160 °C et surstœchiométries de 1,2/2 (extrait de [Hen10, fig. 4, p. 10]) et d'un EMC à respiration de chez Hydrogenics (modèle « HyPM-XR 12 fuel cell module ») de 60 cellules (496 cm^2, charge en Pt de 0,3 $mg_{Pt}.cm^{-2}$), température et surstœchiométries non précisées (extrait [Wer16, fig. 1, p. 52]), seule la tension de cellule moyenne équivalente est représentée sur le graphe. 190

4.28 Tension de l'EMC en fonction du temps lors de l'essai d'endurance à 0,2 $A.cm^{-2}$ avec identification des phases de caractérisation (notées « Carac. ») et d'endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 191

4.29 Tension de l'EMC, des $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ (**a**) et des cellules de l'EMC (**b**) en fonction du temps lors des essais d'endurance à 0,2 $A.cm^{-2}$ avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. . . . 192

4.30 Tension de l'EMC, des cellules et des $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ relative par rapport à la tension initiale en fonction du temps lors des essais d'endurance à 0,2 $A.cm^{-2}$ avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé comme c'est le cas pour les données manquantes concernant les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 193

4.31 Taux de dégradation (axe de gauche) calculé durant les périodes d'endurance (T_{AME_j}) et durant les courbes de polarisation ($T^{j'=j}_{AME_j}$) à la densité de courant (j) de 0,2 $A.cm^{-2}$ pour l'EMC à 529 h (**a**) et 866 h (**b**) et pour les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ à la fin des essais (à 544 h et 540 h respectivement). Le ratio entre ces deux taux est également représenté (axe de droite : +). 194

4.32 Premières (0 h) et sixièmes (: 529 h) courbes de polarisation et écarts relatifs associés (axe de droite) des cellules C2 (bleu) et C4 (rouge) obtenues par paliers de courant. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 195

4.33 Tension à vide (TàV) mesurée durant les courbes de polarisation (**a**) et tension à vide relative par rapport à la TàV mesurée durant la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance dans le cas de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'$AME_{0,2}$. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 196

4.34 Résistance haute fréquence (R_{HF}) moyenne (**a**) et résistance haute fréquence moyenne relative par rapport à la R_{HF} moyenne obtenue grâce à la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance pour l'EMC et les AME testés en MC. La résistance haute fréquence moyenne étant la moyenne des R_{HF} estimées par SIE à chaque palier de courant durant les courbes de polarisation. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 197

4.35 Voltammogrammes de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'$AME_{0,2}$ obtenus en début d'essai (**a**) et aux alentours de 500 h (**b**) : 529 h et 544 h respectivement pour l'EMC et l'$AME_{0,2}$. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} pour l'$AME_{0,2}$ et 0,096/0,371 NL.min^{-1} sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 198

4.36 Courant de perméation d'H_2 (estimé par voltammétrie cyclique) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,096/0,371 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 199

4.37 Tensions de l'EMC et des cellules de l'EMC lors de 5 cycles de voltammétrie cyclique n°10 (à 697 h environ) effectuée aux bornes de l'EMC en fonction du temps. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,096/0,371 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 s. 200

4.38 Surfaces électro-actives de catalyseur (SEA), de l'EMC, des cellules de l'EMC, de l'$AME_{0,2}$ et de l'$AME_{0,2^*}$, estimées par voltammétrie cyclique (**a**) et SEA relative par rapport à la SEA obtenue grâce à la voltammétrie cyclique n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} pour les MC et 0,096/0,371 NL.min^{-1} sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 201

4.39 Surfaces électro-actives de catalyseur (SEA), de l'EMC, des cellules de l'EMC, de l'$AME_{0,2}$ et de l'$AME_{0,2^*}$, estimées par voltammétrie cyclique (**a**) et SEA relative par rapport à la SEA obtenue grâce à la voltammétrie cyclique n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} pour les MC et 0,096/0,371 NL.min^{-1} sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 201

A.1 Vue éclatée schématique d'une monocellule PàCMEP-HT commerciale de chez BASF Fuel Cell. Adapté de [Hen07]. 217

A.2 Schéma de la couche active et de la couche de diffusion de la cathode d'une PàCMEP-HT, illustrant la diffusion des espèces dans l'H_3PO_4. L'O_2 doit se dissoudre et diffuser dans l'H_3PO_4 afin d'atteindre les sites catalytiques. Adapté de [Che07b, fig. 2, p. 834]. 217

A.3 Courbes de polarisation d'une monocellule PàCMEP-HT à 150 °C utilisant différents comburants (air et O_2) à différentes pressions : pression atmosphérique (P_{atm}) et 2 bars absolus (bar_a) pour l'air et 1 bar absolu (bar_a) pour l'O_2. Adapté de [Mam10, fig. 4, p. 10]. 218

A.4 Courbes de polarisation d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) pour plusieurs températures de fonctionnement : 120 °C, 140 °C, 160 °C et 180 °C. Extrait de [Hen10, fig. 4, p. 10]. 218
A.5 Schéma de la conductivité du Nafion hydraté et du PBI/H_3PO_4 en fonction de la température avec mise en évidence d'une plage de température dans laquelle le fonctionnement des deux technologies est difficile voire impossible. Adapté de [Cha13a, fig. 1, p. 265]. 219
A.6 Schéma illustrant la purification d'un gaz issu d'un reformeur selon la technologie de PàC utilisée : PàCMEP-BT (notée « LT-PEM » sur le schéma) ou PàCMEP-HT (notée « HT-PEM » sur le schéma). Adapté de [Cas14]. 219
A.7 Représentation schématique de la couche active modélisée à l'aide d'agglomérats sphériques et représentation en 3 dimensions d'un agglomérat sphérique. Adapté de [Sou10b, fig. 2, p. 2516 & fig. 9, p. 2524]. 220
A.8 Comparaison entre des courbes de polarisation expérimentales et modélisées pour une monocellule PàCMEP-HT à 120 et 160 °C (gaz H_2/air, pression atmosphérique). Adapté de [Sou10b, fig. 6, p. 2523]. 220
A.9 Photographie d'un modèle PC25C de chez UTC Power (troisième génération du modèle PC25 après le PC25A et le PC25B) qui était installé dans la ville de Halle (Allemagne) fournissant électricité et chaleur pour une piscine publique durant la quasi-totalité de l'année. Cette centrale a fonctionné durant plus de 46 500 h. Extrait de [Sam04, fig. 2, p. 375]. 225
A.10 Photographie du système PàCAP de 100 kW_e avec un reformeur de méthanol installé dans un bus par l'université de Georgetown (USA) dans les années 90. Extrait de [Men08, fig. 7.15, p. 399]. 225
A.11 Vues éclatées schématiques de deux structures d'une monocellule de PàCAP de chez UTC Power. Adapté de [Vis07, fig. 4.10, p. 111]. 226
A.12 Polymères PerFluoroSulfonic Acid (PFSA) avec différentes longueurs de ramifications disponibles chez Solvay Specialty Polymers. Adapté de [Mer12, p. 8] 232
A.13 Représentations schématiques du Nafion et du m-PBI. 235
A.14 Illustration de la différence entre le meta-PBI et le para-PBI. 235
A.15 Illustrations des différents mécanismes de conduction envisagés concernant le PBI dopé à l'H_3PO_4 par immersion selon le niveau de dopage à l'H_3PO_4. (a) mécanisme d'ionisation du PBI par des molécules d'H_3PO_4 ; (b) transfert protonique le long d'une chaine PBI ; (c) conduction protonique entre des molécules d'H_3PO_4 libres et le PBI ; (d) transfert protonique le long d'une chaine acide-acide ; (e) transfert protonique le long d'une chaine acide-H_2O. Adapté de [Ma04, fig. 2, p. A10] 237
A.16 Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction du niveau de dopage pour une humidité relative comprise entre 80 et 85%. Adapté de [Qin01, fig. 3, p. 777]. 238
A.17 Résistance à la traction du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction du niveau de dopage à 25 °C et 150 °C. Adapté de [Qin01, fig. 4, p. 777]. 239
A.18 Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction de la température pour un niveau de dopage de 4.2 et pour plusieurs humidités relatives (HR). Adapté de [Ma04, fig. 4, p. A12]. 239
A.19 Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction de l'humidité relative (HR) pour plusieurs niveaux de dopage (ND) et plusieurs températures. Adapté de [Ma04, fig. 8, p. A14]. 241
A.20 Conductivité à la température ambiante de l'H_3PO_4 liquide (H_3PO_4), de l'H_3PO_4 liquide mélangé à un film poreux en fibre de verre (H_3PO_4+ inert fiber) et d'une membrane de PBI immergée dans l'H_3PO_4 en fonction de la concentration en H_3PO_4. Extrait de [Li04, fig. 5 p. 152]. 241

A.21 Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 et du Nafion hydraté en fonction de l'humidité relative (HR) pour différentes températures. Extrait de [Li04, fig. 6 p. 152]. 242

A.22 Conductivité en fonction de la température de plusieurs électrolytes PBI/H_3PO_4 obtenues par différentes méthodes (PBI imbibé ≡ PBI dopé par immersion). Adapté de [Xia05, fig. 4 p. 5332]. 244

A.23 Fraction calculée de la surface de Pt couverte par le CO (θ_{CO}) en fonction du logarithme du rapport des concentrations des deux gaz ($ln\left(\frac{[CO]}{[H_2]}\right)$) à 130 °C et 150 °C. Adapté de [Gan95, fig. 4, p. 2892]. 246

A.24 Potentiel à 0,2 A.cm^{-2} d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P series de chez BASF Fuel Cell (utilisant du PBI APP) en fonction de la température de fonctionnement et du pourcentage de CO dans du gaz reformé simulé : 70% d'H_2, 0-3% (0-30 000 ppm) de CO et le reste de CO_2. Extrait de [Hen10, fig. 5, p. 11]. . 247

A.25 Courbes de polarisation et courbes de densité de puissance en fonction de la densité de courant de l'AME Celtec-P1000 à 160 °C, pression atmosphérique, stœchiométrie anodique de 1,2 et cathodique de 2, H_2 pur ou gaz reformé simulé : 70% H_2, 1% CO et 29% CO_2. Données moyennées issues de plusieurs monocellules. Extrait de [Hen10, fig. 7, p. 13]. 248

A.26 Potentiel d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) en fonction de la température de fonctionnement et du pourcentage de méthanol dans du gaz issu du reformage de méthanol simulé : 60% d'H_2, 17% d'H_2O, 3% de CO ; 0-20% de méthanol et le reste de CO_2 (pourcentage en pression partielle). Extrait de [Hen10, fig. 6, p. 12]. 249

A.27 Évolution des performances d'une PàCMEP-BT fonctionnant à 50 °C et alimentée avec de l'H_2 contenant 5 ppm d'H_2S. Le potentiel est maintenu constant à la valeur correspondant à ≈0,52 A.cm^{-2} avec de l'H_2 pur (« neat »). Légende : neat = pur, CV = voltammétrie cyclique (N_2 anode / H_2 cathode). Extrait de [Moh05, fig. 1, p. 39]. 250

A.28 Schéma de principe de la modélisation en deux couches de diffusion (CA et CD) des pertes par diffusion des gaz dans le cas de l'hydrogène (H_2) à l'anode (modélisation de la diffusion de matière par une loi de Fick). Les notations utilisées se lisent comme suit, pour $[H_2]^{CA/electrolyte}$: concentration d'H_2 à l'interface CA/électrolyte pour une densité de courant de cellule $j_{cell} = j_1$ (correspond à la concentration au niveau des sites réactifs, $[H_2]^*(j_1)$, de la figure 1.4). 251

A.29 Tracés de la loi de Butler-Volmer (B-V), de la loi en sinus hyperbolique (sinh) et des approximations de Tafel et linéaire (B-V linéarisée) en fonction du rapport des densités de courants j_{cell}/j_0. 253

A.30 Comparaison entre les données expérimentales (issues de Yuka Oono et al. [Oon10]) et les prédictions d'un modèle afin de modéliser la chute de tension au cours d'essais à courant constant (0,2 A.cm^{-2}) pour trois températures différentes : 150, 170 et 190 °C. Extrait de [Kim14b, fig. 5, p. 46]. 254

A.31 Tracés de la température de fonctionnement et du potentiel moyen de la monocellule au cours du temps en fonction de la durée de vie de la monocellule. Les tracés sont issus d'un modèle. Extrait de [Kim14b, fig. 10, p. 49]. 254

A.32 Surface électro-active du catalyseur (notée ECA sur la figure, pour *Electrochemical Area* en anglais, en m^2.g$_{Pt}^{-1}$) et température de fonctionnement en fonction de la position de la cellule dans un EMC PàCAP (modèle PC25 de chez UTC Power) qui a fonctionné dans une centrale de production d'électricité durant plus de 43 000 h. Extrait de [Ain11, fig. 11a, p. 4513]. 255

A.33 Illustration d'un modèle d'impédance par circuit équivalent typiquement utilisé en PàCMEP-HT avec une représentation du diagramme de Nyquist simulé correspondant. Adapté de [Van14, fig. 3.7, p. 26]. 256
A.34 Illustration de trois modèles d'impédance par circuits équivalents donnant des résultats similaires. Z_W est l'impédance bornée de Warburg avec R_W [Ω.cm^2] le coefficient de Warburg et T_W le paramètre de diffusion : $Z_W = R_W \frac{\tanh\left(T_w(j\omega)^{\frac{1}{2}}\right)}{T_w(j\omega)^{\frac{1}{2}}}$. Extrait de [Van14, fig. 3.8, p. 27]. 257
A.35 Modèle d'impédance à électrode non dissociées et une seule couche de diffusion. Le condensateur C_{dc} représente la double couche électrochimique et L l'inductance des câbles. Adapté de [Fon05]. 258
A.36 Images au microscope électronique en transmission de la couche active d'une monocellule (PBI imbibé) avant (a) et après (b) un essai à courant constant de 0,64 A.cm^{-2} durant 500 h à 150 °C puis en fonctionnement intermittent durant les 50 dernières heures (arrêt toutes les 12 h). Extrait de [Zha07a, fig. 4, p. B74]. . 260
A.37 Images au microscope électronique à balayage de la section d'un AME Celtec de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) sain (a), après 150 cycles marche/arrêt (b) et à la suite de 4000 h de fonctionnement comprenant 157 cycles marche/arrêt (c). Légende : CL = couche active (*catalytic layer* en anglais) et M = membrane. Extrait de [Har11b, fig. 6, p. 5569]. 261
A.38 Voltammogrammes partiels d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P2100 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) qui a vieilli durant 6000 h avec majoritairement les conditions opératoires suivantes : 160 °C, 0,2 A.cm^{-2}, H_2/air, surstœchiométries de 1,2/2. La SEA est proportionnelle à l'aire sous les voltammogrammes partiels. Adapté de [Gal13, fig. 12, p. 6477]. 262
A.39 Surface électro-active (SEA) de catalyseur (notée ECA sur la figure, pour *Electrochemical Area* en anglais, en m^2.g$_{Pt}^{-1}$) en fonction du temps concernant un EMC PàCAP (modèle PC25 de chez UTC Power) qui a fonctionné dans une centrale de production d'électricité durant plus de 43 000 h. La SEA est donnée à deux endroits de l'EMC où la température est différente. Adapté de [Ain11, fig. 11b, p. 4513]. . . 262
A.40 Impact de plusieurs matériaux de plaque d'écoulement sur la durée de vie d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P2100 : deux matériaux graphites composites (en résine phénolique basé sur du graphite : COMP1 et COMP2), du graphite pyrolytique (SSG) et de l'acier inoxydable plaqué or (gold) utilisé comme référence. Vieillissement en régime permanent 0,34 A.cm^{-2}, 180 °C, H_2/air secs (surstœchiométrie : 1,2/2), 1 bara. 264

B.1 Illustration d'un profil de courant en escalier de courant permettant l'obtention d'une courbe de polarisation aller-retour. La fin des paliers « aller » est marquée d'un point rouge et la fin des paliers « retour » d'un point vert. Adapté de la figure I-13 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 40]. 277
B.2 Illustration d'un profil de courant en escalier de courant permettant l'obtention de courbe de polarisation aller-retour avec des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique (SIE) à la fin de chaque palier de courant. Adapté de la figure I-20 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 45]. 277
B.3 Illustration de la technique d'entrelacement des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique (SIE). Adapté des figures I-16 et I-17 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 43]. 278
B.4 Illustration d'un profil de courant permettant d'effectuer un balayage sinusoïdal en courant avec des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique Ciblées (SIEC) superposée tout le long de la caractérisation. Adapté de la figure I-22 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 46]. 278

B.5 Illustration du profil de tension type imposé à la PàC durant une voltammétrie cyclique. Adapté de la figure I-8 de la thèse de Thomas Génévé [Gén16, p. 20]. . . 279

B.6 Courbes de polarisation (×) et puissances associées (∘) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 280

B.7 Courbes de polarisation (×) et puissances associées (∘) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 140 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 281

B.8 Courbes de polarisation (□) et puissances associées (∘) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types de gaz oxydants (symbole plein : O_2, symbole vide : air) avec l'AME DPS^{PBI} à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 281

B.9 Tension de cellule de type AME Advent^{PBI} à 0,2 A.cm^{-2} pour différentes surstœchiométries de gaz (∘ et axe de gauche : différents λ_{air} à λ_{H2} constant et égal à 1,2 , □ et axe de droite : différents λ_{H2} à λ_{air} constant et égal à 2). Figure similaire à la figure 2.7 à la section 2.3.1.3 mais avec un grossissement de l'axe concernant la surstœchiométrie d'H_2. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 282

B.10 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 282

B.11 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}50 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 283

B.12 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 283

B.13 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 284

B.14 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 284

B.15 Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 285

B.16 Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 285

B.17 Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 286

B.18 Illustration de la pente à 45° observée sur spectres d'impédance (représentés dans un diagramme de Nyquist) obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant avec un AME Advent^{PBI} entre 10 kHz et 500 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 287

B.19 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant, entre 1,07 et 0,1 A.cm^{-2} (+ : Aller et $\circ$: Retour), avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La R_{BF} (▲) est représentée, à titre indicatif, pour les courants « Aller » seulement. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 288

B.20 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 1,07 et 0,5 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle lorsque le courant diminue ($j_{cell} \searrow$). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 288

B.21 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle selon le sens de variation du courant ($j_{cell} \searrow$: diminution du courant, $j_{cell} \nearrow$: augmentation du courant). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 289

B.22 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 0,7 et 0,03 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle selon le sens de variation du courant ($j_{cell} \searrow$: diminution du courant, $j_{cell} \nearrow$: augmentation du courant). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 289

B.23 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (**a** : 0,8 A.cm^{-2}, **b** : 0,4 A.cm^{-2}, **c** : 0,2 A.cm^{-2}, **d** : 0,1 A.cm^{-2}) avec différents AME ($\circ$: AME Advent^{PBI}, $\square$: AME DPS^{PBI}, $\diamond$: AME Advent^{TPS}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. . 290

B.24 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes températures (rouge : 180 °C, vert : 160 °C, bleu : 140 °C) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 291
B.25 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air ($\circ$) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 291
B.26 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME DPS^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air ($\circ$) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 292
B.27 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{TPS} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air ($\circ$) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 292
B.28 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}. 293
B.29 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME DPS^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}. 293
B.30 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME Advent^{TPS} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}. 294
B.31 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$) avec un AME DPS^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 295
B.32 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$) avec un AME Advent^{TPS} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 296

B.33 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 297

B.34 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME DPS^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 298

B.35 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} avec différents types de comburant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 299

B.36 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME DPS^{PBI} avec différents types de comburant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge . Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 300

B.37 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} à différentes λ_{H2} (bleu : 1,05, vert : 1,2 et rouge : 1,35) et λ_{air} ($\circ$: $\lambda_{air} = 1{,}5$, $\square$: $\lambda_{air} = 2$ et $\triangle$: $\lambda_{air} = 2{,}5$) à 140 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 301

B.38 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus toutes les heures durant les 90 premières heures de rodage d'un AME Advent^{PBI} entre 50 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 303

B.39 R_{HF} estimée par SIE toutes les heures durant les 90 premières heures de rodage d'un AME Advent^{PBI} entre 50 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 304

B.40 Balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz et courbe de polarisation obtenue par paliers de courants décroissants (Quasi-statique) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 305

B.41 Grossissement à faibles courants d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz et d'une courbe de polarisation obtenue par paliers de courants décroissants (Quasi-statique : +) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 306
B.42 Température des plaques d'écoulement anodique (**a**) et cathodique (**b**) lors d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 306
B.43 R_{HF} estimées par SIE lors d'un balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 307
B.44 Température (axe de gauche) des plaques d'écoulement anodique (**a**) et cathodique (**b**) et densité de courant (axe de droite) lors d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 307

C.1 Courbes de polarisation (à 180 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 315
C.2 Courbes de polarisation (à 180 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 316
C.3 Courbes de polarisation (à 160 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 317
C.4 Courbes de polarisation (à 160 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 318
C.5 Courbes de polarisation (à 140 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 319
C.6 Courbes de polarisation (à 140 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 320
C.7 Courbes de polarisation (à 180 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 330
C.8 Courbes de polarisation (à 180 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 331
C.9 Courbes de polarisation (à 160 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 332

C.10 Courbes de polarisation (à 160 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 333
C.11 Courbes de polarisation (à 140 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 334
C.12 Courbes de polarisation (à 140 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 335
C.13 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan de Box-Behnken (Id n°3.19). 342
C.14 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan en Carré Latin (Id n°3.20). 343
C.15 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan sans λ_{H2} (Id n°3.21). 343
C.16 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus lors de la première et dernière courbe de polarisation de référence de l'étude de sensibilité à 1,08 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 346
C.17 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle initial avec les tensions corrigées par la dégradation de l'AME (Id n°3.24). 347
C.18 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final avec les tensions corrigées par la dégradation de l'AME (Id n°3.25). 348
C.19 Courbes de polarisation (à 180 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 349
C.20 Courbes de polarisation (à 180 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 350
C.21 Courbes de polarisation (à 160 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 351

C.22 Courbes de polarisation (à 160 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 352
C.23 Courbes de polarisation (à 140 °C, λ_{air} = 2 (+) et 2,5, λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 353
C.24 Courbes de polarisation (à 140 °C, λ_{air} = 1,5 et 2 (+), λ_{H2} = 1,05...1,35) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 354
C.25 Illustration du modèle quasi-statique utilisé. 358

D.1 Premières courbes de polarisation pour chaque AME avec un grossissement entre 0,8 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 368
D.2 Dernières courbes de polarisation pour chaque AME et avant dernière courbe de polarisation (360 h) pour l'AME$_1$ avec un grossissement entre 0,8 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 369
D.3 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant (à 1 , 0,2 , 0,06 et 0,03 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant l'AME$_1$ (**a**), l'AME$_{0,4}$ (**b**), l'AME$_{0,2}$ (**c**) et l'AME$_{0,2^*}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 370
D.4 Voltammogrammes obtenus lors de la première et dernière voltammétrie cyclique concernant l'AME$_1$ (**a** : voltammogramme à 360 h également présent en vert), l'AME$_{0,4}$ (**b**), l'AME$_{0,2}$ (**c**) et l'AME$_{0,2^*}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 371
D.5 Voltammogrammes obtenus par voltammétrie cyclique à 0 h (bleu), 360 h (vert) et 624 h (rouge) avec l'AME$_1$ et l'AME$_{0,6}$ (orange). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} – Pas de mesure : 1 mV. 372
D.6 Première courbe de polarisation de l'EMC (axe de gauche : ∗et noir) et températures associées (axe de droite : bleu) mesurées à l'aide de 4 thermocouples (T1 à T4) positionnés à l'intérieur de certaines plaques d'écoulement des gaz (1 correspond au côté anodique et 4 au côté cathodique). La moyenne des quatre thermocouples est également donnée (T_{moy} : ■) Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 379
D.7 Premières (× : 0 h) et dernières (○ : 866 h) courbes de polarisation et écarts relatifs associés (axe de droite) des cellules C2 (bleu) et C4 (rouge) obtenues par paliers de courant. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 379
D.8 Voltammogrammes, avec grossissement des plateaux hauts et bas, de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'AME$_{0,2}$ obtenus aux alentours de 500 h (529 h et 544 h respectivement pour l'EMC et l'AME$_{0,2}$). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} pour l'AME$_{0,2}$ et 0,096/0,371 NL.min^{-1} sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 380

D.9 Voltammogrammes de la cellule C2 de l'EMC obtenus tout au long de l'essai d'endurance à 0,2 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,096/0,371 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 381

Liste des tableaux

1.1 Tableau récapitulatif des principaux phénomènes de dégradation observés en PàCMEP-HT avec certains de leurs impacts potentiels sur la monocellule PàCMEP-HT et certaines de leurs dépendances à l'environnement avec mise en valeur des phénomènes prépondérants lors de l'utilisation de PBI APP comme électrolyte de PàCMEP-HT (cadre rouge). Adapté de [Sch09, tab. 1, p. 203]. . . . 42

1.2 Synthèse de certaines caractéristiques et de certains résultats concernant différents essais de vieillissement de monocellules PàCMEP-HT en régime permanent publiés dans la littérature : [Gal13 ; Har11a ; Har11b ; Hen10 ; Sch08a ; Yu08 ; Xia05 ; Oon10 ; Oon12 ; Mod09 ; Zha07a ; Liu06 ; Hu06a ; Hu06b]. 48

1.3 Synthèse de certaines caractéristiques et de certains résultats concernant différents essais de vieillissement de monocellules PàCMEP-HT en régime dynamique publiés dans la littérature : [Har11b ; Sch08a ; Yu08 ; Zha07c ; Liu06]. 50

2.1 Principales caractéristiques du Banc MC. 63

2.2 Principales caractéristiques du Banc EMC. 63

2.3 Quelques caractéristiques des AME testées. 64

2.4 Désignation des AME testées. 69

2.5 Tension et densité de puissance à 0,2 et 0,7 $A.cm^{-2}$ observées lors des courbes de polarisation obtenues pour différents modèles d'AME à différentes températures de fonctionnement. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. La colonne « Ecart Relatif / AME Advent^{PBI} [%] » donne l'écart relatif de la tension de l'AME par rapport à la tension de l'AME Advent^{PBI} dans les mêmes conditions. Ce calcul n'ayant pas de sens pour les lignes correspondant à l'AME Advent^{PBI}, la mention N/A est indiquée. 71

2.6 Tension et densité de puissance à 0,2 et 0,7 $A.cm^{-2}$ observées lors de l'aller des courbes de polarisation obtenues pour différents modèles d'AME avec différents gaz oxydants (O_2 et Air). Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. La colonne « Ecart Relatif / AME Advent^{PBI} [%] » donne l'écart relatif de la tension de l'AME par rapport à la tension de l'AME Advent^{PBI} dans les mêmes conditions. Ce calcul n'ayant pas de sens pour les lignes correspondant à l'AME Advent^{PBI}, la mention N/A est indiquée. La colonne « Ecart Relatif / O_2 [%] » donne l'écart relatif de la tension en H_2/air par rapport à la tension en H_2/O_2. Ce calcul n'ayant pas de sens pour les lignes correspondant à l'O_2, la mention N/A est indiquée. 75

2.7 Résistance haute fréquence (R_{HF}) à 0,2 et 0,7 $A.cm^{-2}$ observée lors de l'aller des courbes de polarisation obtenues pour différents modèles d'AME avec différents gaz oxydants (O_2 et Air). Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 93

3.1 Tableau récapitulatif des conditions opératoires explorées lors de l'étude de sensibilité. 111

3.2 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.1. 117

3.3 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.1. Mise en évidence des regroupements envisagés de j_0 par des couleurs. 120

3.4 Indicateurs de précision pour les identifications n°3.2, 3.3 et 3.4. 121
3.5 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.6. 126
3.6 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.6. 127
3.7 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.7. 127
3.8 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification nn°3.7. 128
3.9 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.8. 128
3.10 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification nn°3.8. 128
3.11 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.6. 136
3.12 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.6. 136
3.13 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.10. 137
3.14 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.10. 137
3.15 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.13. 139
3.16 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.13. 140
3.17 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.14. 141
3.18 Indicateurs de précision pour deux stratégies de modification de R_{HF} à l'aide des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.13 142
3.19 Indicateurs de précision pour deux points hors de l'étude de sensibilité (Pnt n°28–150 °C–1,2/2 et Pnt n°29–170 °C–1,2/2) prédits par le modèle final (identification n°3.13) avec R_{HF} estimée par SIE. 144
3.20 Indicateurs de précision sur 27 courbes de polarisation de l'étude de sensibilité à l'aide des paramètres issus de trois identifications paramétriques du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan de Box-Behnken (**a**), un plan en carré latin (**b**) et un plan sans λ_{H2} (**c**). 148
3.21 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de trois identifications à l'aide du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan de Box-Behnken (**a**), un plan en carré latin (**b**) et un plan sans λ_{H2} (**c**). 148
3.22 Indicateurs de précision sur 27 courbes de polarisation de l'étude de sensibilité à l'aide des paramètres issus de deux identifications paramétriques (**a** : Id n°3.22 et **b** : Id n°3.23) du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan en carré latin. 149
3.23 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de deux identifications paramétriques (**a** : Id n°3.22 et **b** : Id n°3.23) du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan en carré latin. 149
3.24 Indicateurs de précision pour deux identifications paramétriques sur des données avec tensions corrigées par l'estimation de la dégradation, à l'aide du modèle initial (**a** : Id n°3.24) et du modèle final (**b** : Id n°3.25). 151
3.25 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de deux identifications paramétriques sur des données avec tensions corrigées par l'estimation de la dégradation, à l'aide du modèle initial (**a** : Id n°3.24) et du modèle final (**b** : Id n°3.25). 152
3.26 Indicateurs de précision pour deux points hors de l'étude de sensibilité (Pnt n°28–150 °C–1,2/2 et Pnt n°29–170 °C–1,2/2) prédits par le modèle final (identification n°3.13) avec R_{HF} estimée par SIE. 153
3.27 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.26. 153
3.28 Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.26. 154

4.1 Récapitulatif des essais d'endurance effectués. 161
4.2 Classement par ordre croissant de la dégradation des AME à l'aide du taux calculé grâce aux phases d'endurance (T_{AME_j}), du taux calculé grâce aux courbes de polarisation ($T_{AME_j}^{j'=j}$) à la densité de courant (j) et du taux moyenné le long de la courbe de polarisation entre 0,2 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} incluses ($T_{AME_j}^{moy_{0,2..1,1}}$). 170

4.3 Niveaux de tension en début et en fin d'essai pour l'EMC, les cellules et les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$. 192

A.1 Quelques caractéristiques de certaines technologies de PàC [Van14 ; Dai08 ; Soo12 ; Li04 ; Ain11 ; Ler12 ; Bar99 ; Mah15 ; Ben08 ; AFH11]. 222
A.2 Évolution des composants typiques de la PàCAP entre 1965 et 2004. Adapté de [Sam04, tab. 2, p. 375]. 229
A.3 Exemples du coût par heure d'interruption de l'électricité pour différents secteurs d'activité aux USA. Extrait de [Sam04, tab. 1, p. 373]. 230

B.1 Principales caractéristiques des appareils de mesure associés au Banc MC. 275
B.2 Principales caractéristiques des appareils de mesure associés au Banc EMC. 276
B.3 Tension de cellule en fin de rodage et après une première caractérisation et tension relative par rapport à la tension initiale en fin de rodage pour différents AME à $0{,}2\,A.cm^{-2}$. 302

C.1 Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques. . 311
C.2 Tableau récapitulatif des valeurs de la tension réversible (E_{rev}) calculé pour chaque Point de l'étude de sensibilité avec mise en évidence, par des couleurs, des variations selon la température (voir annexe C.2.1.1 pour plus de détails concernant le calcul de E_{rev} grâce aux capacités calorifiques en fonction de la température). 312
C.3 Tableau récapitulatif des différentes identifications paramétriques effectuées durant ces travaux avec leur désignation. « Modèle initial » désigne le modèle de tension de cellule servant de base à l'élaboration d'un modèle PàCMEP-HT dans ces travaux (cf. équation (3.5) page 113) et « final » désigne le modèle dépendant des conditions opératoires et développé (à partir du modèle initial) durant le chapitre 3 (cf. équation (3.27) page 139). 313
C.4 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 6 j_0 (n°3.2) soit 35 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 par des couleurs. 321
C.5 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 9 j_{lim} (n°3.3) soit 38 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_{lim} par des couleurs. 322
C.6 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 6 j_0 et 9 j_{lim} (n°3.4) soit 17 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 et j_{lim} par des couleurs. 323
C.7 Indicateurs de précision pour l'identification paramétrique du modèle initial avec α fixé à 0,5 (n°3.5) soit 55 paramètres. 323
C.8 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec α fixé à 0,5 (n°3.5) soit 55 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 et j_{lim} par des couleurs. 324
C.9 Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques à l'aide des modèles prenant en compte la relation de $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (3.8) et $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (3.23). 325
C.10 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.7. 325
C.11 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.8. 326
C.12 Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques à l'aide des modèles prenant en compte la relation de $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (3.23). 327
C.13 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.10. 327
C.14 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.11. 328
C.15 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.11. 328
C.16 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.12. 328
C.17 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.12. 329

C.18 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.13. 329
C.19 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.14. 335
C.20 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.14. 336
C.21 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.15. 336
C.22 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.15. 337
C.23 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.16. 337
C.24 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.16. 338
C.25 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.17. 339
C.26 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.17. 339
C.27 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.18. 339
C.28 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.18. 340
C.29 Indicateurs de précision pour trois identifications à l'aide du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à : **a**) un plan de Box-Behnken (n°3.19), **b**) un plan en carré latin (n°3.20) et **c**) un plan sans λ_{H2} (n°3.21). 340
C.30 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.19. 341
C.31 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.20. 341
C.32 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.21. 342
C.33 Indicateurs de précision pour deux identifications paramétriques (**a** : Id n°3.22 et **b** : Id n°3.23) du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan en carré latin. 344
C.34 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.22. 344
C.35 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.23. 345
C.36 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.24. 346
C.37 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.25. 348
C.38 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.26. 355
C.39 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.27. 355
C.40 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.27. 356
C.41 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.28. 357
C.42 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.28. 357
C.43 Tableau récapitulatif des relations donnant les capacités calorifiques ($C_p(\theta)$) et des valeurs des coefficients utilisés. 361

D.1 Tableau récapitulatif des différentes identifications paramétriques en lien avec les essais d'endurance. « Modèle initial » désigne le modèle de tension de cellule servant de base à l'élaboration d'un modèle PàCMEP-HT dans ces travaux (cf. équation (3.5) page 113). 373
D.2 Indicateurs de précision (D.2a) et paramètres obtenus (D.2b) lors de l'identification n°4.1. 374
D.3 Indicateurs de précision (D.3a) et paramètres obtenus (D.3b) lors de l'identification n°4.2. 374
D.4 Indicateurs de précision (D.4a) et paramètres obtenus (D.4b) lors de l'identification n°4.3. 374
D.5 Indicateurs de précision (D.5a) et paramètres obtenus (D.5b) lors de l'identification n°4.4. 375
D.6 Indicateurs de précision (D.6a) et paramètres obtenus (D.6b) lors de l'identification n°4.5. 375
D.7 Indicateurs de précision (D.7a) et paramètres obtenus (D.7b) lors de l'identification n°4.6. 375
D.8 Indicateurs de précision (D.8a) et paramètres obtenus (D.8b) lors de l'identification n°4.7. 376
D.9 Indicateurs de précision (D.9a) et paramètres obtenus (D.9b) lors de l'identification n°4.8. 376

D.10 Indicateurs de précision (D.10a) et paramètres obtenus (D.10b) lors de l'identification n°4.9. 376
D.11 Indicateurs de précision (D.11a) et paramètres obtenus (D.11b) lors de l'identification n°4.10. 377
D.12 Indicateurs de précision (D.12a) et paramètres obtenus (D.12b) lors de l'identification n°4.11. 377
D.13 Indicateurs de précision (D.13a) et paramètres obtenus (D.13b) lors de l'identification n°4.12. 377
D.14 Indicateurs de précision (D.14a) et paramètres obtenus (D.14b) lors de l'identification n°4.13. 378
D.15 Indicateurs de précision (D.15a) et paramètres obtenus (D.15b) lors de l'identification n°4.14. 378

Lexique

Sigles et acronymes

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

AME Advent$^{\mathbf{PBI}}$: AME de chez Advent Technologies utilisant du PBI/H_3PO_4 comme électrolyte (cf. section 2.2.1.4).

AME DPS$^{\mathbf{PBI}}$: AME de chez Danish Power Systems (DPS) utilisant du PBI/H_3PO_4 comme électrolyte (cf. section 2.2.1.4).

AME Advent$^{\mathbf{TPS}}$: AME de chez Advent Technologies utilisant du TPS/H_3PO_4 comme électrolyte (cf. section 2.2.1.4).

APP : La méthode APP (pour Acide PyroPhosphorique, *PyroPhosphoric Acid, PPA* en anglais) est une méthode sol-gel (cf. note de bas de page 13) permettant de synthétiser directement du PBI dopé à l'acide phosphorique (H_3PO_4) sans passer par une étape intermédiaire durant laquelle seul le PBI est synthétisé (cf. section A.5.3.3).

B-V : Équation de Butler-Volmer (cf. équation (**??**) page **??**).

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

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

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

GES : Gaz à effet de serre.

GIEC : Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat.

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

MC : Monocellule : PàC composée d'un seul AME. Peut également désigner le boitier de test d'un AME et composé à minima de deux plaques de serrage et de deux plaques d'écoulement des gaz (cf. section 1.2.2). Aussi appelée simplement « cellule » par abus de langage.

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

PàCA : Pile à Combustible Alcaline, en anglais *Alkaline Fuel Cell, AFC* (cf. section A.3).

PàCAP : Pile à Combustible à Acide Phosphorique, en anglais *Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC* (cf. section A.3).

PàCCF : Pile à Combustible à Carbonates Fondus, en anglais *Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC* (cf. section A.3).

PàCMD : Pile à Combustible à Méthanol Direct (PàCMEP utilisant du méthanol plutôt que de l'hydrogène comme combustible) en anglais *Direct Methanol Fuel Cell, DMFC* (cf. section A.3).

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

PàCMEP-BT : Pile à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons Basse Température, en anglais *Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, LT-PEMFC* (cf. section A.3).
PàCMEP-HT : Pile à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons Haute Température, en anglais *High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, HT-PEMFC.*
PàCOS : Pile à Combustible à Oxydes Solides, en anglais *Solid Oxyde Fuel Cell, SOFC* (cf. section A.3).
PBI : PoliBenzimidazole : polymère utilisé comme électrolyte en PàCMEP-HT après dopage avec de l'acide phosphorique : H_3PO_4 (cf. section A.5.3).
PE : Pleine Échelle, valeur maximale d'une grandeur physique que peut mesurer un instrument de mesure (ou valeur maximale de la plage de mesure).
PEx : Plan d'expériences.
PTFE : Le polytétrafluoroéthylène (sigle PTFE) est un fluoropolymère issu du tétrafluoroéthylène. Il est commercialisé sous les marques déposées Téflon, Hostalen, Hostaflon ou Fluon. La marque la plus connue est Téflon de la société américaine E.I. du Pont de Nemours and Company [Wik18].
ROH : Réaction d'Oxydation de l'Hydrogène (cf. section 1.2.2).
RRO : Réaction de Réduction de l'Oxygène (cf. section 1.2.2).
SEA : Surface électro-active de catalyseur ou simplement surface active par abus de langage (ce qui engendre une confusion avec la surface active géométrique de la PàC, cf. S_{cell}) représente la surface de catalyseur réellement accessible par les électrons et les protons.
SIE : Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (cf. section 2.2.2.1).
SIEC : Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Ciblée (cf. section 2.2.2.1).
TàV : Tension à vide (à courant nul) de la PàC, en anglais *Open Circuit Voltage, OCV.*
VEBA : Véhicules Électriques à Batterie d'Accumulateurs.
VEPC : Véhicule Électrique à Pile à Combustible.
VL : Valeur lue sur un instrument de mesure d'une grandeur physique.
VTh : Véhicules thermique, i.e. véhicule utilisant un moteur thermique ou moteur à combustion.

Lettres Grecques

α : Coefficient de transfert de charge électronique global [adimensionnel].
β : Facteur de diffusion empirique [Fon05] [adimensionnel].
δ : Épaisseur de la cathode [cm] (cf. équation (3.11) page 130).
δ^{CA} : Épaisseur de la couche d'activation (CA) cathodique [cm] (cf. équation (3.15) page 132).
ΔG^0 : Enthalpie libre de formation standard de la vapeur d'eau (à $p = 1\,\text{bar}$) [J.mol^{-1}] (cf. équation (3.1) page 112).
η_{act} : Pertes d'activation ou surtension d'activation (cf. section 1.3.1.2) [V].
η_{diff} : Pertes par diffusion des gaz ou surtension de diffusion (cf. section 1.3.1.3) [V].
η_{ohm} : Pertes ohmiques ou surtension ohmique (cf. section 1.3.1.4) [V].
γ : Ordre d'une réaction électrochimique [adimensionnel], présent dans la relation liant j_0 à la température (cf. équation (3.6) page 123) et dans la relation modélisant les pertes par diffusion des gaz de manière globale (cf. équation (C.25) page 364).
γ_a : Ordre de la réaction d'oxydation de l'H_2 (ROH) à l'anode [adimensionnel], présent dans la relation modélisant les pertes par diffusion des gaz à l'anode (cf. équation (C.20) page 363).
λ : Surstœchiométrie [adimensionnel].
λ_{air} : Surstœchiométrie d'air [adimensionnel].
$\lambda_{air,ref}$: Surstœchiométrie d'air de référence, égale à la surstœchiométrie d'air intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité ($\lambda_{air,ref} = 2$) [adimensionnel], (cf. identification n°3.8 – $Mod_{27}^{j_0}{}_{j_{lim}}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$ à la section 3.3.1.2.3).
λ_{H2} : Surstœchiométrie d'hydrogène [adimensionnel].

$\cancel{\lambda_{H_2}}$: Plan factoriel fractionnaire dans lequel le facteur correspondant à λ_{H2} a été supprimé (cf. section 3.4.3.1).
μ : Charge spécifique de sorption de l'hydrogène pour du platine polycristallin exprimée en coulomb par centimètre carré de platine ($\mu = 210\,\mu C.cm_{Pt}^{-2}$ [Ros79 ; Lee12 ; Cha13b ; Gén16]) [$C.cm_{Pt}^{-2}$] (cf. équation (4.5) à la section 4.3.2.4).
φ : Coefficient permettant d'élever la température à une certaine puissance dans les relations modélisant D_{eff,O_2} en fonction de la température (cf. équation (3.12) page 130) [adimensionnel].
σ : Coefficient correcteur empirique de la pression partielle d'O_2 dans les canaux d'alimentation en gaz (p_{O_2}) afin d'obtenir une image de la pression partielle au niveau des sites réactifs selon la surstœchiométrie d'air utilisée [adimensionnel] (cf. équation (3.21) page 133).

Formules Chimiques

H_3PO_4 : Acide phosphorique.
e^- : Électron
H^+ : Atome d'hydrogène privé d'un électron, i.e. proton.
H_2 : Dihydrogène ou simplement hydrogène par abus de langage.
H_2O : Molécule d'eau.
N_2 : Diazote ou simplement azote par abus de langage.
O_2 : Dioxygène ou simplement oxygène par abus de langage.
Pt : Platine.
$H_4P_2O_7$: Acide pyrophosphorique ou acide diphosphorique.

Grandeurs Physiques

$coef_{\lambda_{air}}$: Coefficient correcteur empirique de la pression partielle d'O_2 dans les canaux d'alimentation en gaz (p_{O_2}) afin d'obtenir une image de la pression partielle au niveau des sites réactifs selon la surstœchiométrie d'air utilisée [adimensionnel] (cf. équation (3.8) page 125).
D_{eff,H_2} : Coefficient de diffusion effectif de l'H_2 dans l'anode [$cm^2.s^{-1}$] (cf. section 3.3.2.2).
D_{eff,O_2} : Coefficient de diffusion effectif de l'O_2 dans la cathode [$cm^2.s^{-1}$] (cf. équation (3.11) page 130).
D_{eff,O_2}^{CA} : Coefficient de diffusion effectif de l'O_2 dans la couche d'activation (CA) cathodique [$cm^2.s^{-1}$] (cf. équation (3.15) page 132).
D_{eff,O_2}^{0} : Coefficient de diffusion effectif standard (à T_{ref}) de l'O_2 dans la cathode [$cm^2.s^{-1}$] (cf. équation (3.12) page 130).
$D_{eff,O_2}^{0\star}$: Coefficient de diffusion/dissolution effectif standard (à T_{ref}) de l'O_2 dans la cathode [$cm^2.s^{-1}$] (cf. équation (3.23) page 134).
E_a : Coefficient exponentiel empirique représentant l'énergie d'activation de la réaction [$J.mol^{-1}$], présent dans la relation liant j_0 à la température (cf. équation (3.6) page 123).
E_{rev} : Tension réversible ou tension de Nernst d'une réaction électrochimique [V] (cf. section C.2.1).
F : Constante de Faraday ($\approx 96\,485\,C.mol^{-1}$).
$H_{H_3PO_4}^{O_2}$: Constante de Henry de la dissolution de l'O_2 dans l'acide phosphorique (H_3PO_4) liquide (dans une loi de Henry) [adimensionnel] (cf. équation (3.14) page 131).
$[H_2]$: Concentration d'H_2 dans les canaux d'alimentation en gaz [$mol.cm^{-3}$] (cf. section 3.3.2.2).
$[H_2]^{CA/CD}$: Concentration d'H_2 à l'interface couche d'activation/couche de diffusion (CA/CD) [$mol.cm^{-3}$] (cf. section 1.3.1.3).
$[H_2]^*$: Concentration d'H_2 à l'interface couche d'activation/électrolyte (au niveau des sites réactifs) [$mol.cm^{-3}$] (cf. section 1.3.1.3).
$i_{0,ref}$: Coefficient représentant le courant d'échange à l'équilibre de référence (indépendant de la température) [A], présent dans la relation liant j_0 à la température (cf. équation (3.6) page 123).
j_0 : Densité de courant d'échange à l'équilibre thermodynamique [$A.cm^{-2}$] (cf. section 1.3.1.2).

$j_{0,ref}$: Coefficient représentant la densité de courant d'échange cathodique à l'équilibre de référence (indépendant de la SEA) [A.cm^{-2}], présent dans la relation liant j_0 à la surface électro-active, SEA (cf. équation (4.7c) page 184).
j_{cell} : Densité de courant d'une cellule de PàC [A.cm^{-2}] calculée à l'aide de la surface géométrique de la cellule (S_{cell}) et du courant de cellule (i_{cell}) via la relation : $^{i_{cell}}/_{S_{cell}}$.
j_{lim} : Densité de courant limite de diffusion (cf. section 1.3.1.3) [A.cm^{-2}].
j_{lim}^{CA} : Densité de courant limite de diffusion dans la couche d'activation (CA) [A.cm^{-2}] (cf. section 1.3.1.3 ou équation (3.15) page 132).
j_{lim}^{CD} : Densité de courant limite de diffusion dans la couche de diffusion (CD) [A.cm^{-2}] (cf. section 1.3.1.3 ou équation (3.19) page 132).
j_{lim}^{moy} : Densité de courant limite de diffusion moyenne [A.cm^{-2}] (cf. équation (3.26) page 137).
J_n : Paramètre empirique permettant que les pertes d'activation modélisées par l'approximation de Tafel (voir section 3.2.2) soit définies pour une densité de courant de cellule inférieure à la densité de courant d'échange à l'équilibre (j_0) [A.cm^{-2}]. J_n est généralement considéré comme représentatif du courant de perméation d'H_2 mais il prend également en compte tous les phénomènes engendrant une différence entre E_{rev} et la TàV mesurée expérimentalement (réactions parasites, cf. remarque concernant la TàV à la fin de la section 3.2.2).
n : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel].
$[O_2]$: Concentration d'O_2 dans les canaux d'alimentation en gaz (cf. équation (3.11) page 130) ($\approx 4{,}465\,62 \times 10^{-5}$ mol.cm^{-3} dans les conditions normales de température et de pression : 0 °C, 1 atm).
$[O_2]_{sol}^{CA/CD}$: Concentration d'O_2 dissous (en solution) dans l'acide phosphorique (H_3PO_4) liquide à l'interface couche d'activation/couche de diffusion (CA/CD) et calculée à l'aide d'une loi de Henry (la CA étant considérée saturée en acide phosphorique) [mol.cm^{-3}] (cf. équation (3.14) page 131).
$[O_2]_{gas}^{CA/CD}$: Concentration d'O_2 gazeux à l'interface couche d'activation/couche de diffusion (CA/CD) et calculée à l'aide d'une loi de Henry [mol.cm^{-3}] (cf. équation (3.14) page 131).
P_{atm} : Pression atmosphérique [bar].
P_{atm}^* : « Quasi-pression atmosphérique », i.e. pression de gaz non régulée avec sortie de la PàC à l'atmosphère [bar] (cf. section 2.2.1.3).
p_{H_2} : Pression partielle d'hydrogène [bar].
p_{H_2O} : Pression partielle de vapeur d'eau [bar].
p_{O_2} : Pression partielle d'oxygène [bar].
$p_{O_2}^*$: Pression partielle d'oxygène au niveau des sites réactifs [bar].
P_{ref} : Pression de référence d'un gaz (cf. équation (3.8) page 125) [bar].
P_{tot} : Pression totale d'un mélange de gaz (cf. équation (3.6) page 123) [bar].
Q : Charge électrique engendrée par la sorption de l'hydrogène à la surface du catalyseur [C.cm^{-2}] (cf. équation (4.5) à la section 4.3.2.4).
R : Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1}).
R_{act} : Résistance d'activation : dérivée des pertes d'activation par rapport à j_{cell} [Ω.cm^2]. Utilisée pour la modélisation des spectres d'impédance obtenus par SIE (cf. section A.6.4.1).
R_{BF} : Résistance basse fréquence : impédance du point à partie imaginaire nulle à basse fréquence (inférieure à 1 Hz) sur un diagramme de Nyquist obtenu par SIE [Ω.cm^2] (cf. section 2.3.2.1).
R_{diff} : Résistance de diffusion : dérivée des pertes par diffusion des gaz par rapport à j_{cell} [Ω.cm^2]. Utilisée pour la modélisation des spectres d'impédance obtenus par SIE (cf. section A.6.4.1).
R_{HF} : Résistance haute fréquence, *i.e.* résistance totale de la cellule mesurée par SIE [Ω.cm^2] (cf. section 2.3.3).
R_{QS} : Résistance quasi-statique : pente de la courbe de polarisation en un courant donné [Ω.cm^2]. Correspond idéalement à R_{BF} (cf. section 2.3.2.1).

S_{cell} : Surface active géométrique d'une cellule de PàC, i.e. surface de la cellule utilisable pour la production d'un courant électrique (correspond généralement à la surface des électrodes) [cm^2]. Elle est notée « géométrique » afin de la dissocié de la Surface Électro-Active de catalyseur (SEA).
SEA_{ref} : Surface électro-active (SEA) de référence (égale à la moyenne des SEA mesurées par voltammétrie cyclique de tous les AME testés en endurance (cf. chapitre 4) : 254 $cm^2_{Pt}.cm^{-2}$) [$cm^2_{Pt}.cm^{-2}$], présent dans la relation liant j_0 à la surface électro-active, SEA (cf. équation (4.7c) page 184).
T : Température de la PàC [°C].
t_0 : Instant de début d'un essai d'endurance (instant initial) égal à « 0 h » (cf. section 4.2) [h].
T_{AME_j} : Taux de dégradation de la tension de l'AME_j lors d'un essai d'endurance à une densité de courant j constante et calculé à partir des phases d'endurance, cf. équation (4.4) à la section 4.3.1.3 [µV.h].
$T^{j'}_{AME_j}$: Taux de dégradation de la tension de l'AME_j lors d'un essai d'endurance à une densité de courant j constante et calculé à partir d'une courbe de polarisation à une densité de courant j' différente de celle utilisée pour les phases d'endurance, cf. section 4.3.1.3 [µV.h].
$T^{j'=j}_{AME_j}$: Taux de dégradation de la tension de l'AME_j lors d'un essai d'endurance à une densité de courant j constante et calculé à partir d'une courbe de polarisation à une densité de courant j' identique à celle utilisée pour les phases d'endurance, cf. section 4.3.1.3 [µV.h].
$T^{moy_{0,2..1,1}}_{AME_j}$: Taux de dégradation de la tension de l'AME_j lors d'un essai d'endurance à une densité de courant j constante et moyenné le long d'une courbe de polarisation entre 0,2 $A.cm^{-2}$ et 1,1 $A.cm^{-2}$ incluses, cf. section 4.3.1.3 [µV.h].
t_{fin} : Instant de fin d'un essai d'endurance (instant final), cf. section 4.2 [h].
T_{ref} : Température de référence d'une PàC (cf. équation (3.8) page 125) [bar].
u : Incertitude de mesure [l'unité dépend de la grandeur associée].
U_{cell} : Tension aux bornes d'une cellule de PàC [V].
U^{corr}_{cell} : Tension aux bornes d'une cellule de PàC corrigée en tenant compte de la dégradation des courbes de polarisation de référence (cf. section 3.5) [V].
U_{fin} : Tension en fin d'essai (finale) aux bornes d'une cellule de PàC mesurée lors d'une courbe de polarisation (utilisée pour l'étude des essais d'endurance, cf. équation (4.1) à la section 4.3.1.1) [V].
U^{moy}_{fin} : Tension en fin d'essai (finale) aux bornes d'une cellule de PàC mesurée lors d'une phase d'endurance et moyennée sur une minute (utilisée pour l'étude des essais d'endurance, cf. équation (4.4) à la section 4.3.1.3) [V].
U_{init} : Tension en début de vie (initiale) aux bornes d'une cellule de PàC mesurée lors d'une courbe de polarisation (utilisée pour l'étude des essais d'endurance, cf. équation (4.1) à la section 4.3.1.1) [V].
U^{moy}_{init} : Tension en début de vie (initiale) aux bornes d'une cellule de PàC mesurée lors d'une phase d'endurance et moyennée sur une minute (utilisée pour l'étude des essais d'endurance, cf. équation (4.4) à la section 4.3.1.3) [V].
$U_{relative}$: Tension aux bornes d'une cellule de PàC mesurée lors d'une courbe de polarisation relative par rapport à la tension mesurée durant la première courbe de polarisation dans le cas d'un essai d'endurance (cf. équation (4.1) à la section 4.3.1.1) [V].

Expressions, notations et termes spécifiques

Arc basse fréquence : Arc de cercle présent à « basse fréquence » sur un diagramme de Nyquist obtenu par SIE (cf. section 2.3.2.1).
Arc haute fréquence : Arc de cercle présent à « haute fréquence » sur un diagramme de Nyquist obtenu par SIE (cf. section 2.3.2.1).
Arc très haute fréquence : Arc de cercle présent à des fréquences plus élevées que l'arc haute fréquence sur un diagramme de Nyquist obtenu par SIE (cf. section 2.3.2.1).

Box-Behnken (BB) : Plan factoriel fractionnaire de Box-Behnken dans le cas d'un PEx avec trois facteurs variant sur trois niveaux (cf. section 3.4.3.1).
Carré Latin (CL) : Plan factoriel fractionnaire en carré latin dans le cas d'un PEx avec trois facteurs variant sur trois niveaux (cf. section 3.4.3.1).
Cellule (C) : Désigne une cellule de PàC (cf. section 1.2.2) qui peut être fonctionnelle (monocellule : MC) ou non (comme une cellule au sein d'un EMC qui ne serait être une PàC fonctionnelle hors de l'EMC).
CMA-ES : Algorithme d'optimisation évolutionnaire et libre de droits, en anglais *Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy*.
Courant de perméation : Passage de gaz actif (H_2 ou O_2) entre les deux compartiments de la cellule (anodique et cathodique) à travers l'électrolyte. Ce débit de gaz est généralement appellé « courant » de perméation car un débit de gaz actif peut être considéré comme l'image d'un courant grâce à la relation liant le courant d'une PàC au débit de gaz actif (cf. (1.5) page 32 pour le cas de l'H_2) [Lar03]. *Cross-over current* en anglais.
Courbe de polarisation de référence : Courbe de polarisation de référence obtenue par rampe de courant dans des conditions opératoires fixes et servant de référence pour le suivi du vieillissement de l'AME lors de l'étude de sensibilité (cf. section 2.2.3).
Dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) : Ion dihydrogénophosphate.
Domaine d'apprentissage : Ensemble des conditions opératoires ayant servi à paramétrer un modèle grâce à une identification paramétrique.
Domaine de l'étude de sensibilité : Ensemble des conditions opératoires explorées lors d'une étude de sensibilité (cf. section 3.4.2).
EMC : Empilement MultiCellule, désigne une PàC composée de plusieurs cellules connectées électriquement en série afin d'augmenter la tension délivrée (en anglais, *stack*).
Ètude de sensibilité : Étude visant a tester une PàC dans différentes conditions opératoires (cf. section 2.2.3).
Id : Identification paramétrique (cf. chapitre 3 et chapitre 4). Voir les tableaux C.3 et D.1 en annexe qui présentent les différentes identifications paramétriques effectuées durant ces travaux avec leur désignation. « Modèle global » désigne le modèle de tension de cellule, « initial » désigne le modèle servant de base à l'élaboration d'un modèle PàCMEP-HT dans ces travaux (cf. équation (3.5) page 113) et « final » désigne le modèle dépendant des conditions opératoires et développé (à partir du modèle initial) durant le chapitre 3 (cf. équation (3.27) page 139).
Lot : Lot de fabrication : les AME issus d'un même lot de fabrication ont été produits, fabriqués et conditionnés dans des circonstances pratiquement identiques. Le traitement par lot (*batch* en anglais) est un procédé industriel normalisé [Wik18].
MATLAB : Langage de programmation et environnement de développement développés par la société « The MathWorks ».
Membrane : Désigne le matériau polymère utilisé comme électrolyte en PàCMEP-BT.
N/A : Abréviation de locutions signifiant « non applicable » ou « non attribué » (en anglais *not applicable*).
Nafion : Matériau polymère le plus utilisé en PàCMEP-BT (cf. figure 1.2a).
Paramètre global : Paramètre à identifier commun à toutes les courbes de polarisation à modéliser (cf. section 3.2.3.2).
PBI imbibé : PBI dopé à l'acide phosphorique (H_3PO_4) obtenu par immersion du PBI dans de l'acide phosphorique concentré (cf. section A.5.3.2).
PBI APP : PBI dopé à l'acide phosphorique (H_3PO_4) obtenu par la méthode APP (cf. section A.5.3.3).
PBI/H_3PO_4 : PBI dopé à l'acide phosphorique (H_3PO_4), cf. section A.5.3.
Point (Pnt) : Combinaison de conditions opératoires de l'étude de sensibilité. Les conditions opératoires, correspondantes à un Point, sont données de manière concise, comme « Pnt n°14–160–1,2/2 » pour le Point n°1 à 160 °C, surstœchiométrie d'H_2 de 1,2 et surstœchiométrie d'air de 2.

Résistance ohmique : Résistance prenant en compte à la fois, la résistance ionique de l'électrolyte et les différentes résistances électroniques au sein d'une PàC (résistances des matériaux d'électrode et résistances de contact aux différentes interfaces). Elle permet de modéliser les pertes ohmiques de la PàC (cf. R_{HF}).
Site Réactif : Un site réactif ou réactionnel est le lieu où se produisent les réactions chimiques dans la couche d'activation (CA). Ainsi, un site réactif définit une zone d'une particule de catalyseur qui serait accessible à trois éléments : les réactifs (fluides : H_2, O_2), les électrons (liaison électrique avec l'électrode) et les protons (liaison ionique avec l'électrolyte). D'où l'appellation de « point triple » parfois utilisée pour désigner un site réactif. De plus, l'eau produite au niveau d'un site réactif cathodique doit pouvoir être évacuée.
Sténopé : Trou de dimension micrométrique dans l'électrolyte pouvant être à l'origine de courant de perméation de gaz, en anglais *pinhole* (trou d'épingle).
Surstœchiométrie : Aussi appelée simplement stœchiométrie par abus de langage, la surstœchiométrie correspond au ratio du débit de gaz réel avec le débit de gaz théorique idéal, lié au courant électrique produit par la relation (1.5) page 32. La surstœchiométrie est donc supérieure ou égale à 1 dans des conditions normales d'utilisation de la PàC.
x/y : Notation utilisée afin de donner une information concernant le coté anode (« x ») et une information concernant le coté cathode (« y »). On peut ainsi préciser une condition opératoire de chaque compartiment (surstœchiométrie, débit, pression) ou encore, le gaz utilisé (air ou O_2 pur) comme par exemple : 1/2 bar pour une pression de 1 bar coté anode et de 2 bar coté cathode.

Indicateurs de précision

Er : Écart relatif absolu entre la tension mesurée (U_{exp}) et la tension modélisée (U_{mod}) calculé à chaque densité de courant (j) d'une courbe de polarisation :
$Er(j) = 100 \times \left|\frac{U_{exp}(j) - U_{mod}(j)}{U_{exp}(j)}\right|$ (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

Er_{max} : Écart relatif absolu maximal entre la mesure et le modèle obtenu durant une courbe de polarisation (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

$Er_{max,glob}$: Écart relatif absolu maximal global entre la mesure et le modèle. Dans le cas d'une identification paramétrique sur un nombre x de courbes de polarisation, l'$Er_{max,glob}$ est le plus grand écart relatif absolu obtenu à une densité de courant parmi les x courbes de polarisation : pour chaque courbe de polarisation, on cherche l'écart relatif absolu maximal (Er_{max}) en calculant l'écart relatif absolu à chaque densité de courant. L'$Er_{max,glob}$ est le plus grand des x Er_{max} obtenus (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

Er_{moy} : Écart relatif absolu moyen qui est la moyenne des écarts relatifs absolus (Er) obtenus à chaque densité de courant d'une courbe de polarisation (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

$Er_{moy,glob}$: Écart relatif absolu moyen global entre la mesure et le modèle. Dans le cas d'une identification paramétrique sur un nombre x de courbes de polarisation, l'$Er_{moy,glob}$ est la moyenne des x Er_{moy} obtenus sur les x courbes de polarisation (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$: Écart relatif absolu moyen global à faibles densités de courant, similaire à l'$Er_{moy,glob}$ mais uniquement pour les faibles densités de courant : entre 0,004 et 0,060 A.cm^{-2} (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$: Écart relatif absolu moyen global à densités de courant intermédiaires, similaire à l'$Er_{moy,glob}$ mais uniquement pour les densités de courant intermédiaires : entre 0,06 et 0,60 A.cm^{-2} (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$: Écart relatif absolu moyen global à fortes densités de courant entre la mesure et le modèle, similaire à l'$Er_{moy,glob}$ mais uniquement pour les fortes densités de courant : entre 0,6 et 1,1 A.cm^{-2} (cf. section 3.2.3.3), donné en %.

R^2 : Coefficient de détermination parfois utilisé afin d'évaluer la précision d'une régression linéaire : plus il est proche de 100 % et plus le modèle est proche de la mesure. Durant ces

travaux, R^2 a été calculé comme suit, avec la tension mesurée ($U_{exp}(j)$) à chaque densité de courant (j), la tension modélisée ($U_{mod}(j)$) et la moyenne des tensions mesurées ($\overline{U}_{exp}$) : $R^2 = 100 \times \left(1 - \frac{\sum_j \left(U_{exp}(j) - U_{mod}(j)\right)^2}{\sum_j \left(U_{exp}(j) - \overline{U}_{exp}\right)^2}\right)$ (cf. section 3.2.3.3). Dans notre cas, le modèle n'est pas linéaire mais cet indicateur peut s'avérer assez parlant, lorsqu'on a l'habitude de le manipuler en cas de régression linéaire (donné en %).

Introduction générale

« Au train où vont les choses, les choses où vont les trains vont bientôt cesser d'être des gares. »

Pierre Dac (1893–1975), *humoriste et comédien français*

*« Selon la discipline dans laquelle [il] travaille, [le scientifique], a une mission vis-à-vis de la société qui peut être très différente. Par exemple, si on fait de l'astrophysique, ou de la cosmologie, ou de la physique des particules, on doit émerveiller le public [...] et puis si au contraire vous travailler dans le domaine de l'énergie [...], alors c'est tout le contraire. Il me semble que l'on doit empêcher les gens de rêver à des scénarios impossibles [...] parce qu'**on ne peut pas construire le futur de nos sociétés sur des paris qui sont trop risqués. On doit tenir compte de ce que nous savons, qui est solide, dans notre façon de penser.** »* [Thi18, 4' 52"–6' 25"]

Étienne Klein, physicien et philosophe des sciences français

« Le temps du monde fini commence. »

Paul Valéry (1871–1945), *écrivain, poète et philosophe français*
[*Regards sur le monde actuel, 1945*]

Les impacts anthropiques n'ont jamais été aussi pesants pour notre planète : réchauffement climatique [Wue17 ; Coo16], *dégradation de l'environnement (destruction des écosystèmes, acidification des océans, pollution des sols, de l'eau et de l'air)* [Wue17], *extinctions de masse, etc. Certains de ces impacts, notamment le réchauffement climatique et la perte de biodiversité, semblent poser un risque quant à la survie de l'humanité elle-même, ou tout du moins pour la majorité des individus* [Oce17 ; Tor16].

Malgré la grande diversité et l'ampleur de toutes les conséquences de l'activité humaine, c'est le réchauffement climatique qui semble occuper majoritairement la scène médiatique. Cette prépondérance vient probablement du caractère urgent des actions à mener au regard de la rapidité et de l'ampleur des changements climatiques attendus. En effet, selon le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC), si le rythme d'augmentation des émissions an-

thropiques se maintient[1]*, il est probable que la température augmente de* 1,3[2] *à* 2 °C[3] *en moyenne au milieu du XXI*^{e} *siècle*[4] (2046–2065) *par rapport à une période de référence :* 1986–2005 [GIE14, Encadré 2.4, p. 78]. *Ceci équivaut à une vitesse de réchauffement entre* 0,019 *et* 0,038 °C.an^{-1} *environ, ce qui entraînerait la disparition de la plupart des arbres, des herbes et des rongeurs à cause de la trop grande vitesse d'évolution des écosystèmes* (*sachant que l'augmentation de température n'est pas homogène sur le globe : environ la moitié de la population mondiale vit dans des régions qui ont déjà subi, durant au moins une saison, des températures supérieures de* 1,5 °C *par rapport à la période préindustrielle* 1850–1900 [Hoe18, FAQ 1.2, p. 81]) [GIE14, Figure 2.5a, p. 71]. *En parallèle, l'augmentation du niveau de la mer serait d'environ* 0,25[5] *à* 0,3 m[6] *en moyenne au milieu du XXI*^{e} *siècle*[7] *par rapport à une période de référence :* 1986–2005 [GIE14, Tableau 2.1, p. 65]. *Ceci devrait nécessiter une adaptation aux risques dans de nombreux endroits afin de lutter contre la submersion, les inondations et l'érosion tout au long du XXI*^{e} *siècle* [GIE14, p. 73]. *Au-delà d'un mètre d'élévation du niveau de la mer, il est probable que l'adaptation des écosystèmes et la protection des côtes atteignent leurs limites* [GIE14, Figure 2.5c, légende, p. 71]. *L'acidification des océans devrait également augmenter à cause de la plus grande quantité de* CO_2 *dissous. D'ici la fin du XXI*^{e} *siècle, le pH des océans pourrait atteindre* 7,91 *à* 7,80 (8,11 *pour la période* 1986–2005) [GIE14, Figure 2.5b, p. 71]. *Associé au réchauffement, cela devrait toucher la majorité des coraux, mollusques, crustacés et échinodermes* (*étoiles de mer, oursins...*) *notamment, et donc les espèces qui en dépendent. D'autres risques sont présents suivant les régions comme une augmentation des pressions sur les populations vis-à-vis des ressources en eau, des risques liés aux maladies d'origine hydrique et à transmission vectorielle*[8] *et de l'occurrence des feux incontrôlés, des tempêtes et des canicules* [GIE14, Figure 2.4, p. 70]. *Les risques sont donc titanesques et les émissions actuelles ont un impact sur le long terme à cause du temps de résidence des polluants. En 2017, nous avons déjà atteint une température globale de* 1 °C (*plage probable entre* 0,8 *et* 1,2 °C) *supérieure à la période préindustrielle* (1850–1900 [Hoe18, FAQ 1.2, p. 81]), *avec une croissance de* 0,2 °C (*plage probable entre* 0,1 *et* 0,3 °C) *par décennie. Si nous stoppions toute émission anthropique aujourd'hui, il y aurait une forte probabilité pour que la température reste en dessous de* 1,5 °C *plus élevée par rapport à la période préindustrielle* [Hoe18, p. 51]. *Un des scénarios du GIEC visant à maintenir le réchauffement en dessous de* 2 °C (*scénario RCP2,6*) *envisage une réduction des émissions totales de* 2010, *de* 41 *à* 72 % *d'ici* 2050 *et de* 78 *à* 118 % *pour* 2100 [GIE14, Tableau 3.1, p. 93]. *Sachant qu'il est possible qu'il y ai un effet de seuil, aux alentours de* 2 °C *probablement, et au delà duquel des bouleversements irréversibles pourraient subvenir avec des conséquences difficiles à évaluer à l'heure actuelle* (*« comme l'effondrement de la calotte de glace du Groenland, susceptible de faire grimper, à long terme, de sept mètres le niveau de la mer »* [Fou15]). *C'est pourquoi la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques incite fortement à considérer le seuil de* 2 °C *comme une « ligne de défense » à ne pas dépasser et que l'objectif devrait plutôt être de maintenir la température moyenne du globe en dessous de* 1,5 °C. *Sachant que « dans la plage de réchauffement comprise entre* 1,5 °C *et* 2 °C, *la survenue d'"effets non linéaires" – c'est-à-dire non proportionnels à une hausse de température de* 0,5 °C *– n'est pas exclue »* [Fou15].

1. Ce cas de figure se situe entre les scénarios RCP6,0 et RCP8,5 du rapport de synthèse des changements climatiques du GIEC de 2014 : « les scénarios ne prévoyant aucun effort destiné à limiter les émissions (scénarios de référence) conduisent à des trajectoires se situant entre le RCP6,0 et le RCP8,5 » [GIE14, p. 8].

2. Plage probable entre 0,8 et 1,8 °C [GIE14, Tableau 2.1, p. 65].

3. Plage probable entre 1,4 et 2,6 °C [GIE14, Tableau 2.1, p. 65].

4. Pour la fin du XXIe siècle (2081–2100) les valeurs montent entre 2,2 (plage probable entre 1,4 et 3,1 °C) et 3,7 °C (plage probable entre 2,6 et 4,8 °C) [GIE14, Tableau 2.1, p. 65].

5. Plage probable entre 0,18 et 0,32 m [GIE14, Tableau 2.1, p. 65].

6. Plage probable entre 0,22 et 0,38 m [GIE14, Tableau 2.1, p. 65].

7. Pour la fin du XXIe siècle (2081–2100) les valeurs montent entre 0,48 (plage probable entre 0,33 et 0,63 m) et 0,63 m (plage probable entre 0,45 et 0,82 m) [GIE14, Tableau 2.1, p. 65].

8. Un vecteur est un organisme qui ne provoque pas lui-même une maladie mais qui disperse l'infection en transportant les agents pathogènes d'un hôte à l'autre ; par exemple le puceron est un vecteur de plusieurs maladies dont les conséquences sont importantes en agriculture et dans les vergers [Wik20, Vecteur (biologie)].

Le réchauffement climatique, serait d'origine anthropique, selon 90 *à* 100 % *des scientifiques du climat* [Coo16]. *Les émissions de Gaz à Effet de Serre, GES (tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone* (CO_2)*, le méthane* (CH_4)*, l'oxyde nitreux* (N_2O) *et les gaz fluorés*) *sont considérées comme la cause majeure de ce réchauffement* [GIE14, p. 92]. *Parmi les différents GES, le* CO_2 *serait responsable, à lui seul, de* 73 % *des effets des GES sur le réchauffement climatique en* 2010 [GIE14, p. 92 et figure RID.2 p. 5].

Empreinte écologique globale et diminution de notre rythme de consommation

Actuellement, les émissions de CO_2 *semblent être un bon indicateur de l'énergie que l'on consomme (car issue à* 85 % *des énergies fossiles émettrices de* CO_2 *en* 2018 *: pétrole* (34 %)*, charbon* (27 %) *et gaz naturel* (24 %) [Dud19]). *Cependant, elles ne semblent pas pertinentes afin d'évaluer les matières extraites du sol, ainsi que la pollution des sols et de l'eau engendrée par l'activité humaine. Le fait qu'un équipement émette moins de* CO_2 *qu'un autre, lors de son utilisation, ne garantit aucunement qu'il soit globalement plus écologiquement durable. En effet, il peut émettre d'autres GES et des éléments polluants aussi bien à l'usage, que lors de sa fabrication et de sa fin de vie (destruction, enfouissement, recyclage). Cet impact écologique global est souvent représenté par « l'empreinte écologique » qui est la « surface correspondante de la terre productive et des écosystèmes aquatiques nécessaires à produire les ressources utilisées et à assimiler les déchets produits par une population définie à un niveau de vie matériel spécifié, là où cette terre se trouve sur la planète » selon William E. Rees* [Wik20]. *Il est nécessaire d'effectuer une analyse de cycle de vie complète afin de pouvoir comparer l'empreinte de deux équipements, liée aux ressources nécessaires à l'extraction et au transport des matériaux, à leur fabrication, leur fonctionnement et leur élimination. Toutefois, cet outil ne reflète pas parfaitement tous les impacts sur l'environnement et les données sur les différentes étapes de la vie de l'équipement sont encore peu disponibles (extraction des matières premières, procédés de fabrication, etc.). De plus, le fait qu'un appareil ait une meilleure empreinte écologique qu'un autre, à un instant donné, n'est pas pleinement suffisant pour les départager, car le mode d'utilisation ou encore les améliorations technologiques prévues peuvent faire pencher la balance dans le futur. L'acception sociétale d'une technologie est également un paramètre fondamental à prendre en compte pour permettre son développement et les changements sociétaux sont aussi à considérer (avec leurs inerties). Néanmoins, l'empreinte écologique (associée à l'analyse de cycle de vie) est l'outil le plus pertinent dont nous disposons et il peut permettre d'obtenir des résultats fiables à un instant donné, avec une estimation des incertitudes, lorsque l'on possède suffisamment de données et que l'on est conscient de ses limites.*

Ainsi, lorsque l'on se concentre quasi exclusivement sur les émissions de CO_2 *en fonctionnement, on s'expose fortement au risque de faire erreur sur la pertinence d'une solution technologique au regard du développement durable. On notera cependant, que l'on voit fleurir sur nos routes, des véhicules, dits « verts », car émettant moins de* CO_2 *que les véhicules conventionnels, mais avec le risque de créer des dommages environnementaux par ailleurs (du fait de l'extraction des matières premières par exemple). L'industrie semble donc se concentrer majoritairement sur le* CO_2 *(peut-être à cause de la forte présence de ce dernier sur la scène médiatique), même si cette dernière utilise certainement des analyses de cycle de vie afin de faire des arbitrages concernant les technologies à développer. Certains de ces véhicules dits « plus verts » ont même fait la démonstration de leur absence d'intérêt, dans un certain contexte et au regard de leur empreinte écologique globale, comparé aux véhicules conventionnels fonctionnant avec des hydrocarbures fossiles. Par exemple, l'utilisation d'un Véhicule Électrique à Batterie d'Accumulateurs (VEBA) « classique*[9] *», émet généralement davantage de* CO_2 *qu'un véhicule*

9. Véhicule utilisant au moins 300 kg de batterie d'accumulateurs (cas d'une Renault Zoé par exemple).

essence ou diesel, lorsqu'il est utilisé dans un pays ou l'électricité est produite à partir d'énergies fossiles (soit la majorité des pays du monde [Wik20]) [Haw13]. *Néanmoins, ce même véhicule émettra moins de* CO_2 *qu'un véhicule thermique, dans des pays comme l'Islande, la Suède, la Norvège ou la France, avec moins de* 10 % *d'énergie fossile dans la production de leur énergie électrique. Afin d'étudier la pertinence de ce type de véhicule, il conviendrait donc d'évaluer, entre autres, l'impact du changement des modes de production d'électricité et du développement du réseau électrique afin de pallier à la demande accrue venant de ces véhicules. À la suite de ces évaluations, il semble également important de se poser la question de l'impact écologique de la fabrication du véhicule (des batteries d'accumulateurs, des moteurs électriques et de l'électronique de puissance notamment) en grande quantité. Ces données nous serviraient à savoir s'il est raisonnable de penser que le parc automobile mondial actuel va être majoritairement remplacé par des véhicules utilisant au moins* 300 kg *de batteries d'accumulateurs (cas d'une Renault Zoé par exemple). S'il y aura suffisamment de matières premières pour la fabrication des accumulateurs et de l'électronique de puissance par exemple. Si l'impact de l'extraction d'une telle quantité de matières premières sera supportable pour l'environnement et les populations subissant les conséquences directes de cette extraction. Si cet impact est pertinent au regard de la réduction des GES obtenue (si cette réduction est avérée). Il semble important de se poser ces questions et de, peut-être, considérer qu'il n'y a pas une solution miracle, mais qu'il va falloir mixer différentes solutions (optimales suivant les régions du monde, les applications, l'acceptation sociétale, etc.) et surtout réduire notre niveau de consommation.*

Aujourd'hui, plus qu'auparavant, nous ne souhaitons pas nier notre impact (principalement les émissions de CO_2*), mais le réduire par le recours aux nouvelles technologies. Cette nouvelle façon de penser est un progrès important et un premier pas vers le développement durable. Néanmoins, cela engendre, a minima, deux écueils majeurs :*

1. *l'attente de* ***solutions technologiques « providentielles »*** *;*
2. *la difficulté de comparer deux solutions technologiques sans prendre en compte un changement majeur de notre mode de vie.*

Le point n°1 implique que nous ayons une confiance absolue dans la possibilité de découvrir de nouvelles technologies dites « de rupture » qui nous permettraient de réduire nos émissions de CO_2***. L'idéal serait qu'elles n'engendrent pas d'autres problèmes majeurs en solutionnant le réchauffement climatique. Ceci réduit encore davantage la probabilité que de telles technologies soient découvertes et deviennent matures rapidement (or, le temps presse !).***

Afin d'illustrer le point n°2, décomposons l'empreinte écologique d'un équipement en trois éléments : l'impact initial (dû à la fabrication, livraison), l'impact d'utilisation et l'impact final (destruction, recyclage). Il est possible de démontrer mathématiquement qu'un véhicule à faible empreinte d'utilisation (par exemple un Véhicule Électrique à Pile à Combustible, VEPC) peut devenir moins intéressant qu'un véhicule à essence ou diesel (que l'on nommera « le véhicule thermique, VTh ») s'il se dégrade davantage, que ce dernier (le VTh), hors utilisation. Ceci pourrait devenir prépondérant si on envisage une fréquence d'utilisation drastiquement réduite : quelques heures par semaines ou par mois (dans un contexte de diminution considérable de notre niveau de vie). À partir de quelle fréquence minimale d'utilisation serait-ce le cas ? On notera que la dégradation hors fonctionnement pourrait être compensée en partageant le véhicule entre plusieurs utilisateurs afin de minimiser son temps à l'arrêt par exemple (ceci semble envisageable majoritairement pour les zones urbaines, où pourtant les modes de transports « doux » seraient à privilégier). Qu'en est-il avec l'utilisation de carburants davantage décarbonés (agrocarburants) ? Dans ce cas, le VEPC aura-t-il une empreinte écologique plus faible, même si sa durée de vie est plus réduite que celle du VTh (sachant qu'un moteur d'un véhicule essence ou diesel peut présenter une longévité supérieure à 80 ans, ex. JEEP des forces américaines de la 2nd *guerre mondiale ou un tracteur diesel des années 40) ? Qu'en est-il en considérant une puissance*

drastiquement réduite des véhicules (induisant, par exemple, une vitesse limitée à $70\,\mathrm{km.h^{-1}}$*) voire une autonomie également réduite ? Dans ce dernier cas, cela change-t-il la pertinence des différentes technologies, les unes par rapport aux autres, vis-à-vis du développement durable ? Peu d'éléments de réponse à ces questions semblent disponibles à ce jour car la réduction drastique de la fréquence d'utilisation sur un grand intervalle de temps, de la puissance et de l'autonomie, sont rarement prise en compte lors de la comparaison de deux technologies. Or, cela semble central afin de ne pas faire l'erreur de développer massivement une technologie qui causera, à l'avenir, d'autres problèmes que ceux qu'elle cherche à résoudre...*

Le point clef, sur lequel il serait nécessaire de se concentrer, n'est-il pas justement la remise en question de notre mode de vie qui entraîne, intrinsèquement, une dépendance insoutenable (au sens écologique) à la surconsommation d'énergie et de matières premières ? N'est-ce pas la question sur laquelle nous devrions concentrer nos efforts, avant même de penser aux solutions technologiques palliatives à notre activité ? Il est évident que les deux aspects, recherche de nouveaux modes de vie et de nouvelles technologies, doivent être menés de front. Néanmoins, la question de donner la priorité au premier aspect semble importante car une solution technologique, palliant aux conséquences de notre mode de vie actuel, ne risque-t-elle pas d'engendrer d'autres problèmes tout aussi inextricables dans le futur ? Au contraire, une fois l'utilisation d'un équipement drastiquement réduite, est-il toujours pertinent de vouloir en « remplacer » sa technologie ?

Zéro émission d'ici 2050

Ceci étant dit, ce sont plutôt les seules émissions de GES qui sont visées par les différents scénarios de simulation pour un avenir « durables » à l'horizon 2050*. Encore une fois, c'est probablement à cause de l'urgence et de l'ampleur des conséquences attendues avec le réchauffement climatique.*

La société Carbone 4 a mené, pour le ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie, une analyse comparatives des 4 *trajectoires énergétiques pour la France à horizon* 2050*. Ces trajectoires ont été définies dans le cadre du Débat National sur la Transition Energétique par le Groupe des Experts et sont résumées ci-dessous* [Gra14, p. 7] *:*

- *La trajectoire DEC, inspirée des scénarios Negatep, RTE median, Ancre ELE et UFE, prévoit une demande énergétique en légère baisse à* 2050*, avec une croissance forte de la demande électrique. Cette trajectoire repose sur la substitution des énergies fossiles par la biomasse et l'électricité nucléaire.*
- *La trajectoire DIV, inspirée des scénarios ANCRE DIV, RTE nouveau mix et DGEC AMO, prévoit une réduction modérée de la demande énergétique et une diversification du mix énergétique*[10]*.*
- *La trajectoire EFF, inspirée des scénarios ADEME, GRDF, ANCRE Sob et Encilowcarb renforcé, prévoit une baisse de la demande énergétique importante et une diversification du mix énergétique. A horizon 2030, la trajectoire EFF vise à tirer, de manière ambitieuse mais réaliste, le potentiel maximum des économies d'énergie et des énergies « renouvelables*[11] *».*

10. Le mix énergétique, ou bouquet énergétique, est la répartition des différentes sources d'énergies primaires consommées dans une zone géographique donnée [Wik20].

11. Le terme "renouvelables" est mis entre guillemet tout au long de cette introduction afin de rappeler que la notion de renouvelable est arbitraire car elle est définie par rapport à l'échelle d'une vie humaine. C'est-à-dire, est considérée renouvelable une source d'énergie vue comme intarissable ou pouvant être renouvelées dans un laps de temps d'environ une vie humaine ou moins. Les énergies solaire et géothermique par exemple, seront donc

– *La trajectoire SOB, inspirée des scénarios négaWatt, Greenpeace, WWF et Global Chance, ambitionne simultanément la sortie du nucléaire et des énergies fossiles. Cet objectif est atteint grâce à une réduction forte de la demande énergétique et au développement des énergies « renouvelables ».*

Il ressort de cette comparaison, de nombreux points communs entres les trajectoires, malgré la forte disparité des solutions envisagées [Gra14, p. 99-100] *:*

– *Secteur résidentiel : rénovation d'au moins* 350 000 *logements par an en moyenne sur la période* 2010–2050 *et disparition du chauffage fioul ;*
– *Secteur tertiaire : rénovation d'au moins* 15 Mm^2 *de bâtiments tertiaires par an en moyenne sur la période* 2010–2050 *et quasi-disparition du chauffage fioul ;*
– *Secteur des transports : baisse de la part modale voiture au profit des transports en commun, développement des modes « doux » pour le transport de passagers (vélos, marche), amélioration de l'efficacité énergétique des moteurs, pénétration de technologies non conventionnelles (véhicules électriques, hybrides, gaz), report modal de la route vers le fer pour le transport de marchandises ;*
– *Secteur de l'industrie : augmentation de l'efficacité énergétique dans l'industrie de l'ordre de* 20 %*, augmentation du recyclage, relocalisation industrielle, avec augmentation de la production industrielle en France ;*
– *Secteur de l'agriculture : augmentation de l'efficacité énergétique de l'ordre de* 25 %*, augmentation de la production de « bio-ressources » énergétiques par l'agriculture, réduction des pertes alimentaires évitables ;*
– *Vecteurs énergétiques : décarbonation de l'ensemble des vecteurs (électricité, réseaux de gaz, réseaux de chaleur), développement des énergies « renouvelables » thermiques directs (pompe à chaleur, solaire thermique, bois-énergie, etc) ;*
– *Biomasse : développement important de l'usage énergétique de la biomasse, stabilisation des consommations de « bois–énergie » dans le résidentiel–tertiaire.*

Les différentes trajectoires divergent majoritairement sur les niveaux d'efficacité énergétique à atteindre, les technologies et vecteurs énergétiques à privilégier, les législations restrictives à mettre en place pour les particuliers et l'industrie, l'évolution des régimes alimentaires et des modes de production agricole (agroforesterie, culture sans labour, etc.) et les niveaux de consommation d'énergie envisagées [Gra14, p. 99-100].

Les trajectoires DEC et DIV sont celles qui permettent le plus de maintenir notre niveau de vie actuel tout en atteignant les objectifs d'émissions de GES d'ici 2050*. Néanmoins, seul le scénario DIV prévoit une augmentation de la mobilité totale par habitant en* $\mathrm{km.habitant^{-1}.an^{-1}}$ *sur la période* 2010–2050 [Gra14, p. 53] *ainsi qu'une forte augmentation du transport de marchandise*[12] [Gra14, p. 54]*. La trajectoire DEC, quant à elle, prévoit un doublement de la capacité de nucléaire installé en* 2050*. Ceci est dû à l'importance qui est donnée à l'électricité en tant que vecteur énergétique* [Gra14, p. 76].

Le nucléaire reste présent dans les trajectoires DEC, DIC et EFF avec une part de la production totale d'électricité entre 20 *et* 65 % *environ. Or, même si la survenu d'un « pic*

considérées renouvelables car on pense que leurs sources sont intarissables par l'espèce humaine. Le bois peut être également considéré comme renouvelable car le bois d'un arbre coupé peut être renouvelé en quelques dizaines d'années en plantant un nouvel arbre. Au contraire, les énergies dites fossiles, comme le gaz naturel et le pétrole, ne sont pas considérées renouvelables à l'échelle d'une vie humaine (par exemple, plusieurs millions d'années sont nécessaires pour que du pétrole soit produit de manière naturelle).

12. Les autres trajectoires supposent une stabilisation du transport de marchandise. Or ce dernier est « historiquement fortement corrélées à l'activité économique, l'hypothèse de stabilité traduit en fait une hypothèse de décorrélation du transport de marchandises et du Produit Intérieur Brut (PIB) » [Gra14, p. 53-54].

d'uranium », à horizon de quelques décennies, est controversée, quant sera-t-il si la majeure partie des pays du monde adoptent cette stratégie ? Sachant qu'à l'heure actuelle, l'utilisation d'uranium pour la production d'électricité est marginale dans le monde. Il en est de même pour la part des éoliennes et des panneaux photovoltaïque : la viabilité à l'échelle nationale est-elle transposable à l'échelle mondiale ? La quantité de matière première nécessaire est-elle supportable pour l'environnement et les populations exportatrices (on pensera par exemple aux constituants des aimants utilisés dans les éoliennes et de l'électronique de puissance). Ceci étant dit, cette stratégie peut constituer une première étape vers le développement durable qui passerait donc par une « transition énergétique » dans le but de limiter les émissions de GES. Dans un second temps la problématique des ressources limités de matières premières et des conséquences sociale de leur exploitation, pourraient être adressées (cela suppose une acceptation sociétale de la dernière problématique évoquée - les conséquences sociale de l'exploitation - en attendant qu'elle soit adressée).

Nous noterons que, même dans les trajectoires les moins « en ruptures », DEC et DIV, un changement du mode de vie est envisagé notamment par la diminution du nombre de véhicule personnel par habitant. Ce sont néanmoins les trajectoires EFF et SOB qui envisagent le plus une réduction imporante de notre niveau de vie et c'est la SOB qui permettrait d'obtenir les meilleures réduction de GES [Gra14, p. 94]. *Cette trajectorie s'inspire d'études de grandes ampleurs comme négaWatt, Greenpeace, WWF et Global Chance. Nous nous attarderons sur les travaux de l'association négaWatt qui semble une bonne illustration des stratégies envisagées. Les différents scénarios négaWatt* (2003, 2006, 2011 *et* 2017) *considèrent que le premier levier sur lequel il faut agir, afin de réduire nos émissions, est la consommation. Dans le dernier scénario* [nég17], *la sobriété énergétique pourrait ainsi permettre une réduction de* 60 % *des besoins énergétiques nationaux d'après les auteurs. Pour ce faire, les auteurs envisagent une diminution de nos déplacements (via la décentralisation des « pôles d'activités », le télétravail, l'ouverture d'espaces de « co-working ») et de nos équipements individuels*[13] *(véhicules en libre-service, co-voiturage, transports publics). Le deuxième levier est l'efficacité, qui prend en compte, premièrement, la réduction du gaspillage et ensuite, le remplacement et la rénovation d'équipements ou de bâtiments. Le dernier volet concerne l'utilisation d'énergies « renouvelables » avec la biomasse solide*[14] (40 %) *« suivie de très près par l'éolien puis le photovoltaïque* [*dans une moindre mesure*], *lui-même suivi de très près par le biogaz »* [nég17, p. 4].

***Ainsi, cette trajectoire estime que les émissions nettes pour la France en** 2050 **pourraient être quasiment nulles (selon négaWatt) en se basant majoritairement sur la sobriété énergétique, la réduction du gaspillage, l'utilisation d'équipements plus durables, l'isolation des bâtiments et l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie primaire majoritaire.** Cette trajectories, si elle s'avère pertinente, nous dépeint un monde loin des discours, répandus par les médias de grande écoute, prônant un avenir durable majoritairement « high-tech » (de haute technicité) avec des voitures individuelles « propres » et « connectées », des habitations et des frigos « connectés », etc. On notera néanmoins que, le scénario négaWatt par exemple, ne prône pas pour autant le « low-tech » (ensemble de techniques simples, pratiques, économiques et populaires ; par opposition au « high-tech » [Wik20]). En effet, le scénario repose en grande partie sur l'utilisation d'un « vecteur gaz » (généralement du*

13. On notera que « le scénario reste mesuré sur [la modération des usages des équipements ménagers], combinant une retenue sur les taux d'équipement de certains appareils (sèche-linge, congélateur,...) avec une optimisation des usages (par exemple un meilleur remplissage des lave-linge, une box numérique multifonction unique par foyer, etc.) [nég17, Encadré p. 14–15], ce qui laisse encore une grande marge de progression quant à la diminution de nos équipements individuels.

14. Il est à noter que dans ce scénario, on considère de « ne pas dédier de terres à la seule production d'énergie. La biomasse utilisée pour l'énergie provient essentiellement de matières dérivées d'autres usages, dans une logique de priorité des fonctions » [nég17, Encadré p. 25–26]. Il peut sembler difficilement envisageable de subvenir à nos besoins énergétique avec une telle part de biomasse. Néanmoins, dans le scénario, nos besoin énergétiques sont réduits par rapport à aujourd'hui.

méthane[15]*) qui doit être produit via différentes sources : méthanisation ou gazéification de la biomasse et méthanation de l'hydrogène (rigoureusement dihydrogène). L'hydrogène est un élément clef du scénario afin de permettre l'utilisation massive d'énergies « renouvelables » dans le réseau électrique.*

En effet, la majorité des énergies dites « renouvelables » (solaire, éolienne, hydrolienne, marémotrice, etc.) ne permettent pas de produire en continu une puissance constante[16]*. Ceci est un handicap à leur développement, notamment dans le cadre de la production d'énergie électrique car la production doit toujours être égale à la consommation avec la gestion actuelle du réseau électrique (à « flux tendus »). L'hydrogène nourrit actuellement beaucoup d'espoirs comme « vecteur énergétique » pouvant être stocké et transporté. Son utilisation pourrait permettre de stocker une partie de la production des énergies « renouvelables » lors d'une surproduction d'énergie électrique qui serait ainsi transformée en hydrogène et dioxygène via un électrolyseur d'eau. Ensuite, cette énergie stockée sous forme d'hydrogène pourrait être restituée sous forme d'électricité, au travers d'une Pile à Combustible (PàC), lorsque la demande en énergie électrique est plus élevée que la production. Une partie de l'hydrogène stocké pourrait également être transportée afin d'être utilisée ailleurs. Différentes applications sont visées, allant du transport (propulsion de véhicule) au domestique (production de chaleur et/ou d'électricité, i.e. cogénération). La PàC*[17] *apparait ainsi comme un élément-clé de cette « économie hydrogène ».* ***Cependant, il ne semble pas pertinent, à l'heure actuelle, de parler du concept « d'économie hydrogène » comme si l'hydrogène sera dans un « futur durable », de manière évidente et inéluctable, présent dans notre quotidien et notamment dans nos modes de locomotion. Autrement dit, simplement remplacer les vecteurs hydrocarbures par des vecteurs hydrogène et électricité.*** *En effet, ces 4 trajectoires montrent qu'il semble déjà difficile de produire nos besoins actuels en électricité à partir de sources dites « renouvelables » et cela pose question quant à la soutenabilité à l'échelle mondiale. Dans ce contexte, il semble, encore davantage délicat d'imaginer dédier une partie de cette production à de nouveaux besoins comme ceux des transports routiers et aériens d'aujourd'hui (encore une fois, cette « limitation » est principalement due au niveau gargantuesque de nos besoins actuels).* ***Néanmoins, avec les technologies actuelles et les avantages déjà démontrés, il semble pertinent de prétendre que « l'économie hydrogène » aura probablement une réalité dans un « futur durable » mais pour des usages peut être plus discret que celui du transport ou alors de façon indirecte (via la méthanation par exemple).*** *Il est tout de même envisagé, dans la trajectoire EFF, d'injecter directement de l'hydrogène dans les réseaux de gaz naturel (jusqu'à* 20 % *en volume du contenu du*

15. On notera que le méthane est un GES possédant un forçage radiatif environ 84 fois supérieur au CO_2 sur 20 ans [GIE14, Encadré 3.2, tableau 1, p. 97]. Or dans ce scénario, le méthane serait un des vecteurs énergétiques principaux (d'un autre coté, la quantité d'énergie nécessaire à notre mode de vie serait bien plus faible qu'à l'heure actuelle). Il conviendrait donc d'estimer l'impact écologique des fuites de méthane ainsi que la pollution des sols induite par des accidents au niveau des méthaniseurs.

16. Néanmoins, certaines sources « renouvelables », comme la géothermie, l'hydroélectricité (barrage) ou la biomasse (bois gérés durablement), peuvent permettre d'obtenir une production d'énergie électrique beaucoup plus stable sur la journée voire les saisons.

17. Il est à noter cependant, que la PàC ne semble pas mentionnée dans les trajectoires DEC, DIV et SOB. Néanmoins, elle l'est dans la trajectoire EFF. Dans cette dernière, il est envisagé que l'hydrogène soit utilisé pour stocker la surproduction des énergies « renouvelables » et restituer ensuite cette énergie, sous forme d'électricité, au travers d'une PàC lors des périodes de sous-production. Cependant, l'utilisation de ces PàC stationnaires ne serait « nécessaire pour équilibrer le mix électrique national que pour une part d'énergies "renouvelables" supérieure à 50 % » [Gra14, p. 80]. La trajectoire SOB, quant à elle, envisage de stocker la surproduction des énergies « renouvelables », lorsque les quantités sont importantes, sous forme de méthane synthétisé à partir d'hydrogène en utilisant du CO_2 [Gra14, p. 81]. Donc ces scénarios n'envisagent pas, a priori, l'utilisation de la PàC de manière significative hormis dans le cas d'applications stationnaires, au plus près des sites de production d'énergies « renouvelables » décentralisés (afin de restituer l'énergie sous forme d'électricité lors d'une période de sous-production). Pour de telles applications, il est peut-être possible que des technologies de PàC matures qui ont déjà démontré leur fiabilité et leur durée de vie, comme c'est le cas pour l'électrolyseur alcalin par exemple, puissent être pertinentes dès à présent : PàC à acide phosphorique, PàC à carbonates fondus. Néanmoins, bien que ces technologies aient démontré leur intérêt à l'échelle industrielle, les quantités de démonstrateurs restent faibles et elles ne sont pas économiquement intéressante à l'heure actuelle.

réseau) [Gra14, p. 82], *ce qui permettra, par exemple, de bruler de l'hydrogène dans des chaudières ou des véhicules utilisant du gaz naturel.*

L'utilisation d'électrolyseurs d'eau semble donc significative dans les trajectoires EFF et SOB uniquement et au delà d'un certain seuil d'énergie « renouvelables » dans le mix électrique. Les besoins technologiques majeurs, estimés dans ces scénarios, pourraient être satisfaits par des technologies actuellement matures et présentant une durée de vie suffisante voire remarquable (méthaniseurs, électrolyseurs alcalins, véhicules électriques de faible autonomie pour les zones urbaines, véhicules thermiques au biogaz pour les zones rurales). Néanmoins, des progrès, seraient et seront toujours les bienvenus, afin d'augmenter la recyclabilité, la facilité de réparation et d'évolution (modularité), l'efficacité (au sens de rendement énergétique) et la durée de vie. ***Autrement dit, est-il besoin d'attendre des technologies « de ruptures » pour agir ?***

Les trajectoires EFF et SOB sont celles qui permettraient d'obtenir les meilleures réduction de GES* [Gra14, p. 94] *et minimiserait l'utilisation d'énergie « renouvelables » de haute technologie car les besoins sont tout simplement réduits. Cette approche permettrait donc de mieux répondre à la logique de développement durable à la fois concernant les émissions mais aussi les matières premières. Malheureusement, ces trajectoires ne constituent pas « la vérité » et ce concentrent uniquement sur la France. Nous manquons encore cruellement de données de ce type et concernant l'empreinte écologique globale, à l'échelle mondiale, afin d'imaginer un monde plus durable.

Néamoins il semble évident que la recherche scientifique possède encore un bel avenir devant elle et il semble important d'orienter singificativement la recherche appliquée en fonction des conséquences d'une diminution massive de notre consommation énergétique. Le terme « innovation » pourrait également être davantage utilisé afin de désigner des « ruptures » de nos modes de vie ainsi que le « low-tech » et pas seulement l'innovation technologique « high-tech » (ex. atelier de réparation/modification de véhicules et d'équipements ménagers, mise en place de ressourceries*[18] *collectives, organisation du travail afin de minimiser les déplacements, création d'espaces de vie riches et épanouissants afin de limiter le recours aux loisirs excentrés de notre lieu de vie et réduire l'impact du tourisme, etc.).

L'aéronautique et le développement durable

Le transport terrestre semble donc présenter un potentiel de décarbonisation suffisant et peut-être même en matière de durabilité globale, surtout s'il est associé à une réduction drastique de son usage. Cela n'est pas aussi évident concernant le transport aérien, comme l'illustre les conclusions des études du collectif Supaéro-Décarbo et The Shift Project : « Le transport aérien fait partie des quelques secteurs pour lesquels il n'existe pas, ni à court ni à moyen terme, d'alternative technologique "décarbonée". Cette caractéristique fait de ce secteur une victime de l'inéluctable transition vers une économie bas carbone. De nombreux emplois, de nombreux territoires et entreprises seront affectés tôt ou tard. Repousser l'échéance ne ferait qu'aggraver le choc » [The20, p. 7 ; Des20]. *Une forte synergie avec le ferroviaire et les domaines touchant à « l'efficacité énergétique », semble être une piste à envisager afin de réaliser la conversion du secteur* [Des20].

Concernant son impact, ce secteur serait responsable de 2 % *des émissions de* CO_2 *liées aux activités humaines en* 2018 [ATA20] *et de* 3,4 % *des émissions mondiales de* CO_2 *liées aux combustibles fossiles en* 2016 *en incluant les émissions amont (pour l'extraction, le transport et le raffinage du carburant)* [IEA20]. *Le GIEC prend en compte les conséquences des activités, passées et présentes, sur la température terrestre globale, grâce au calcul du « forçage radiatif ». D'après*

18. Une ressourcerie est une structure qui gère la récupération, la valorisation et la revente de biens sur un territoire donné. Elle a également un rôle de sensibilisation et d'éducation à l'environnement [Wik20].

le GIEC, l'aviation représentait 4,9 % *du forçage radiatif anthropique total en* 2005*, soit environ deux fois plus que le seul forçage radiatif du* CO_2 *émis par les avions* [GIE14]*. L'ADEME, fournit, via la base de données « Base Carbone », des facteurs d'émission selon la distance parcourue et le nombre de sièges de l'avion. Ainsi un trajet Paris-New York* (5863 km) *dans un appareil de plus de* 250 *sièges induirait en moyenne une émission de* 223 $g.CO_2eq.passager^{-1}.km^{-1}$*, soit un total de* 1,3 $t.CO_2eq.passager^{-1}$ (*l'incertitude est évaluée à* 50 %)*. Un aller-retour Paris-New York correspondrait ainsi à environ* 1/4 *des émissions annuelles totales d'un Français*[19] [ADE20]*. La croissance du secteur est permanente : doublement du trafic aérien mondial tous les* 15 *ans depuis le milieu des années* 1970*, soit* 5 % *par an en moyenne* [Rés17 ; Sch18] *et de* 6 *à* 7 % *par an depuis* 2010 [Wik20]*. Les acteurs ont été, jusqu'à présent, dans l'incapacité de compenser la croissance, au même rythme, par des améliorations techniques ou opérationnelles. De fait, l'impact climatique de l'aviation civile ne cesse de croître. Selon des projections de la tendance actuelle, la part des émissions de* CO_2 *de l'aviation pourrait s'élever à* 22 % *des émissions mondiales de GES en* 2050 [Cam15]*. On notera néanmoins que ces prévisions ne tiennent pas compte d'une baisse de la fréquentation due à des phénomènes tels que la « Honte de prendre l'avion »* (*en suédois : flygskam*) *qui pourrait, selon une enquête de l'Union de Banques Suisses* (*UBS*) *publiée en octobre* 2019*, diviser par deux les prévisions de croissance du trafic aérien si le succès rencontré par le phénomène se confirme* [cou19]*.*

Le premier accord mondial visant à réduire l'impact climatique du transport aérien a été conclu le 6 *octobre* 2016 *au sein de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale* (*OACI*)*. Il vise à atteindre les objectifs que s'était fixés l'organisation en* 2010 *: améliorer l'efficacité énergétique de* 2 % *par an* (*soit très insuffisant au regard de la croissance du secteur*) *et stabiliser les émissions de* CO_2 *au niveau qu'elles auront atteint en* 2020 (*soit insuffisant pour atteindre l'objectif de l'accord de Paris*[20] *de limiter le réchauffement à* 2 °C*, voire* 1 °C *par rapport à la période préindustrielle*[21])*. Il ne prend en compte que les émissions de* CO_2 (*or, l'empreinte carbone totale serait de l'ordre de* 2,2 *fois supérieure aux seules émissions de* CO_2 *en vol d'après l'ADEME* [ADE20])*. Ce système se traduira par l'achat de crédits-carbone par les compagnies aériennes auprès d'autres secteurs via une bourse d'échanges* [ICA16]*. Au niveau européen, les objectifs sont davantage ambitieux, avec « European Commission's Flightpath 2050 » qui propose une diminution de* 75 % *des émissions de* $CO_2eq.passager^{-1}.km^{-1}$ *et de* 90 % *des émissions de* $NO_x.passager^{-1}.km^{-1}$ *en* 2050 *avec également une réduction des nuisances sonores perçues de* 65 % [Saf19]*. Le système de compensation des émissions par l'achat de crédits-carbone est également présent* (*la directive s'applique à tous les vols à l'intérieur et entre les* 31 *pays européens appliquant le Système Communautaire d'Échange de Quotas d'Émission, SCEQE*)*.*

19. « À titre de comparaison, la Base Carbone indique, pour les voitures particulières de puissance moyenne, un facteur d'émission de 213 $g.CO_2eq.km^{-1}$. Comme leur taux de remplissage moyen est de 1,4 personnes par voiture, le facteur d'émission rapporté à un passager est de 152 $g.CO_2eq.passager^{-1}.km^{-1}$. À titre de comparaison également, le facteur d'émission d'un TGV en France est de 4 $g.CO_2eq.passager^{-1}.km^{-1}$. La différence d'empreinte carbone entre un passager d'avion et un passager de voiture tient surtout à la distance parcourue par voyage, car les facteurs d'émissions au passager-km des deux modes de transport sont en fait assez proches » [ADE20]. On notera cependant que les comparaisons entre ces trois modes de transport (train, avion et voiture) sont délicates dans un contexte où de nouvelles technologies ne cessent d'apparaitre.

20. L'accord de Paris est le premier accord universel sur le climat et le réchauffement climatique. Il fait suite aux négociations qui se sont tenues lors de la Conférence de Paris de 2015 sur les changements climatiques (COP21) de la Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques. En date du 7 novembre 2017, après ajout de la signature syrienne et avant le retrait des États-Unis, 195 pays sur les 197 que reconnait l'Organisation des Nations unies ont signé ou se sont engagés à signer l'accord de Paris sur le climat, ce qui fait de ce texte le plus largement et le plus rapidement signé de l'histoire de l'humanité. L'accord prévoit de contenir d'ici à 2100 le réchauffement climatique « nettement en dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels et de poursuivre l'action menée pour limiter l'élévation des températures à 1,5 °C » (article 2), ce qui est plus ambitieux que le projet d'accord initial ; ce dernier objectif a été ajouté sous la pression de l'Alliance of Small Island States (AOSIS) (« Alliance des petits états insulaires ») qui regroupe les 44 pays les plus exposés aux effets du changement climatique et les moins émetteurs de GES, à savoir 0,000 01 % des émissions mondiales [Wik20].

21. On notera que, dans l'accord de Paris, la « température moyenne globale » n'est pas rigoureusement déffinie, de même que la période considérée comme « préindustrielle » [Hoe18, FAQ 1.2, p. 81].

Cependant, une étude appliquée à la Suède montre qu'avec ce système, les émissions de CO_2 *ne baisseraient que de* 0,8 % *par an d'ici* 2030 (*ou même augmenteraient si on prend en compte toutes les émissions*), *alors qu'il faudrait les réduire d'au moins* 2 % *par an pour avoir une chance de ne pas dépasser* 2 °C *de réchauffement* [Lar19]. *En outre, ces mesures européennes ne prennent pas en compte le forçage radiatif.*

Malgré une législation encore trop souple pour garantir un avenir durable au secteur aéronautique (*comme nous venons de le voir*), *les industriels de l'aéronautique travaillent néanmoins à des solutions techniques et opérationnelles permettant de réduire l'impact du secteur.*

Les solutions opérationnelles visent, par exemple, à améliorer les taux de remplissage des avions, optimiser les trajectoires de vol en visant la moindre consommation de carburant, perfectionner les procédures de vol et réduire la charge embarquée en vol. Limiter la pratique du « fuel tankering », qui consiste à emporter plus de carburant que nécessaire pour éviter de faire le plein à l'escale suivante si le carburant y est plus cher, ce qui alourdit l'avion. Les opérations au sol ont également un potentiel de décarbonisation élevé, notamment en assurant la majorité des roulages par des tracteurs électriques.

Les autres émissions que le CO_2, *telles que les traînées de condensation, pourraient être minimisées en évitant les routes aériennes traversant des masses d'air très humides* [Lar19]. *Il semblerait qu'une faible proportion des vols soit responsable de l'essentiel du forçage radiatif dû aux traînées de condensation, particulièrement sur la route très fréquentée de l'Atlantique nord. Des chercheurs proposent que ces vols soient déroutés pour éviter les masses d'air sursaturées en glace. Cela ne concernerait qu'un vol sur vingt pour un bénéfice important pour le climat et un coût en carburant minime* [Bea19].

Les solutions techniques envisagées, quant à elles, sont similaires à l'automobile : utilisation de carburant davantage décarboné, microhybridation (*système de « start-and-stop » pour les réacteurs lors des phases de croisières en altitude* [Saf19, p. 18]), *hybridation* (*thermique-électrique*) *de la propulsion et des autres postes consommateurs d'énergie à bord* (*déplacement au sol, conditionnement d'air, alimentation des commandes de vols, des « cuisines » et des services aux passagers : éclairages, écrans, etc.*) *ou électrification totale. « Le plan de relance de l'aéronautique présenté le* 9 *juin* 2020 *par le gouvernement français fixe l'objectif de lancer en* 2035 *le premier avion "vert" ou "zéro émission de* CO_2*", et non en* 2050 *comme envisagé initialement ; le projet comporte plusieurs étapes : lancement d'un nouvel avion vers* 2030, *avec un objectif de réduction de* 30 % *de la consommation de carburant, tout en préparant l'étape suivante : le passage à l'hydrogène vers* 2035 *»* [Wik20, Impact climatique du transport aérien].

Philippe Petitcolin, le directeur général de Safran Group (*deuxième équipementier aéronautique mondial depuis* 2015 [Hep18 ; Nou18]), *semble penser que ces objectifs ne sont pas réalisables avec des avions* 100 % *électriques. Il déclarait à la presse en* 2019, *que l'automobile ne doit pas être prise comme modèle car les besoins de l'aéronautique sont considérablement différents* [Gli19]. *Le cas des batteries d'accumulateurs est emblématique, puisque les technologies actuelles ne semblent pas viables pour envisager un avion tout électrique à batterie. En effet, même avec des batteries possédant une densité énergétique* 5 *fois supérieure aux technologies actuelles de l'automobile, un trajet longue distance d'environ* 5500 km *nécessiterait* 170 *tonnes de batteries* (*à titre de comparaison, le poids maximal de décollage d'un Airbus* A320 *ou d'un Boeing* 737 *est de* 80 *tonnes et est dû à des limites structurelles de l'avion*) [Saf19]. *La communication de Safran Group en* 2019 *montre que ce géant de l'aéronautique prévoit de dédier les avions à propulsion électrique (partiellement hybridée) au transport d'une dizaine de passagers sur quelques centaines de kilomètres* (*en considérant que le* 100 % *électrique reste inenvisageable même dans ce cas*) [Saf19]. *Or, dans une logique de développement durable, il est souvent considéré que les lignes aériennes de si courtes distances, présentant notamment une alternative telle que le train, devraient être supprimées. Le scénario négaWatt envisage même que les trajets intérieurs de moins de* 800 km *seraient effectués en train* [ném17]. *Cette approche semble donc peu pertinente, mais notons néanmoins que ce type d'avion pourrait être utile pour des lieux peu accessibles, en l'absence de chemins de fer*

suffisants ou pour des applications nécessitant une certaine rapidité (transport médical urgent, secours, etc.). La flexibilité amenée via l'utilisation de moteurs électriques permettrait de mettre au point des véhicules à décollage vertical comme des drones de livraisons de marchandise urbains ou des « taxis volants ». Cette approche semble nourrir beaucoup d'intérêt de la part d'Airbus et de Safran Group [Saf19]. Ces applications semblent également peu pertinentes au sens du développement durable même si, dans une proportion marginale, elles peuvent rendre des services à la communauté (par exemple : transport médical urgent, secours, etc.). La stratégie affichée de Safran Group afin d'atteindre les objectifs de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale (voir plus haut), est donc de miser sur plusieurs aspects et notamment : l'optimisation des moteurs actuels, l'utilisation d'agrocarburants et de carburants de synthèse (à partir d'hydrogène et de CO_2 *[Gli19]) compatibles avec les moteurs actuels et enfin l'optimisation des opérations aériennes. Safran Group estime ainsi pourvoir atteindre en* 2050 *les objectif de réduction de* 50 % *des émissions par rapport à* 2000*. L'avion à propulsion hydrogène (utilisant des moteurs à combustion directe d'hydrogène) ne serait envisagé, que si les autres solutions ne suffisent pas et pas avant* 2040 *d'après Philippe Petitcolin en décembre* 2019 *[Gli19]. Notons que cette dernière solution implique l'utilisation d'hydrogène liquide (soit une perte de rendement énergétique global afin de cryogéniser l'hydrogène) qui est plus volumineux que le kérosène mais plus dense énergétiquement. Il ne peut cependant pas être stocké dans les ailes, aussi aisément que le kérosène, à cause de la masse des réservoirs, donc un stockage dans le fuselage*[22] *est majoritairement envisagé, ce qui diminue les performances de l'avion (coefficient de pénétration dans l'air réduit) et le volume disponible pour les passagers. Il y a donc un compromis à trouver entre le gain de masse due au stockage dans le fuselage et la perte de masse due à la meilleure densité énergétique [Wik20,* Hydrogen-powered aircraft*]. Les émissions directes de* CO_2 *seraient nulles, mais les émissions de* NO_x *subsistent et les émissions de vapeur d'eau sont plus que doublées, ce qui pourrait obliger à réduire l'altitude de croisière pour limiter la formation de traînées de condensation et de cirrus [Lar19].*

Même dans le cas où des avions « zéro émission » seraient développés, il subsiste la problématique de l'empreinte écologique globale évoquée plus haut. De plus, si ces avions consomment directement ou indirectement de l'énergie électrique, ce pause également la difficulté de la production d'électricité « renouvelable » pour d'autres besoins que ceux déjà fournis actuellement (comme évoquée plus haut également). ***Néanmoins, malgré ces difficultés, il semble probable que le transport aérien pourra exister de manière durable mais nous en revenons encore à la problématique de « la quantité ». Il est probable qu'une réduction drastique du nombres de vols quotidiens mondiaux soit nécessaire. Dans ce cas, il semble possible d'imaginer utiliser simplement des agrocarburants et donc sans nécessité d'avoir recours à des technologies « de ruptures ».***

Contexte de la thèse

L'industrie aéronautique semble donc se concentrer sur l'hybridation progressive des aéronefs. Étant donné les limitations déjà évoquées concernant les batteries d'accumulateurs dues à leur plus faible densité énergétique, l'utilisation des PàC est fortement envisagée afin d'obtenir une source d'énergie électrique, à bord de l'avion, sans émissions directes de GES. La PàC est dans un premier temps désignée pour répondre à des besoins d'énergie électrique à bord (comme les chauffes plats), ou comme groupe de secours d'urgence (en remplacement de l'éolienne de secours en cas de pertes des réacteurs : RAT en anglais pour « Ram Air Turbine ») ou encore pour permettre le déplacement de l'avion au sol sans utilisation des réacteurs. À plus long terme, le remplacement du groupe auxiliaire de secours (APU en anglais pour « Auxiliary Power Unit »),

22. « Le fuselage est la carcasse en forme de fuseau constituant le corps d'un avion ou d'un planeur et dont la forme facilite la pénétration dans l'air » [Wik20].

qui permet d'alimenter électriquement l'avion lorsque les moteurs sont éteints, est envisagé.

Les conditions aéronautiques sont sévères, comparées à l'automobile par exemple (changements de température plus grands et plus rapides, basse pression, plus fortes vibrations) et les technologies de PàC, présentant une densité de puissance attractive, sont encore récentes. Un champ entier de recherche s'ouvre donc pour l'utilisation des PàC dans l'aéronautique. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse qui sont en lien étroit avec des industriels de ce secteur. En effet, cette thèse a été effectuée dans le cadre du projet FUCHYA (pour Fuel Cell and Hydrogen in Aeronautical Application en anglais) lancé en 2015 et piloté par l'IRT Saint Exupéry (Institut de Recherche Technologique Antoine de Saint Exupéry à Toulouse) et en partenariat avec le laboratoire LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie à Toulouse) et trois industriels de l'aéronautique : Safran, Zodiac Aerospace (devenu depuis Safran) et Airbus Group Innovation.

Il existe de nombreuses technologies de PàC comme nous allons le voir par la suite. Néanmoins, la PàC dite à Membrane Échangeuse de Protons (PàCMEP) semble nourrir le plus d'effort de recherche grâce à ses densités de puissance volumique et massique prometteuses (parmi les technologies fonctionnant en dessous de 200 °C*). Elle se décline principalement en deux « sous-technologies » : Basse Température (PàCMEP-BT), fonctionnant aux alentours de* 80 °C *et Haute Température (PàCMEP-HT), aux alentours de* 160 °C*. C'est la PàCMEP-BT qui a récemment pénétré le marché de l'automobile à l'échelle industrielle via les constructeurs Hyundai, Toyota et Honda. La PàCMEP-HT est plus récente et n'a pas encore atteint une telle commercialisation. Les connaissances à propos de cette technologie sont encore bien loin du savoir concernant la PàCMEP-BT.*

La PàCMEP-HT présenterait un intérêt pour une application aéronautique, grâce notamment à sa température de fonctionnement plus élevée, ce qui faciliterait son refroidissement au sol dans des zones à températures ambiantes élevées (supérieures à 40 °C *par exemple) où la technologie à* 80 °C *serait plus difficile à réguler thermiquement et nécessiterait donc d'embarquer des échangeurs de chaleur volumineux et donc plus lourds. Nous verrons, dans ce manuscrit, d'autres avantages de cette technologie.*

Le laboratoire LAPLACE étudie les PàC et les électrolyseurs PàCMEP-BT depuis 2000*. Cette thèse représente les premiers travaux du LAPLACE concernant la PàCMEP-HT. C'est pourquoi l'objectif principal de cette thèse est d'en apprendre davantage sur cette technologie autant sur le plan expérimental (état sain comme en vieillissement) qu'en termes de modélisation. Ce manuscrit est composé de quatre chapitres dont les principaux objectifs sont résumés ci-dessous.*

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique axée sur la comparaison entre PàCMEP-BT et PàCMEP-HT. Les objectifs majeurs de ce chapitre sont les suivants :

- *se familiariser avec la technologie PàCMEP-HT :*
  - *matériaux (l'électrolyte en particulier),*
  - *avantages et inconvénients comparés à d'autres technologies de PàC,*
  - *performances typiques,*
  - *applications actuelles,*
  - *degré de maturité de cette technologie ;*
- *explorer la modélisation de la PàCMEP-HT pratiquée dans la littérature afin d'en déduire si le modèle développé au LAPLACE pour la PàCMEP-BT est applicable sur la PàCMEP-HT ;*
- *consulter les essais de vieillissement publiés afin de se créer une base de données des dégradations attendues avec cette technologie.*

Dans un second chapitre, nous décrirons le contexte expérimental de la thèse dans une première partie. Ensuite, dans une seconde partie, nous donnerons des résultats issus d'une étude

expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT. Les principaux objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- *obtenir une cartographie des performances d'une PàCMEP-HT dans différentes conditions opératoires ;*
- *valider l'utilisation, sur la PàCMEP-HT, des caractérisations développées au LAPLACE sur la PàCMEP-BT.*

Dans le troisième chapitre, nous montrerons les principaux résultats issus des travaux de modélisation de la PàCMEP-HT à partir des données de l'étude expérimentale exploratoire présentée au second chapitre. Les objectifs essentiels sont les suivants :

- *valider la transposition directe, sur la PàCMEP-HT, de la modélisation quasi-statique de la PàCMEP-BT développée au LAPLACE ;*
- *améliorer le modèle en intégrant ou en améliorant la dépendance à certaines conditions opératoires comme la température et la surstœchiométrie d'air ;*
- *développer et valider une méthode d'identification paramétrique multicourbe de polarisation et multicondition opératoire permettant de mieux décorréler certains paramètres du modèle (en forçant d'autres paramètres à être communs à plusieurs conditions opératoires) ;*
- *valider la faisabilité d'une réduction du domaine d'apprentissage du modèle permettant d'obtenir une prédictibilité similaire ;*
- *explorer une méthode permettant de prendre en compte la dégradation de la PàC lors des essais utilisés afin de paramétrer le modèle.*

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous nous proposons d'exposer les résultats majeurs issus des essais de vieillissement réalisés durant ces travaux. Les objectifs les plus importants sont listés ci-dessous :

- *étudier le vieillissement de monocellules PàCMEP-HT à différents courants constants ;*
- *valider la méthode multicourbe de polarisation développée au chapitre précédent sur les courbes de polarisation obtenues tout au long du vieillissement ;*
- *comparer le vieillissement des monocellules avec celui d'un empilement multicellule PàCMEP-HT.*

Chapitre 1

État de l'art concernant la modélisation et l'étude du vieillissement de la pile à combustible (PàC) à membrane échangeuse de protons haute température (PàCMEP-HT)

Sommaire du chapitre

1.1 Introduction du chapitre 16
1.2 Généralités concernant la PàC et en particulier la PàCMEP-HT . . . 16
1.2.1 Principe de fonctionnement d'une Pile à Combustible (PàC) 17
1.2.2 Principe de fonctionnement d'une PàC à membrane échangeuse de protons (PàCMEP) 17
1.2.3 À propos de l'élévation de la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT 19
1.2.3.1 Inconvénients de la PàCMEP-BT par rapport à d'autres technologies de PàC 20
1.2.3.2 Gains potentiels liés à l'élévation de la température de fonctionnement 20
1.2.3.3 Limites de la PàCMEP-BT concernant l'élévation de la température de fonctionnement 20
1.2.3.4 Solutions à l'étude en vue d'élever la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT 21
1.2.4 Le PoliBenzimidazole (PBI) dopé à l'acide phosphorique 22
1.2.4.1 Dopage du PBI 23
1.2.5 Avantages de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT 25
1.2.6 Inconvénients de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT 26
1.2.7 Performances typiques de la PàCMEP-HT 27
1.2.8 Applications et degré de maturité de la PàCMEP-HT 28
1.2.8.1 Applications actuelles de la PàCMEP-HT 28
1.2.8.2 Degré de maturité de la PàCMEP-HT 29
1.3 Modélisation de la PàCMEP-HT 29
1.3.1 Modélisation quasi-statique 30
1.3.1.1 Tension réversible 30

1.3.1.2 Pertes d'activation 32
1.3.1.3 Pertes par diffusion des gaz 33
1.3.1.4 Pertes ohmiques 36
1.3.1.5 Contribution des différentes pertes et des électrodes 37
1.3.2 Modélisation du vieillissement 39
1.4 Vieillissement des PàCMEP-HT 39
1.4.1 A propos des conditions opératoires les plus répandues 40
1.4.2 Phénomènes de dégradation en PàCMEP-HT 41
1.4.2.1 Fuites d'acide phosphorique (H_3PO_4) 41
1.4.2.2 Corrosion du support en carbone (graphite) des électrodes . . . 43
1.4.2.3 Dégradation de la surface active de catalyseur (SEA) 44
1.4.2.4 Dégradation de la membrane en PBI/H_3PO_4 46
1.4.2.5 Conclusions concernant les phénomènes de dégradation observés en PàCMEP-HT 47
1.4.3 Synthèse d'essais de vieillissement de PàCMEP-HT 47
1.4.3.1 Vieillissement en régime permanent 47
1.4.3.2 Vieillissement en régime dynamique 48
1.4.3.3 Vieillissement des EMC PàCMEP-HT 51
1.4.3.4 Comparaisons du vieillissement en régime dynamique de PàCMEP-BT et de PàCMEP-HT 51
1.4.3.5 Vieillissement à vide 52
1.5 Conclusion du chapitre 53
Références bibliographiques du chapitre 54

1.1 Introduction du chapitre

Ce chapitre sera fortement orienté vers la comparaison entre les deux technologies PàCMEP-BT et PàCMEP-HT compte tenu de la connaissance et de l'expérience du LAPLACE concernant la PàCMEP-BT. De plus, la PàCMEP-BT est la technologie de PàC basse température (inférieure à 200 °C) la plus prometteuse et nourrit, de fait, le plus d'efforts de recherche. Il parait donc naturel qu'elle fasse office de référence afin d'évaluer la PàCMEP-HT qui est une technologie plus récente et moins mature comme nous allons le voir.

Le présent chapitre traitera principalement de PàCMEP-HT. Dans une première partie, nous donnerons des généralités concernant la PàC et la PàCMEP-HT. Dans un second temps, la modélisation des PàCMEP-HT sera introduite et pour finir, le vieillissement de cette technologie sera abordé.

Il est à noter que la PàCMEP-BT sera simplement introduite dans ce manuscrit. Pour davantage d'informations concernant cette technologie, le lecteur est invité à consulter les ouvrages suivants : [Lar03 ; Men08 ; Per14].

1.2 Généralités concernant la Pile à Combustible (PàC) et en particulier la PàCMEP-HT

Dans cette section, le principe de fonctionnement d'une PàC à membrane échangeuse de protons sera présenté ainsi que différentes technologies de PàC[1]*. La PàCMEP-HT sera ensuite introduite et comparée à d'autres technologies de PàC.*

1. Consulter *[Lar03 ; Men08 ; Per14]* pour une analyse approfondie des différentes technologies de PàC

1.2.1 Principe de fonctionnement d'une Pile à Combustible (PàC)

Afin d'expliquer de manière simplifiée les principes de fonctionnement d'une PàC, nous allons considérer une PàC qui utilise uniquement du dihydrogène et du dioxygène pur. Dans la suite, le dihydrogène et le dioxygène seront nommés respectivement hydrogène et oxygène afin de simplifier la lecture.

Une PàC consomme un combustible (ici de l'hydrogène : H_2) et un comburant (ici de l'oxygène : O_2) et produit de l'électricité, de la chaleur et de l'eau (H_2O). Ces trois produits peuvent être valorisés selon les besoins de l'application. *A contrario*, un électrolyseur effectue la conversion inverse en produisant de l'hydrogène et de l'oxygène à partir d'eau, d'électricité et de chaleur. Les PàC sont en théorie réversibles : elles peuvent fonctionner soit en mode PàC, soit en mode électrolyseur, avec un seul et même composant. En pratique, la réversibilité est plus ou moins facile à mettre en œuvre selon la technologie de PàC considérée [2].

La réaction chimique de principe qui s'opère au sein du composant est donnée par l'équation (1.1). Une mole d'hydrogène réagit avec une demi mole d'oxygène pour former une mole l'eau, ainsi que de l'électricité (courant continu) et de la chaleur. Cette réaction est identique à la réaction de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène sauf que dans le cas d'une PàC, les gaz ne se rencontrent jamais directement (idéalement). L'état de l'eau (liquide ou vapeur) diffère selon la température de fonctionnement de la PàC et donc selon la technologie de PàC considérée.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \longrightarrow \quad H_2O + \text{électricité} + \text{chaleur} \tag{1.1}$$

1.2.2 Principe de fonctionnement d'une PàC à membrane échangeuse de protons (PàCMEP)

La PàC à Membrane Échangeuse de Protons, PàCMEP (en anglais *Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*) est la technologie de PàC qui nourrit le plus d'efforts de recherche et de développement actuellement.

La figure 1.1 donne un schéma simplifié d'une cellule de PàCMEP. Cette dernière est composée, grossièrement, d'un électrolyte positionné entre deux électrodes poreuses. C'est pourquoi une cellule de PàC est souvent appelée AME pour Assemblage Membrane Électrode :

- l'électrolyte est un conducteur ionique solide et idéalement, il est un isolant électrique et étanche au gaz ;
- les électrodes sont poreuses afin de permettre la diffusion des gaz et dans cet exemple (figure 1.1), elles sont conductrices mixtes (électronique et ionique) sur une zone réduite appelée zone active (ou zone d'activation). Les électrodes doivent être au minimum conductrices électroniques. Ici nous traitons uniquement le cas des conducteurs mixtes afin de simplifier les explications. Les électrodes n'ont pas le même potentiel : il y a une électrode négative (anode) et une électrode positive (cathode) qui définissent les bornes électriques de la cellule.

Une charge électrique doit être connectée aux bornes de la cellule afin de collecter le courant généré par celle-ci. Les fluides sont amenés aux différentes électrodes. Dans le cas d'un fonctionnement en mode PàC, de l'hydrogène est présent à l'anode et de l'oxygène (ou de l'air) est présent à la cathode.

2. De nombreux paramètres peuvent influencer la réversibilité d'un composant, comme par exemple, l'état de l'eau (liquide ou vapeur), la propension du catalyseur à s'oxyder aux potentiels « élevés » utilisés pour l'électrolyse ou encore le type d'électrode où l'eau est formée en mode PàC (anode ou cathode). A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation d'un catalyseur à base de platine en PàC de technologie PàCMEP-BT (cf. A.3) pour les deux électrodes alors qu'un électrolyseur de la même technologie utilisera typiquement un catalyseur en oxyde d'iridium à la cathode car le platine s'oxyde aux potentiels utilisés pour l'électrolyse de l'eau.

Dans le cas des PàCMEP, l'électrolyte est une membrane polymère conductrice protonique (il conduit les protons : H^+), de plus, il n'est pas conducteur électronique et étanche aux gaz (idéalement).

Nous allons maintenant décrire plus en détail les réactions chimiques et les mouvements des espèces au sein du composant fonctionnant en **mode PàC**. La réaction (1.1) est la réaction globale qui s'opère au sein de la cellule de PàC.

Cette réaction peut être décomposée en deux demi-équations d'oxydoréduction qui s'opèrent séparément à chaque électrode : l'équation (1.2) s'opère à l'anode (côté H_2) et l'équation (1.3) s'opère à la cathode (côté O_2). Comme pour la réaction globale (1.1), ces équations sont valables pour une mole d'H_2, une demi-mole d'O_2 et une mole d'H_2O.

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{1.2}$$

$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow H_2O \tag{1.3}$$

La figure 1.1 illustre le fonctionnement d'une PàCMEP. L'hydrogène présent à l'anode va s'adsorber à la surface du catalyseur de l'anode. Selon la demi équation d'oxydoréduction (1.2) (Réaction d'Oxydation de l'Hydrogène, ROH), l'hydrogène (H_2) va perdre ses électrons (e^-) et former des protons (H^+). Compte tenu du gradient de concentration protonique, les protons H^+ vont avoir tendance à se déplacer vers l'autre électrode (la cathode). L'électrolyte étant une membrane conductrice protonique, dans le cas des PàCMEP, les protons H^+ vont alors diffuser à travers la membrane. Si le circuit de charge est fermé (i.e. une charge est connectée aux bornes de la PàC, c'est à dire connectée sur l'anode et la cathode), les électrons vont également avoir tendance à se déplacer vers l'autre électrode (la cathode) compte tenu du champ électrique créé. L'électrolyte étant idéalement imperméable aux électrons, ces derniers vont circuler par la charge électrique (connectée aux bornes de la cellule) afin de gagner la cathode. Il y a donc création d'un courant électrique et d'une tension électrique **continus** aux bornes de la cellule.

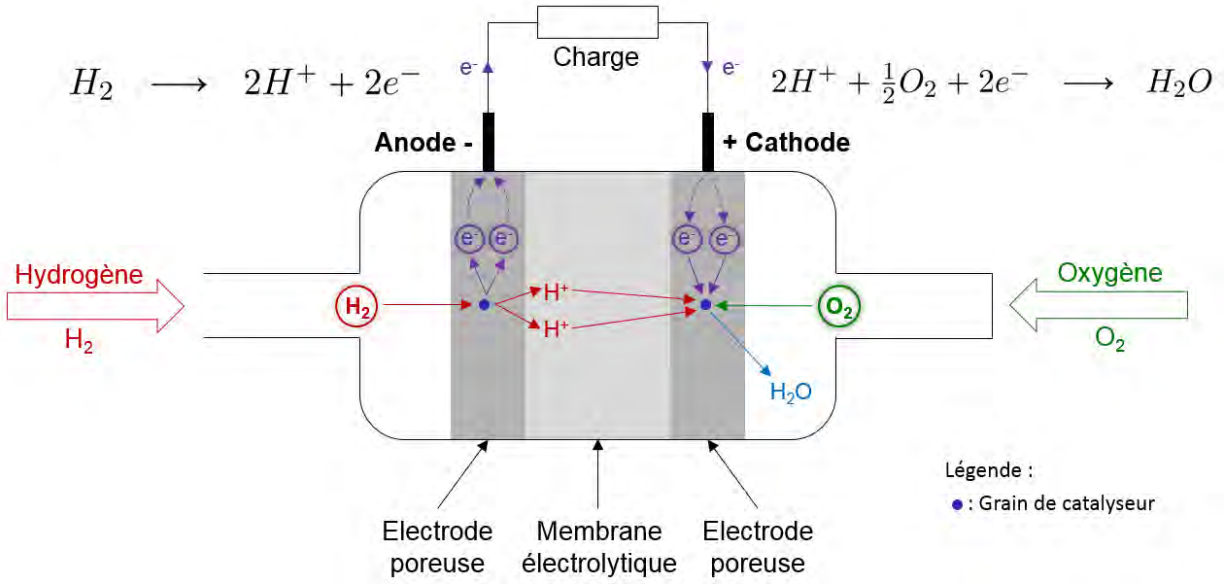


FIGURE 1.1 – Illustration du fonctionnement d'une PàCMEP.

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

En pratique, les électrodes sont constituées de différentes couches. *A minima*, d'une Couche de Diffusion, CD (en anglais *Gaz Diffusion Layer, GDL*) et d'une Couche Active CA (en anglais

Active Layer, AL), cette dernière étant située entre la membrane et la CD. La CD est constituée principalement de carbone poreux (pores de taille micrométrique), alors que la CA contient également du catalyseur (généralement sous forme de particules, dispersées dans une matrice en carbone poreuse, de taille micrométrique voire nanométrique) et d'un matériau conducteur protonique (ionomère) à l'interface CA/membrane. Les réactions chimiques présentées précédemment s'opèrent dans la CA à la surface d'une particule de catalyseur accessible à la fois aux électrons, aux protons H^+ et aux gaz actifs. Le lieu de rencontre de ces trois éléments est appelé « site réactif » ou « site actif » ou encore « point triple ». D'autres couches peuvent être présentes entre la CA et la CD, comme par exemple une Couche MicroPoreuse, CMP (en anglais *Micro Porous Layer, MPL*) semblable à une CD mais possédant des pores de taille plus réduite, permettant notamment une meilleure homogénéisation des gaz tout en assurant l'évacuation de l'eau produite.

L'AME est le « cœur » de la PàC mais d'autres éléments sont nécessaires afin d'obtenir une cellule fonctionnelle que l'on nommera par la suite : « monocellule (MC) ». *A minima*, une monocellule possèdera des plaques d'écoulement des gaz de part et d'autre de l'AME permettant de répartir les gaz sur toute la surface des électrodes. Aux extrémités, des plaques de serrage permettent d'appliquer un effort de serrage théoriquement homogène sur l'assemblage. Associées à des joints, elles permettent également de garantir une étanchéité suffisante. La figure A.1 en annexe A.1 donne une vue éclatée schématique d'un boitier de test monocellule PàCMEP-HT commercial (de chez BASF Fuel Cell). C'est ce modèle que nous avons utilisé durant ces travaux [3].

En pratique, la tension délivrée par une cellule de PàC est inférieure à 1 V. Afin d'augmenter la tension, plusieurs cellules sont, mises en série, ce qui forme un empilement de cellules que nous nommerons « Empilement Mulicellule (EMC) » (*stack* en anglais). Dans un EMC, les cellules sont alimentées en gaz par des plaques d'écoulement dites bipolaires positionnées entre deux cellules consécutives. Les deux plaques d'écoulement aux extrémités sont des plaques dites « monopolaires » comme les plaques d'écoulement utilisées en MC.

On notera qu'une PàC ne peut pas opérer « seule » sans être associée à d'autres éléments comme par exemple un système de régulation de sa température, un compresseur d'air ou encore un système d'adaptation des débits de gaz [4].

Le principe de fonctionnement présenté dans cette section concerne uniquement les PàC à membrane échangeuse de protons H^+ (*PàCMEP*). *Néanmoins, il existe d'autres technologies de PàC comme la PàC à Méthanol Direct* (*PàCMD*), *la PàC à Acide Phosphorique* (*PàCAP*), *la PàC à Carbonates Fondus* (*PàCCF*) *ou encore la PàC à Oxydes Solides* (*PàCOS*). *Ces technologies sont introduites en annexes A.3.*

De plus, en annexe A.4, la PàCAP sera traitée plus en détail car elle possède de nombreux points communs avec la PàCMEP-HT, comme on le verra par la suite (*voir section 1.2.5*).

1.2.3 À propos de l'élévation de la température de fonctionnement de la PàC à membrane échangeuse de protons basse température (PàCMEP-BT)

Dans cette section, nous allons nous concentrer sur les raisons qui ont poussé à développer la PàCMEP-HT alors que la PàCMEP-BT semble être la technologie la plus prometteuse actuellement (*pour les applications embarquées notamment*).

3. Voir section 2.2.3 au chapitre 2 pour une présentation des essais réalisés.
4. Une liste plus détaillée, des organes pouvant composer un système PàC, est présente en annexe A.2.

1.2.3.1 Inconvénients de la PàCMEP-BT par rapport à d'autres technologies de PàC

Les performances de la PàCMEP-BT sont remarquables comparées aux autres technologies de PàC. Cependant, la PàCMEP-BT possède certains inconvénients par rapport aux autres technologies, comme par exemple (voir annexe A.5.1 pour plus de détails) :

- la cinétique de la Réaction de Réduction de l'Oxygène (ORR) en milieu acide est plus lente qu'en milieu alcalin [Li04, p. 147] (nécessite l'utilisation de catalyseur en platine : Pt) ;
- le coût des composants est élevé : catalyseur, membrane polymère (Nafion) et plaques bipolaires [Li04, p. 147] ;
- la maîtrise de l'hydratation de la membrane est nécessaire et complexe en milieu diphasique (l'eau est à la fois sous forme liquide et vapeur [5]) ;
- la sensibilité aux impuretés (CO et H_2S) impose l'utilisation d'H_2 de grande pureté (au maximum, 10 à 50 ppm [6] [Lim14 ; Gan95 ; Moh05] de CO dans l'H_2 et au maximum 1 ppm d'H_2S d'après l'*US Department Of Energy, DOE* [Moh05, p. 37]) ;
- la valorisation de la chaleur et la gestion du refroidissement sont délicates à cause du faible écart entre la température de la PàC (≈80 °C) et la température ambiante et du peu de calories évacuées par les gaz d'échappement.

1.2.3.2 Gains potentiels liés à l'élévation de la température de fonctionnement

L'augmentation de la température de fonctionnement peut permettre d'apporter certains avantages potentiels comme ceux donnés ci-dessous :

- la cinétique des réactions chimiques serait augmentée [Soo12 ; Cha13a] (permettant la diminution potentielle de la quantité de catalyseur employée ou utilisation de catalyseurs moins coûteux [Cha13a, p. 266]) ;
- la diffusion des gaz serait améliorée par la température [Cha13a, p. 266] et la présence d'eau à l'état vapeur plutôt que liquide ;
- l'évacuation de l'eau serait facilitée (simplifiant la conception des plaques bipolaires et diminuant les coûts d'usinage [Cha13a, p. 271]Van14) ;
- le refroidissement et la valorisation de la chaleur seraient plus efficaces [Soo12 ; Aut15 ; Van14] ;
- la tolérance aux impuretés serait augmentée (permettrant l'utilisation d'un combustible moins pur [Cas14 ; Li04]).

1.2.3.3 Limites de la PàCMEP-BT concernant l'élévation de la température de fonctionnement

Compte tenu de ce qui précède, nous pouvons conclure que certains inconvénients de la PàCMEP-BT pourraient être atténués, voire supprimés si la température était augmentée suffisamment. C'est notamment le cas de :

- la complexité liée à l'état diphasique de l'eau ;
- la tolérance au monoxyde de carbone (CO) ;
- la taille du système de refroidissement.

5. Voir la section A.5.1 en annexe A pour plus de détails concernant la maîtrise de l'hydratation de la membrane et le milieu diphasique.
6. ppm ≙ particule par million, soit 0.0001% en volume de CO dans l'H_2.

Cependant, la température de la PàCMEP-BT peut difficilement être augmentée pour les raisons suivantes (liste non exhaustive) :

- la présence d'eau liquide est nécessaire afin d'hydrater la membrane. En effet, cela permet d'atteindre une conduction protonique suffisante pour une utilisation en PàC [Soo12 ; Zha07b ; Zha07a ; Jou06 ; Ler12]. Ceci est probablement le problème le plus important lié à l'augmentation de la température. Le Nafion nécessite un fort niveau de saturation en eau qu'il est impossible d'atteindre en phase vapeur [Che07b, p. 832] car la pression de vapeur saturante augmente avec la température [Jia11, p. 568]. L'hydratation de la membrane est ainsi un facteur clef du bon fonctionnement de la cellule. Ceci limite la température de fonctionnement en dessous du point d'ébullition de l'eau [Soo12] ;
- la membrane en Nafion se dégrade plus rapidement sous faible hydratation et plus la température est élevée [Soo12 ; Zha07b] ;
- la tenue mécanique de la membrane devient insuffisante au-delà de 120 °C à l'état sec et 90 °C à l'état hydraté [Ler12] ;
- l'amincissement et les risques de craquages en conditions déshydratées augmentent [Ler12, p. 29].

1.2.3.4 Solutions à l'étude en vue d'élever la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT

Certaines solutions à l'étude en vue d'élever la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT sont présentées ici. Pour davantage de détails sur ces solutions, le lecteur est invité à se référer à l'annexe A.5.2.

Afin de maintenir l'eau à l'état liquide à plus haute température, on peut augmenter la pression au sein de la PàC. Cette solution engendre une augmentation [Soo12 ; Li04] :

- de la consommation d'énergie (compresseurs) ;
- de la complexité du système PàC et donc des coûts de fonctionnement.

Par exemple, afin de maintenir 90% de l'eau liquide dans une PàCMEP-BT à 150 °C, il serait nécessaire de pressuriser à 8 bars [Li04].

Cette solution paraît peu viable économiquement avec l'utilisation d'air comme comburant (à cause de la taille et la consommation du compresseur d'air nécessaire). C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherche explorent d'autres solutions, dont certaines sont listées ci-dessous, comme la modification du Nafion (repéré par l'élément ∼Nafion dans la liste ci-dessous), l'utilisation d'autres polymères comme électrolyte (élément ≠Nafion) et l'utilisation d'autres solvants que l'eau (élément anhydre) :

- ∼Nafion **Réduction de la longueur des ramifications du Nafion [Cha13a, p. 268] :** permet une augmentation de la conductivité et/ou de la stabilité thermique du Nafion ;
- ∼Nafion **Membranes composites [Soo12, p. 41-47] :** addition de particules hygroscopiques [7] (typiquement des oxydes comme SiO_2, TiO_2 ou encore $SiO_2 - ZrO_2$) permettant au Nafion de retenir davantage l'eau à plus basse humidité relative ;
- ∼Nafion **Hétérocycles :** mélange d'un polymère ayant la propriété de retenir l'eau (Nafion, SPEEK) et d'un hétérocycle [8] (imidazole, pyrazole) possédant une meilleure stabilité thermique ;

7. Une substance hygroscopique est une substance qui a tendance à absorber l'humidité de son environnement, par absorption ou par adsorption [Wik18].

8. Les hétérocycles forment une classe de composés organiques comportant un cycle constitué d'atomes d'au moins deux éléments différents. Il s'agit généralement de carbone et d'un hétéroatome tel que l'oxygène, l'azote, le phosphore ou le soufre (un hétéroatome étant un atome d'une molécule organique possédant au moins un doublet d'électrons non liant, ou doublet libre, mais qui n'est ni du carbone, ni de l'hydrogène et non métallique) [Wik18].

- ≠Nafion **Les polymères hydrocarbonés sulfonés [Cha13a, p. 268] :** remplacement total ou partiel du Nafion par un autre polymère. Les principaux candidats sont, le « sulfonated poly(ether ether ketone) » (SPEEK), le « sulfonated polyimine » (SPI) et le « sulfonated polysulfone » (SPSU) ;
- ≠Nafion **Membrane inorganique ou acide solide [Cha13a, p. 269] :** matériaux possédant une phase conductrice superprotonique au delà d'une certaine température [9]. Ces matériaux sont prometteurs mais ils font face à des problèmes de solubilité dans l'eau, d'instabilité mécanique et d'incompatibilité avec les autres composants de la cellule ;
- anhydre **Complexe acido-basique :** mélange d'un polymère basique et d'un acide fort. Un des meilleurs candidats pour les PàCMEP-HT est le PolyBenzImidazole dopé à l'acide phosphorique (PBI/H_3PO_4). C'est aujourd'hui l'une des principales voies étudiées en PàCMEP-HT ;
- anhydre **Liquides ioniques conducteurs protoniques (PCIL) utilisés comme électrolyte anhydre :** cette voie est également une des plus étudiées avec le PBI/H_3PO_4 car les PCILs ont d'intéressantes propriétés telles qu'une bonne conductivité ionique, une faible volatilité et une bonne stabilité thermique et chimique.

Il est à noter que le remplacement du Nafion par d'autres matériaux est parfois partiel ; dans ce cas, on obtient un électrolyte composite.

De plus, les solutions envisageant une modification du Nafion ou un remplacement partiel, utilisent l'eau comme solvant de l'électrolyte. Ces solutions sont donc tributaires de la température d'ébullition de l'eau qui rend difficile sa rétention dans la membrane à plus haute température. L'utilisation d'un solvant anhydre semble donc une voie plus prometteuse pour les PàCMEP-HT. Généralement, le solvant anhydre est un conducteur protonique que l'on associe à une membrane polymère solide qui sert à la fois de support mécanique et de milieu conducteur protonique [Aut15, p. 475]. En choisissant un solvant liquide autour de la température de fonctionnement, on s'affranchit ainsi des complications liées à un changement de phase de celui-ci. Dans l'idéal, le solvant ne doit pas changer de phase durant toute la vie de la PàC, qu'elle soit en fonctionnement ou non. En effet, cela permet d'éviter les stress mécaniques engendrés par des variations de volume liées aux changements de phases. De plus, dans le cas de l'utilisation d'un solvant anhydre, la membrane polymère sert également à immobiliser le solvant par le biais de liaisons électro-chimiques (idéalement).

Le PolyBenzImidazole dopé à l'acide phosphorique (PBI/H_3PO_4) est pour l'instant l'électrolyte de PàCMEP-HT le plus répandu [Cha13a, p. 276]. C'est pourquoi, nous allons nous concentrer sur cette technologie.

Durant la suite de ce manuscrit, le terme PàCMEP-HT désignera une PàC à membrane échangeuse de protons (PàCMEP) utilisant du PBI/H_3PO_4 comme électrolyte.

1.2.4 Le PoliBenzimidazole (PBI) dopé à l'acide phosphorique (PBI/H_3PO_4)

Cette section est intégralement reprise en annexe A.5.3 où de nombreux éléments complémentaires sont donnés concernant notamment les mécanismes de conduction dans le PBI/H_3PO_4 et la sensibilité du PBI/H_3PO_4 face à certaines conditions opératoires (température, humidité relative).

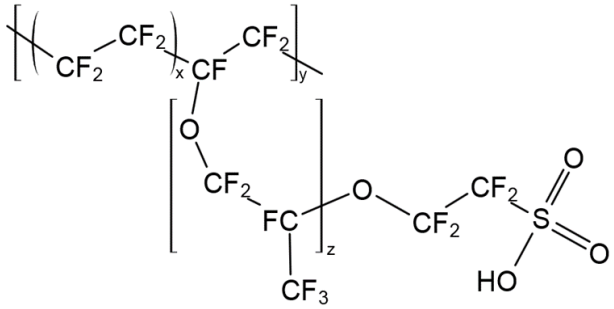
Le PoliBenzimidazole (PBI) a été développé au début des années 1960 par le laboratoire de matériaux de l'US Air Force (« US Air Force Materials Laboratory »), conjointement avec DuPont et Celanese Research Company [Sch09, p. 201] dans le but d'obtenir un polymère avec

9. Au delà d'une certain seuil de température, ces matériaux opèrent une transition de phase ce qui engendre une augmentation, de plusieurs ordres de grandeur, de leur conductivité protonique.

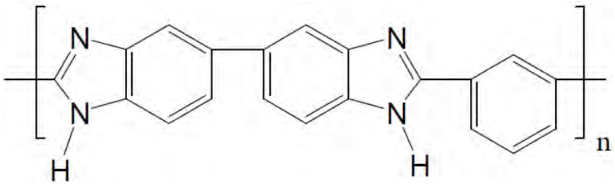
une tenue en température élevée.

Le PBI peut ainsi résister à des températures élevées pour un polymère (310 °C [Jou06]). Il est également non inflammable à l'air, ce qui explique son utilisation en tant que matériau ignifuge (combinaisons des pompiers, sièges d'avions). De plus, il est peu perméable au gaz [Jou06] et relativement stable chimiquement (peu sensible à l'oxydation [Zha07b, p. 163], aux acides et aux bases [Jou06]). Ses propriétés font du PBI un bon candidat pour une utilisation en PàC au delà de 100°C. A ceci près que le PBI pur n'est pas un conducteur ionique [Jen10 ; Chi12 ; Mod09] (conductivité de 10^{-12} S.cm^{-1} à température ambiante [Chi12, p. 30]) et c'est pourquoi on le dope avec un acide (acide phosphorique ou sulfurique).

Le PBI est une classe de polymères qui regroupe de nombreuses molécules différentes. Le plus utilisé en PàC est le poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazole) qui est généralement désigné simplement par « meta-PBI » ou encore « m-PBI ». A titre de comparaison, des représentations du Nafion et du m-PBI sont données sur la figure 1.2. Le PBI est beaucoup plus stable thermiquement et chimiquement que le Nafion grâce à l'effet mésomère [10] qui résulte, entre autres, de la présence de doubles liaisons conjuguées [11] au sein de la molécule.



(a) Formule semi-développée du Nafion : PerFluoroSulfonic Acid (PFSA) de chez Solvay.



(b) Formule topologique du m-PBI (ou meta-PBI) : poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazole) [Jou06, p. 43].

FIGURE 1.2 – Représentations schématiques du Nafion et du m-PBI.

Dans la suite, sauf indication contraire, **le terme PBI désignera le m-PBI** afin de faciliter la lecture.

1.2.4.1 Dopage du PBI

L'acide phosphorique (H_3PO_4) a été choisi comme dopant pour les mêmes raisons qu'il avait été choisi comme électrolyte en PàCAP (voir annexe A.4.2.1 pour plus de détails) :

– stabilité chimique suffisante [Sam04, p. 374] ;

10. L'effet mésomère en chimie organique est un effet électronique lié à la délocalisation des électrons d'une molécule, ce qui permet d'abaisser son énergie et ainsi de la stabiliser [Wik18].

11. Deux doubles liaisons sont dites conjuguées si elle sont séparées par une liaison simple. D'une manière plus générale, des liaisons doubles sont dites conjuguées si elles font partie d'un enchaînement où elles alternent avec des liaisons simples.

- faible réactivité avec le CO_2 [Sam04, p. 374] (permet l'utilisation d'air comme comburant) ;
- volatilité suffisamment faible pour être utilisé à une température avoisinant 200 °C [Vis07, p. 92].

Dans le PBI dopé à l'H_3PO_4 (PBI/H_3PO_4), des liaisons hydrogène se forment entre l'H_3PO_4 et le PBI. Les molécules d'H_3PO_4 liées au polymère semblent relativement immobiles [Li04 ; Wan96] comparées à des molécules d'H_3PO_4 non liées [Wan96, p. 193]. Seulement deux molécules d'H_3PO_4 peuvent se lier à un motif de répétition de PBI, ce qui correspond à un niveau de dopage (ND, en anglais : « Doping Level, DL ») de $ND = 2$ [Ma04 ; Che07b ; Li04]. On parle alors de molécules d'H_3PO_4 « absorbées » par le PBI. L'H_3PO_4 en excès aurait le même comportement que de l'H_3PO_4 concentré en solution. On parle alors de molécules d'H_3PO_4 « libres ».

La conductivité des membranes PBI dopées à l'H_3PO_4 dépend essentiellement de quatre facteurs :

- le niveau de dopage [Jou06 ; Sco07] ;
- la température [Jou06 ; Sco07] ;
- le taux d'hydratation [12] [Jou06 ; Sco07] ;
- la méthode de fabrication [Che06b ; Cha13a].

Parmi les différentes méthodes permettant d'obtenir du PBI dopé à l'H_3PO_4, une méthode consiste à synthétiser d'abord le PBI seul puis de le doper par immersion dans de l'H_3PO_4 concentré [Sch09, p. 201]. Le PBI dopé (PBI/H_3PO_4) obtenu sera désigné « PBI imbibé » dans la suite de ce manuscrit.

Cette méthode est la méthode la plus utilisée par les équipes de recherche car c'est la méthode la plus simple à mettre en œuvre. L'électrolyte obtenu possède une conductivité relativement faible (0,2 à $6{,}8 \times 10^{-2}$ S.cm^{-1} à 160 °C [Che06b, p. 1492]) par rapport au Nafion hydraté (≈14-17 $\times 10^{-2}$ S.cm^{-1} à 80 °C [Che06b ; Asg13]). La conductivité est principalement limitée par la nécessité de maintenir une certaine tenue mécanique pour une utilisation en PàC. En effet, la tenue mécanique est insuffisante pour un niveau de dopage supérieur à 7,5 mol d'H_3PO_4 par unité de répétition de PBI [Qin01 ; Ma04].

La seconde méthode, dite méthode « APP » (pour Acide PyroPhosphorique, $H_4P_2O_7$), est une méthode sol-gel [13] permettant de synthétiser directement du PBI dopé à l'H_3PO_4 sans passer par une étape d'obtention de PBI « pur ». Ceci est dû au fait que l'acide pyrophosphorique est un précurseur [14] d'H_3PO_4 et il peut également être utilisé comme un solvant pour des précurseurs du PBI [Xia05, p. 5329].

Cette méthode a été développée à l'issue d'une collaboration entre BASF Fuel Cell et le Rensselaer Polytechnic Institute (USA) [Sch09, p. 201].

Les niveaux de dopage obtenus sont compris entre 25 et 40 mol d'H_3PO_4 par unité de motif du PBI [Xia05 ; Yu08] et même jusqu'à 70 [Sch08b ; Sch09] (ce qui correspondrait à une concentration

12. Bien que le PBI dopé à l'H_3PO_4 fasse partie des solutions anhydres au Nafion, la présence d'eau dans le matériau est inévitable car l'acide phosphorique est généralement dilué dans l'eau (en PàC, des concentrations, d'acide dans l'eau, supérieures à 95% en masse sont courantes). De plus, la quantité d'eau présente (i.e. le taux d'hydratation) aura un impact sur les propriétés du matériau et notamment sur sa conductivité protonique (voir section A.5.3.2.1 en annexe pour plus de détails concernant les mécanismes de conduction protonique mis en jeu dans le PBI dopé selon le niveau de dopage).

13. Les procédés sol-gel (ou solution-gélification) permettant la production de matériaux vitreux (constitués de chaînes macromoléculaires repliées, enchevêtrées, en désordre : structure amorphe), éventuellement microporeux à macroporeux par polymérisation (et éventuel retraitement thermique) sans recourir à la fusion [Wik18].

14. En chimie, un précurseur d'un composé A est un composé participant à une réaction qui produit un ou plusieurs autres composés, dont le composé A [Wik18].

d'H_3PO_4 de 95% en masse [Sch09, p. 202]) avec des propriétés mécaniques et thermiques suffisantes pour une utilisation en PàC [Sch09, p. 202]. Le Rensselaer Polytechnic Institute rapporte une conductivité de $25 \times 10^{-2}\,S.cm^{-1}$ à 160 °C (hydratation non précisée) [Yu08, tab. 1, p. 166]. En revanche, l'entreprise Advent Technologies Inc. (qui a acquis la licence d'un AME Celtec-P de BASF Fuel Cell [Adv14]) indique une conductivité de $10 \times 10^{-2}\,S.cm^{-1}$ (humidité et température non précisées) [Adv15]. Si l'on compare avec le Nafion hydraté à 80 °C, le PBI APP posséderait une conductivité du même ordre de grandeur voire peut-être supérieure dans certaines conditions.

Nous rappelons que pour davantage d'informations concernant le PBI et son utilisation en PàC, le lecteur est invité à se référer à l'annexe A.5.3.

1.2.5 Avantages de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT

Le tableau A.1, présent à la section A.3 et récapitulant quelques technologies de PàC, fait apparaître la PàCMEP-HT afin de la situer par rapport aux autres technologies.

On remarque que la PàCMEP-HT est une technologie qui pourrait être qualifiée « d'hybride » entre la PàCMEP-BT et la PàCAP dans le sens où elle possède un électrolyte en membrane polymère comme la PàCMEP-BT, mais également en H_3PO_4 comme la PàCAP [Jen10, p. 115]. La température de fonctionnement se situe également entre ces deux technologies.

La PàCMEP-HT va ainsi posséder des avantages et des inconvénients liés aux deux technologies PàCMEP-BT et PàCAP, qui seront détaillés dans les sections suivantes.

Notons que par défaut, les avantages et les inconvénients de la PàCMEP-HT seront donnés en comparaison avec la PàCMEP-BT. Néanmoins, les comparaisons pourrons également se faire par rapport à la PàCAP compte tenu des points communs entre ces deux technologies (ce sera précisé le cas échéant).

La plupart des avantages (potentiels et avérés) de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT sont listés ci-dessous [15]. Certains de ces avantages sont liés uniquement à l'augmentation de la température (repérés par l'élément T dans la liste ci-dessous) et d'autres sont liés à l'utilisation d'un électrolyte en PBI/H_3PO_4 (élément PBI) :

- T **Meilleure tolérance au CO :** tolérance jusqu'à 3 % de CO dans l'H_2 [Van14 ; Cha13a ; Sch08a] (maximum 10 à 50 ppm[6] dans le cas de la PàCMEP-BT [Lim14 ; Gan95 ; Moh05]) ;
- T **Réduction possible de la taille du système de refroidissement nécessaire à la régulation en température de la PàC** ;
- T **Chaleur plus facilement valorisable** ;
- T **Milieu monophasique (gazeux) :** permettant de diminuer les pertes dues à la diffusion des gaz et de simplifier l'évacuation de l'eau ;
- T **Meilleure tolérance aux impuretés :** impuretés organiques, inorganiques, soufre (H_2S) et méthanol [Sch08a, p. 428] ;
- PBI **Gestion de l'hydratation de la membrane simplifiée :** une PàCMEP-HT peut opérer avec des gaz secs [Sch08a ; Sch09] grâce à un coefficient d'électro-osmose (due à la diffusion des protons H^+, anode vers cathode) proche de zéro [Qin01 ; Ma04] ;
- PBI **Electrolyte moins perméable aux gaz :** la perméabilité au gaz étant plus faible que pour le Nafion [Ma04, p. A8], notamment en ce qui concerne l'H_2 [Che06b ; Che06d] et le méthanol [Qin01, p. 774].

15. On notera que la tenue mécanique du PBI étant plus grande que celle du Nafion [Che06b ; Qin01], c'est pourquoi certains espéraient pouvoir utiliser des épaisseurs de membranes plus faibles afin de réduire les pertes ohmiques [Che06b ; Wan96] ; Cependant, la tenue mécanique du PBI dopé est bien plus faible que celle du Nafion.

Certains des avantages de la PàCMEP-HT cités plus haut sont développés en annexe A.5.4.1 (tolérance au monoxyde de carbone et tolérance aux impuretés : méthanol, soufre).

On notera que l'augmentation de la température en PàCMEP-HT n'a pas permis, à ce jour, d'utiliser un autre catalyseur que le platine (Pt), même si des alliages de Pt sont utilisés [Soo12, p. 10-11]. L'impact positif de la température sur la cinétique des réactions chimiques est certain, cependant il semblerait que d'autres phénomènes liés aux PBI/H_3PO_4 viennent contrecarrer ces bénéfices (pour plus de détails, voir section 1.2.7). Il en est de même pour la diffusion des gaz qui devrait être améliorée en présence d'eau vapeur plutôt que liquide. Pourtant, on observe des pertes par diffusion des gaz similaires, voire plus importantes qu'en PàCMEP-BT avec l'utilisation d'air comme comburant (voir section 1.2.7).

En résumé, la PàCMEP-HT bénéficie de beaucoup d'avantages de la haute température par rapport à la PàCMEP-BT :

- milieu monophasique gazeux ;
- tolérance aux impuretés augmentée ;
- valorisation de la chaleur facilitée ;
- taille du système de refroidissement réduite.

De plus, la PàCMEP-HT bénéficie d'un avantage lié à l'utilisation du PBI/H_3PO_4 : possibilité de fonctionner avec des gaz secs car gestion de l'hydratation de la membrane quasi-inexistante en fonctionnement normal.

On ne peut cependant pas encore conclure sur l'augmentation des performances, comme nous le verrons à la section 1.2.7.

L'utilisation de membrane en PBI/H_3PO_4 permettrait également de limiter le courant de perméation [16] de gaz et notamment de méthanol. Ceci rend la PàCMEP-HT prometteuse avec l'utilisation de méthanol comme combustible et donc en tant que PàCMD [Qin01, p. 774].

1.2.6 Inconvénients de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT

L'élévation de la température de fonctionnement et l'utilisation de PBI/H_3PO_4 confèrent cependant certains inconvénients à la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT qui sont listés ci-dessous. Certain inconvénients sont liés **uniquement** à l'élévation de la température (repérés par l'élément T dans la liste ci-dessous), d'autres liés **uniquement** à l'utilisation d'un électrolyte en PBI/H_3PO_4 (élément PBI) et enfin certains liés **à ces deux aspects à la fois** (élément T, PBI) :

- T **Dégradations accélérées :** certains phénomènes de dégradation sont accélérés en PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT, comme notamment l'agglomération du Pt et la corrosion du carbone des électrodes [Cha13a, p. 274] (voir section 1.4.2 concernant les dégradations en PàCMEP-HT) ;
- T **Augmentation de la durée de mise en service :** le démarrage nécessiterait de quelques dizaines de minutes à 2 h environ selon le mode de chauffage utilisé (chauffage interne ou par les gaz d'alimentation) [Cha13a] ;
- PBI **Performances plus faibles en conditions nominales** (nous verrons néanmoins à la section 1.2.7, qu'à pression identique, la technologie PàCMEP-HT est autant voire plus performante que la PàCMEP-BT) ;

16. Courant de *cross-over* en anglais : passage de gaz entre deux compartiments de la cellule (anodique ou cathodique) à travers l'électrolyte. Il est appelé « courant » car, dans le cas des gaz actifs, un débit de gaz peut être considéré comme l'image d'un courant grâce à la relation liant le courant d'une PàC au débit de gaz (cf. (1.5) page 32 dans le cas de l'H_2) [Lar03].

- PBI **Réduction de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène :** l'adsorption de l'H_3PO_4 sur la surface du catalyseur diminuerait l'activité catalytique du Pt [Aut15 ; Cha13a ; Sco07 ; Soo12], comme c'est le cas en PàCAP [Van14, p. 13] ;
- PBI **Pertes d'H_3PO_4 en fonctionnement normal :** nécessité de fonctionner au dessus de 100 °C (à pression atmosphérique) car la présence d'eau liquide augmente les pertes [17] d'H_3PO_4 [Hen10, p. 17]. De fait, le stockage est plus délicat car on doit éviter le contact entre l'AME et l'air ambiant qui peut provoquer l'apparition d'eau liquide par condensation et donc une perte d'acide non souhaitée [Hen10] ;
- PBI **Nécessité d'un système de préchauffage :** la conductivité du PBI/H_3PO_4 étant insuffisante en dessous de 120 °C environ [Ler12, p. 23] et afin d'éviter la présence d'eau liquide (voir ci-dessus) ;
- PBI **Pertes par diffusion des gaz :** malgré le fait que l'eau soit sous forme vapeur, la diffusion des gaz est rendue difficile par la présence de l'H_3PO_4 [Che06b, p. 832]. Les gaz doivent se dissoudre et ensuite diffuser dans l'H_3PO_4 liquide, ce qui est plus long que la diffusion dans de l'eau liquide par exemple (voir figure A.2 en annexe A.1 pour une illustration de ce phénomène) [Che07b]. Ceci semble prépondérant à la cathode et cela entraîne des pertes par diffusion importantes à fort courant en fonctionnement avec de l'air (observation d'un coude de diffusion, voir figure A.3) en annexe A.1 [Mam10, p. 1 ; Sch08a, p. 430] ;
- T, PBI **Durée de vie plus faible :** ce serait le plus grand problème des PàCMEP-HT d'après la littérature [Cha13a ; Kim14c]. Cependant, nous verrons dans la section concernant le vieillissement des PàCMEP-HT (1.4) que cette affirmation doit être fortement remise en question dans le cas des monocellules ;
- T, PBI **Électrolyte corrosif liquide :** impliquant certaines contraintes, comme par exemple le traitement des gaz en sortie de la PàC qui peuvent contenir de l'H_3PO_4 à cause des relâchements (fuites) progressifs d'acide par l'électrolyte au contact d'eau liquide ou par évaporation. Ceci rend nécessaire une adaptation des composants PàCMEP-BT actuels. Par exemple, les plaques bipolaires ont un très fort impact sur les fuites d'H_3PO_4 et donc sur la durée de vie, car en se corrodant elles perdent leurs propriétés hydrophobes et elles se gorgent d'H_3PO_4 (qui est dissous dans l'eau) [Har11a] (voir annexe A.7.2). La présence d'acide va augmenter la corrosion, qui a son tour, va augmenter la quantité d'acide présente dans les plaques bipolaires. Cette réaction en chaîne peut engendrer une détérioration rapide des plaques bipolaires sachant que leur conductivité électronique diminue avec la corrosion. Le choix des plaques bipolaires est donc plus critique qu'en PàCMEP-BT [Har11a].

Les phénomènes de dégradation et la durée de vie de la PàCMEP-HT seront abordés dans la section 1.4 concernant le vieillissement.

1.2.7 Performances typiques de la PàCMEP-HT

Les faibles performances de la PàCMEP-HT en conditions nominales représentent un inconvénient majeur par rapport à la PàCMEP-BT (dans des conditions nominales qui sont différentes). En effet, en conditions nominales, les performances typiques des PàCMEP-HT sont inférieures à la moitié des performances des PàCMEP-BT à 0,6 V (0,4 $A.cm^{-2}$ contre 1 $A.cm^{-2}$ en PàCMEP-BT [Lim14, tab. 1, p. 520]) alors que la quantité de catalyseur est plus grande en PàCMEP-HT [Aut15, p. 476] (0,75-1 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ en PàCMEP-HT contre 0,2-0,5 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ en PàCMEP-BT, selon les électrodes [Sch09, p. v]).

17. Voir section 1.4.2.1 pour plus de détail concernant les pertes d'acide dues au contact avec l'eau liquide.

Cependant, les conditions opératoires sont différentes entre les deux technologies. Par exemple en PàCMEP-HT :

- absence d'humidification des gaz ;
- fonctionnement à pression atmosphérique ;
- température plus élevée (réduction du système de refroidissement) ;
- plus faibles débits de gaz utilisables (car il n'y a pas d'eau liquide à évacuer).

Ainsi, pour conclure sur la pertinence de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT, il serait nécessaire de regarder l'efficacité d'un système PàC global prenant en compte tous les auxiliaires pour une application donnée. Nous verrons au chapitre 4, à la section 4.4.1.1.1 que des performances similaires ont été obtenues avec les deux technologies à pression quasi-identique.

D'après la littérature, les performances moindres de la PàCMEP-HT en conditions nominales seraient dues aux différentes pertes (pour davantage d'informations à propos des pertes, se référer à la section 1.3.1 concernant la modélisation) :

- **pertes d'activation :** adsorption de l'H_3PO_4 (ions dihydrogénophosphate : $H_2PO_4^-$) sur le catalyseur [Zha07c ; Qi06] ;
- **pertes par diffusion des gaz :** faibles solubilité et vitesse de diffusion de l'O_2 dans l'H_3PO_4 [Che07b] ;
- **pertes ohmiques :** conductivité des membranes (les plus répandues) au PBI imbibé probablement plus faible que pour le Nafion hydraté (cf. 1.2.4) et l'épaisseur est probablement plus grande (50 µm pour les AME PàCMEP-HT Celtec-P1100 de chez BASF Fuel Cell contre 25 µm pour le Nafion 111).

1.2.8 Applications et degré de maturité de la PàCMEP-HT

1.2.8.1 Applications actuelles de la PàCMEP-HT

Le temps de démarrage relativement long (0,5-2 h), rend la PàCMEP-HT difficilement utilisable dans les applications embarquées (comme l'automobile) nécessitant une mise en service plutôt rapide [Cha13a, p. 276]. Concernant l'automobile, une technologie fonctionnant autour de 120 °C serait idéale afin de diminuer la taille du radiateur de 50% environ (par rapport à la PàCMEP-BT). De plus, le temps de chauffe serait acceptable pour l'application. Tout ceci en bénéficiant des avantages de la haute température [Xia05, p. 5328]. Cependant, il n'existe pas à l'heure actuelle d'électrolyte permettant la réalisation de PàC avec des performances acceptables entre 80 et 130 °C environ [18].

La température de fonctionnement plus élevée (120-200 °C) et de fait, la tolérance au CO (quelques %) font de la PàCMEP-HT un bon candidat pour les applications stationnaires domestiques de cogénération [19] à des puissances de quelques kW_e [20]. On constate que la majorité des publications portent sur ce type d'applications malgré la durée de vie relativement faible de cette technologie [Aut15, p. 478-481] en EMC (comme nous le verrons dans la section 1.4 concernant le vieillissement des PàCMEP-HT).

En effet, la température plus élevée permet d'augmenter le rendement en cogénération [21]. Des systèmes ont démontré 30% d'efficacité supplémentaire par rapport aux meilleurs systèmes

18. Voir figure A.5 en annexe A.1 pour une illustration du manque de technologie entre 80 et 130 °C.
19. Production conjointe d'électricité et de chaleur.
20. L'unité W_e désigne une puissance électrique afin de faire la distinction avec une puissance thermique en W_{th}.
21. Voir annexe A.5.4.2 pour plus de détails concernant les applications en cogénération.

PàCMEP-BT de cogénération et des rendements de plus de 90% peuvent être atteints (basé sur le PCI [22] du combustible) [Aut15, p. 480].

De plus, la tolérance au CO et la possibilité de fonctionner avec des gaz secs simplifient grandement le système PàC. En effet, cela permet d'utiliser un combustible moins pur comme par exemple, du gaz issu directement d'un reformeur de gaz naturel sans purification (ou avec une purification simplifiée [23]) [Cas14 ; Li04] et sans humidification. Le coût global de fonctionnement du système en serait réduit, ce qui rendrait le système PàCMEP-HT encore plus intéressant pour une application stationnaire alimentée en gaz naturel comme dans le cas d'une application domestique.

1.2.8.2 Degré de maturité de la PàCMEP-HT

La PàCMEP-HT au PBI/H_3PO_4 est une technologie de PàC relativement récente puisqu'elle a été proposée pour la première fois en 1995 par une équipe de l'université de Case Western aux USA et notamment par J. S. Wainright, R. F. Savinell, J.-T. Wang, D. Weng, et M. Litt [Wai95].

De plus, la majorité des recherches en PàCMEP-HT se concentre sur les matériaux et pas sur l'EMC ou le système [Cha13a, p. 276]. Les publications semblent se concentrer à l'échelle de la monocellule et rares sont celles qui traitent du vieillissement d'EMC PàCMEP-HT [Moç09 ; Moç10].

En ce qui concerne les fabricants de PàCMEP-HT, il existe moins de vingt fabricants de PàCMEP-HT (AME, EMC ou système) qui commercialisent leurs composants. On citera par exemple Advent Technologies Inc. [24], Danish Power System Ltd. et Elcomax GmbH concernant les AME, Serenergy A/S et ZBT GmbH pour les EMC et enfin Elcore, FCPower, Siqens GmbH, UltraCell, Truma Gerätetechnik GmbH & Co. KG Putzbrunn en ce qui concerne les systèmes (stationnaires et portatifs).

En résumé, il est difficile d'évaluer la maturité de la PàCMEP-HT. Néanmoins, compte tenu du jeune âge de cette technologie, du faible nombre de fabricants et de publications concernant l'EMC et le système PàC, on peut conclure que la PàCMEP-HT est moins mature que la PàCMEP-BT. Cependant, elle a bénéficié des nombreuses avancées de la PàCMEP-BT et de la PàCAP, ce qui lui a permis une progression considérable ces dix dernières années jusqu'à atteindre la commercialisation [Car13].

1.3 Modélisation de la PàCMEP-HT

Durant cette section, différentes modélisations de PàCMEP-HT utilisées dans la littérature seront présentées. Des efforts seront déployés afin de comparer ces modélisations avec les modélisations de la PàCMEP-BT et afin de mettre en exergue les spécificités de la PàCMEP-HT. De plus, le LAPLACE développant des modèles de PàCMEP-BT depuis plus de quinze ans, nous étudierons la possibilité d'adapter ces modèles à la PàCMEP-HT. L'application de ces modèles sera présentée dans le chapitre 3.

Dans la suite, nous traiterons d'abord la modélisation quasi-statique de la PàCMEP-HT. La modélisation du vieillissement de cette technologie sera ensuite abordée.

22. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI, en anglais, « lower heating value » : LHV) est une propriété des combustibles. Il s'agit de la 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. Par hypothèse, l'énergie de vaporisation de l'eau dans le combustible et les produits de réaction ne sont pas récupérés [Wik18].

23. Voir figure A.6 à la section A.1 pour une illustration de la simplification du système de purification de l'H_2.

24. Advent Technologies est le « successeur » de BASF Fuel Cell concernant les AME PàCMEP-HT, voir annexe A.5.4.3 pour des précisions concernant le lien entre BASF Fuel Cell et Advent Technologies.

1.3.1 Modélisation quasi-statique

La modélisation quasi-statique (ou simplement statique) est une modélisation indépendante du temps. Par exemple, le modèle quasi-statique ne permet pas de calculer la réponse dynamique de la PàC à un échelon de courant, mais il permet de tracer une courbe de polarisation (ou caractéristique statique) d'une PàC obtenue par paliers de courant. On utilisera le terme « quasi-statique » plutôt que « statique » car il est difficile, expérimentalement, de stabiliser toutes les conditions opératoires et d'être certain d'avoir atteint le régime permanent (c'est à dire « l'extinction » de tous les phénomènes dynamiques).

La modélisation quasi-statique la plus courante consiste à modéliser la cellule d'une PàC par une source de tension (U_{cell}). Cette source de tension est égale à une source de tension idéale (E_{rev}) à laquelle on soustrait les différentes pertes dites « irréversibles » qui sont généralement modélisées comme des chutes de tension. Cette modélisation est illustrée sur la figure 1.3. Chaque terme du modèle donné sur cette figure va être explicité dans cette section. Nous considérerons trois types de pertes durant cette étude : les pertes ohmiques (η_{ohm}), les pertes par diffusion des gaz (η_{diff}) et les pertes d'activation (η_{act}).

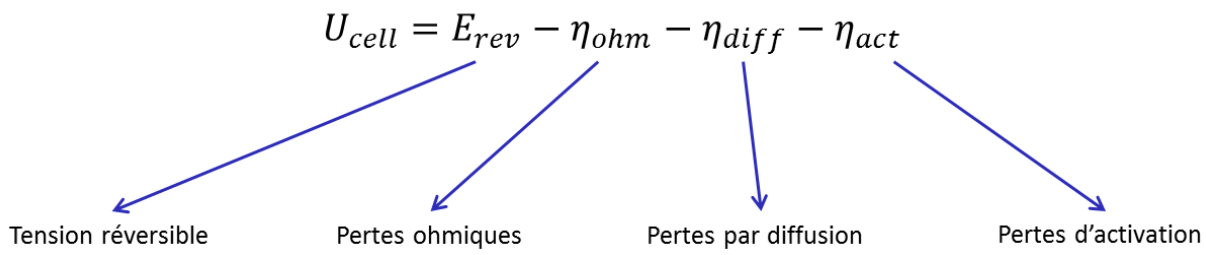


FIGURE 1.3 – Illustration du modèle quasi-statique utilisé.

1.3.1.1 Tension réversible

La tension réversible (notée E_{rev}) est le cœur du modèle car c'est la tension idéale que devrait fournir la cellule de PàC quel que soit le courant et en tenant compte de la pression des gaz (sans considérer les pertes). Cette tension est dite réversible car, idéalement (en négligeant les pertes), si l'on applique cette tension à la cellule et que l'on apporte suffisamment de chaleur, alors la cellule fonctionne en mode électrolyseur.

La tension réversible est calculée à partir de la relation de Nernst rappelée ci-dessous (voir annexe C.2.1 pour plus de détails [25]) :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{p_{H_2}(p_{O_2}{}^{1/2})}{p_{H_2O}}\right) \tag{1.4}$$

Avec :

25. L'annexe C.2.1 donne notamment des détails concernant le calcul de l'enthalpie libre de formation standard de l'eau vapeur (ΔG^0) en fonction de la température.

E_{rev}	Tension réversible de la cellule de PàC [V]
F	Constante de Faraday ($\approx 96\,485\,\text{C.mol}^{-1}$)
n	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [sans unité]
ΔG^0	Enthalpie libre de formation standard de **l'eau vapeur** (à $p = 1$ bara et 25 °C) [J.mol^{-1}]
p_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène [Pa]
p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène [Pa]
p_{H_2O}	Pression partielle de vapeur d'eau [Pa]
R	Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8{,}314\,\text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$)
T	Température de fonctionnement de la cellule [K]

L'expression de E_{rev} ne fait pas apparaître le courant de la cellule. De plus, la loi de Nernst est définie seulement à l'équilibre thermodynamique de la réaction, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de courant transitant entres les bornes de la cellule (courant de « circulation » nul [26]). Idéalement, la cellule devrait fournir la tension réversible quel que soit le courant. Le courant n'apparaît donc pas dans la modélisation. On peut alors considérer que la tension réversible est la tension à vide (à courant nul) idéale de la cellule. C'est une tension à vide dite « idéale » car il existe des pertes même à courant nul.

Remarque : dans le cas des PàCMEP-HT, on considère que l'eau est produite à l'état vapeur car la température de fonctionnement de la cellule est supérieure à 100 °C (entre 120 et 200 °C) et la pression est proche voire souvent égale à la pression atmosphérique. On utilise donc l'enthalpie libre de formation de **l'eau à l'état vapeur**.

La tension réversible d'une PàCMEP-HT est estimée à environ 1,2 V à 160 °C [Sch08a, fig. 1, p. 430]. Cependant, le fonctionnement avec des gaz secs rend l'estimation de la pression partielle de vapeur d'eau complexe car elle dépend de l'eau produite par la PàC et donc des conditions opératoires (courant, température). De plus, il est difficile d'estimer la part de cette eau qui se retrouve dans les canaux puisque l'eau hydrate également la membrane et peut ainsi passer d'un compartiment à l'autre. Il est donc délicat d'estimer théoriquement E_{rev} en PàCMEP-HT. C'est pourquoi la valeur de 1,2 V est à considérer comme un ordre de grandeur qui peut varier selon le point de fonctionnement (car la quantité d'eau produite est proportionnelle au courant). En PàCMEP-BT, la tension réversible est d'environ 1,23 V à 25°C et elle décroît avec l'augmentation de la température car l'enthalpie libre de formation standard de l'eau augmente avec l'augmentation de la température (par l'intermédiaire des capacités calorifiques des réactifs et des produits qui dépendent de la température, voir la thèse de Guillaume Fontès pour plus de détails [Fon05]). La PàCMEP-HT devrait donc avoir une tension réversible plus faible compte tenu de la température plus élevée. Cependant, le fonctionnement sans humidification des gaz entraîne des différences de pressions partielles des gaz (par rapport au cas de la PàCMEP-BT) qui peuvent compenser cette baisse.

En pratique, la tension à vide d'une cellule (tension réellement mesurée expérimentalement) est inférieure à la tension réversible à cause notamment des courants de perméation de gaz qui modifient les pressions partielles. De plus, il existe des réactions parasites comme l'oxydation du platine et du carbone qui viennent modifier le potentiel à vide de la cathode car celui-ci serait, de fait, un potentiel mixte dû à la présence de plusieurs réactions simultanées [Lab16]. La tension à vide des monocellules PàCMEP-HT est en moyenne de 0,88 V (minimum de 0,8 V et maximum

26. Un courant de « circulation » nul n'implique pas systématiquement que les réactions électrochimiques ne s'opèrent pas. En effet, à l'équilibre thermodynamique, une réaction se produit autant dans un sens que dans l'autre. Les courants générés par les deux sens de la réaction se compensent car ils sont de signes opposés mais égaux en valeur absolue : valeur du courant d'échange à l'équilibre, i_0. Il y a donc bien un courant produit mais il n'est pas « visible » macroscopiquement : aucun courant ne « circule » entre les deux électrodes.

de 0,98 V) en H_2/air à 160 °C, parmi les courbes de polarisation consultées durant cette étude. En H_2/O_2, la tension à vide serait en moyenne de 0,92 V (minimum de 0,8 V et maximum de 1,04 V). L'écart entre la tension réversible et la tension à vide moyenne serait donc supérieure à 36% en H_2/air et supérieure à 30% en H_2/O_2, ce qui est significatif. Il est donc fort probable que des réactions parasites aient lieu, ce qui pourrait expliquer ces écarts dans le cas d'une PàC saine (en l'absence de courant de perméation).

1.3.1.2 Pertes d'activation

Les pertes d'activation sont dues à l'énergie nécessaire afin d'activer les réactions chimiques. Lorsqu'une réaction chimique se produit spontanément, les produits de la réaction sont plus stables que les réactifs (dans les conditions pour lesquelles la réaction a lieu). Si les produits sont plus stables, c'est qu'ils possèdent un niveau énergétique plus faible que les constituants de départ (réactifs). D'après la théorie du complexe activé, des produits intermédiaires sont créés au cours de la réaction et ils possèdent un niveau d'énergie plus élevé que le niveau d'énergie des réactifs de départ [Lar03, p. 5]. Cette énergie supplémentaire à fournir pour que la réaction se produise est appelée énergie d'activation. Or, d'après la loi (1.5), plus il y a de courant fourni par la cellule, plus il y a de gaz qui réagit et donc de réactions. Les pertes d'activation sont donc une conséquence de la circulation d'un courant.

$$J_{H_2} = \frac{i_{cell}}{nF} \tag{1.5}$$

Avec :

J_{H_2}	Débit d'H_2 consommé [mol.s^{-1}]
i_{cell}	Courant de la cellule [A]

Les chutes de tension dues aux pertes d'activation sont généralement modélisées par la loi de Butler-Volmer (B-V), équation (1.6), appliquée de manière globale (sans dissociation des électrodes). Pour plus de détails sur l'obtention de la relation globale à partir des relations appliquées à chaque électrode, nous invitons le lecteur à se reporter à l'annexe C.2.2.

$$j_{cell} = j_0 \left[exp\left\{ \frac{\alpha nF}{RT} \eta_{act} \right\} - exp\left\{ -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{act} \right\} \right] \tag{1.6}$$

Avec :

α	Coefficient de transfert de charge électronique global [sans unité]
η_{act}	Chute de tension d'activation globale [V]
j_0	Densité de courant d'échange globale à l'équilibre thermodynamique [A.cm^{-2}]
j_{cell}	Densité de courant imposée à la cellule [A.cm^{-2}]

Cette modélisation fait apparaître deux paramètres à identifier : α et j_0. Une fois ces deux paramètres identifiés, nous pouvons calculer le courant de la cellule connaissant la chute de tension d'activation (η_{act}). Cependant, la modélisation quasi-statique impose de calculer η_{act} en fonction du courant. Il nous faut donc inverser la loi de B-V. Or, cette loi n'est pas directement inversible ou alors sous conditions. Trois relations sont généralement utilisées afin d'obtenir η_{act} en fonction du courant (voir annexe A.6.2 pour un bref comparatif de ces différentes approximations de la loi de B-V) :

– loi en sinus hyperbolique si $\alpha = 0{,}5$:

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} sinh^{-1}\left(\frac{j_{cell}}{2j_0}\right) \tag{1.7}$$

Cette loi est rigoureusement égale et équivalente à la loi de B-V si $\alpha = 0{,}5$. Elle semble rarement utilisée dans la littérature PàCMEP-HT ;

– approximation de Tafel (ou approximation à courant fort) :

$$\eta_{act_{Tafel}} \underset{j_{cell} \gg j_0}{\approx} \frac{RT}{\alpha n F} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{1.8}$$

Les deux paramètres α et j_0 sont présents dans l'approximation de Tafel. Cette relation devient négative pour $j_{cell} < j_0$, ce qui rend la loi de Tafel non applicable en dessous de j_0 ;

– approximation linéaire (ou approximation à courant faible) :

$$\eta_{act_{lineaire}} \underset{j_{cell} \to 0}{\approx} \frac{RT}{nF}\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{1.9}$$

Le paramètre α n'apparaît plus dans l'approximation linéaire, seule j_0 subsiste.

La modélisation des pertes d'activation en PàCMEP-HT n'est pas très différente de la modélisation généralement utilisée en PàCMEP-BT. En effet, les modèles à une dimension (1D) présents dans la littérature PàCMEP-HT utilisent souvent l'approximation de Tafel (1.8) afin de modéliser les pertes d'activation [Che06a ; Che06b ; Hu06a ; Kim14b ; Sha10 ; Par12].

Cependant, certains auteurs modélisent les pertes d'activation cathodiques par l'approximation de Tafel et les pertes anodiques par l'approximation linéaire (valable à faible courant) [Chi12 ; Oh14 ; Sco07 ; Van14 ; Sou10a ; Sou10b ; Hu06b ; Kim14c ; Mam10 ; Zha07b ; Che06d ; Kor06]. En effet, la cinétique de la réduction de l'O_2 semble plus lente en présence d'acide phosphorique (H_3PO_4) car il y a adsorbtion d'ions dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) à la surface du platine (Pt) et diminue son activité catalytique [Aut15 ; Cha13a ; Sco07 ; Soo12]. Ainsi, on considère que j_0 est beaucoup plus petite à la cathode, ce qui permettrait d'utiliser l'approximation de Tafel sur une plus large plage de fonctionnement. L'utilisation de l'approximation linéaire à l'anode, dans la littérature, est peut-être due à l'augmentation de j_0 grâce à la température plus élevée qu'en PàCMEP-BT.

Malheureusement, trop peu de données exploitables concernant la valeur de j_0 en PàCMEP-HT ont été récoltées durant cette étude bibliographique. En effet, dans la littérature on rencontre de nombreuses valeurs très différentes de j_0 : de $2{,}1 \times 10^{-5}\,A.cm^{-2}$ à $0{,}1\,A.cm^{-2}$ [Che06b ; Sha10]. Il est donc difficile de conclure sur les spécificités de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT même si les valeurs récoltées seraient majoritairement en faveur de l'utilisation de l'approximation de Tafel (car ce sont de faibles valeurs qui rendent Tafel applicable sur une large plage de fonctionnement).

1.3.1.3 Pertes par diffusion des gaz

Les pertes par diffusion sont des pertes dues à la diminution de la concentration des gaz au niveau des sites réactifs[27], lorsque ceux-ci ne sont pas réapprovisionnés instantanément après consommation. Ce principe est illustré sur la figure 1.4 dans le cas de l'hydrogène (H_2) à l'anode. Plus précisément, nous allons considérer un mélange gazeux composé de 99 % d'H_2 et 1 % d'impuretés qui seront considérées comme des gaz inertes (i.e. aucune intéraction physico-chimique avec leur environement et les autres gaz en présence). On suppose également que les réactions chimiques s'opèrent à l'interface électrode/électrolyte, afin de simplifier l'explication. Le canal désigne un conduit dans lequel circule le gaz et dans lequel la pression est considérée constante et

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

homogène. Nous supposons également que, dans le canal, le transport de gaz se fait uniquement par convection. Dans l'électrode supposée homogène et isotrope (ici l'anode), en revanche, on fait l'hypothèse que le transport de matière se fait uniquement par diffusion. Comme illustré (en une dimension) sur la figure 1.4, la concentration [28] en H_2 (notée $[H_2]$) dans l'électrode diminue lorsque l'on se rapproche de l'interface électrode/électrolyte. En effet, le gaz consommé à l'interface n'est pas remplacé instantanément par du gaz « frais » car la diffusion de l'H_2 dans le matériau d'anode n'est pas instantanée. Plus le courant est élevé, plus on consomme d'H_2 car le débit d'H_2 consommé est lié au courant par la relation (1.5). On remarque sur la figure 1.4 que la concentration en gaz diminue de façon linéaire, en fonction de la position dans l'électrode, car on a choisi de modéliser la diffusion de matière par une loi de Fick dans cet exemple [Fon05].

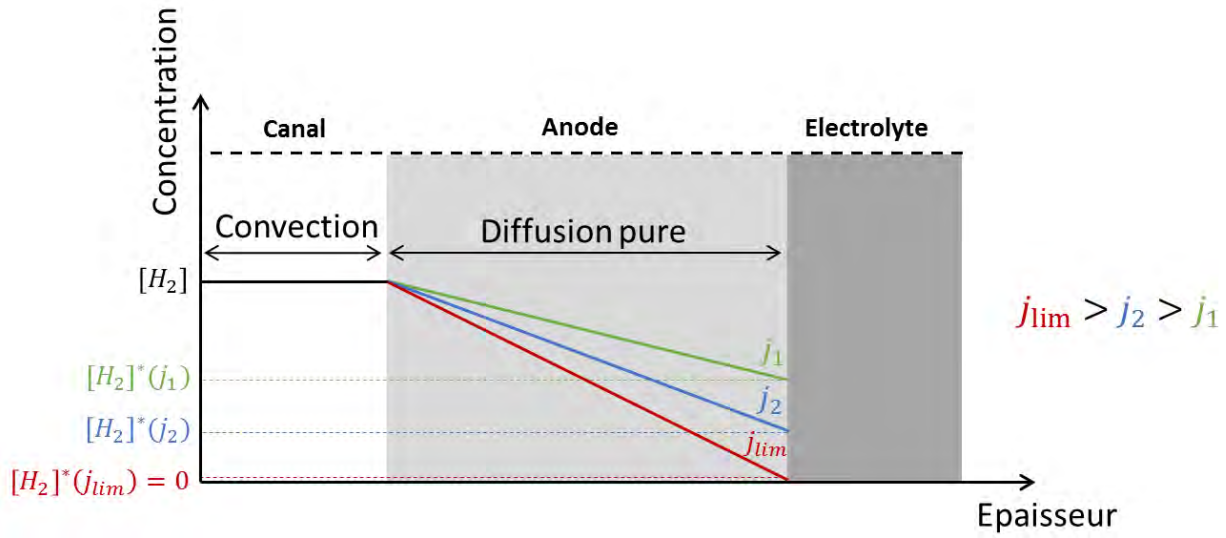


FIGURE 1.4 – Schéma de principe de la modélisation des pertes par diffusion des gaz dans le cas de l'hydrogène (H_2) à l'anode (modélisation de la diffusion de matière par une loi de Fick). Les notations utilisées se lisent comme suit, pour $[H_2]^*$: concentration d'H_2 à l'interface électrode/électrolyte (au niveau des sites réactifs) pour une densité de courant de cellule $j_{cell} = j_1$.

Le courant pour lequel $[H_2]$ est nulle à l'interface électrode/électrolyte est appelé courant limite de diffusion, noté $i_{lim_{H_2}}$ (ou $j_{lim_{H_2}}$ pour une densité de courant limite). Ce principe s'applique également pour l'oxygène à la cathode (en négligeant les interactions entre l'O_2, l'azote et l'eau). Cependant, on ne peut pas définir de courant limite pour l'eau car celle-ci est produite et non consommée. Pourtant, l'eau a un impact indirect sur la diffusion de l'O_2 à la cathode puisqu'elle va gêner la diffusion de ce dernier, ce qui augmente la constante de temps de la diffusion de l'O_2. Cet impact peut être pris en compte par l'intermédiaire du courant limite de l'O_2.

La diffusion dans la CA et celle dans la CD peuvent être modélisées séparément par deux couches de diffusion. Ceci est illustré en annexe A.6.1.

Les pertes par diffusion des gaz sont déjà considérées dans la loi de B-V avec prise en compte des pressions partielles [29] des gaz au niveau des sites réactifs : équation (1.10) (se reporter à la thèse de Guillaume Fontès [Fon05, p. 48] pour plus de détails). C'est pourquoi, en PàCMEP-HT, les pertes par diffusion des gaz ne sont généralement pas modélisées indépendamment des pertes d'activation. Les auteurs calculent numériquement l'évolution des concentrations des gaz à

28. La concentration d'H_2 est définie ici comme le nombre de moles d'H_2 par unité de volume du mélange de gaz (99 % d'H_2 et 1 % d'impureté).

29. Dans le cas d'un mélange de gaz considérés parfaits, le rapport de deux pressions partielles d'un gaz constituant le mélange ($\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}}$) est équivalent au rapport des deux concentrations volumiques (la concentration volumique d'un gaz est définie dans la note 28 en bas de la page 34) du gaz ($\frac{[H_2]}{[H_2]^0}$) d'après la loi des gaz parfaits.

travers les électrodes et cela impacte les concentrations des gaz au niveau des sites réactifs [Sco07 ; Van14 ; Sou10a ; Sou10b ; Sha10 ; Sha14]. Cette modélisation implique l'utilisation de méthodes de mécanique des fluides numériques (en anglais : « Computational Fluid Dynamics », CFD), ce qui peut être lourd à mettre en œuvre lorsque l'on vise ensuite à effectuer une identification paramétrique par optimisation.

$$j_{cell} = j_0 \left[\left(\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}} \right) exp \left\{ \frac{\alpha_{ox} nF}{RT} \eta \right\} - \left(\frac{p_{O_2}}{p^0_{O_2}} \right) exp \left\{ -\frac{\alpha_{red} nF}{RT} \eta \right\} \right] \tag{1.10}$$

Avec :

α_{ox}	Coefficient de transfert de charge anodique dans le sens de l'oxydation [sans unité]
α_{red}	Coefficient de transfert de charge cathodique dans le sens de la réduction [sans unité]
η	Chute de tension globale (incluant activation et diffusion) [V]
j_0	Densité de courant d'échange globale à l'équilibre thermodynamique [A.cm^{-2}]
j_{cell}	Densité de courant imposée la cellule [A.cm^{-2}]
p	Pression partielle hors équilibre thermodynamique ($j_{cell} \neq 0$) : « au niveau des sites réactifs [30] » [bar]
p^0	Pression partielle à l'équilibre thermodynamique ($j_{cell} = 0$) : « dans le canal » [bar]

Dans certaines publications, les pertes par diffusion sont considérées comme déjà prises en compte dans le calcul de la tension réversible. Ainsi, les auteurs considèrent que la concentration des gaz a un impact uniquement sur la tension réversible [Che06a ; Che06b ; Che06c ; Kim14c ; Mam10]. Ceci pose certains problèmes car la tension réversible est définie à vide (à un courant de cellule nul), donc il ne semble pas possible de lui donner une signification physique pour des pressions partielles de gaz présentes uniquement à un courant non nul. De plus, ceci peut amener à introduire des relations liant les pressions partielles au courant et ainsi obtenir une loi modélisant une chute de tension de diffusion en fonction du courant de cellule. D'après messieurs John O'M. Bockris et Amulya K.N. Reddy [Boc70], ceci est une erreur et elle a longtemps été commise avant les années 50. En effet, la loi de Nernst s'applique seulement à l'équilibre thermodynamique et ne peut, en aucun cas, être utilisée pour décrire des phénomènes hors équilibre. Dans le cas contraire, Bockris et Reddy démontrent que l'on obtient des résultats aberrants [Boc70, p. 906].

En outre, dans la littérature, certains auteurs ne modélisent pas les pertes par diffusion [Zha07b ; Kim14b] et d'autres modélisent la diffusion par une résistance englobant également la conductivité de la couche active (CA) et qui dépend linéairement de la température [Kor06].

Ainsi, dans la littérature PàCMEP-HT la modélisation des pertes par diffusion est faite soit par CFD, soit par Nernst, soit négligée. La première méthode est la plus lourde numériquement et les deux dernières sont moins précises. Au LAPLACE, les pertes par diffusion sont modélisées par une méthode différente qui permet de les dissocier des pertes d'activation pures. En effet, lorsque l'on applique l'approximation de Tafel à la loi de B-V prenant en compte les concentrations des gaz au niveau des sites réactifs (équation (1.10)), on peut séparer les pertes d'activation pures des pertes dues à la diffusion des gaz. On obtient ainsi la relation (1.11) qui donne les pertes par diffusion (ou chute de tension de diffusion) en fonction du courant de la cellule. Cette relation donne la modélisation la plus simple des pertes par diffusion, sans dissociation des électrodes ou des couches de matériaux (CA, CD). La démonstration de cette loi est donnée en annexe C.2.2.

$$\eta_{diff} = -\frac{RT}{\beta nF} ln \left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}} \right) \tag{1.11}$$

Avec :

β	Facteur de diffusion empirique [sans unité]
j_{cell}	Densité de courant imposée à la cellule [A.cm^{-2}]
j_{lim}	Densité de courant limite de diffusion [A.cm^{-2}]

Comme indiqué dans la section 1.2, la diffusion de matière est activée par l'augmentation de la température [Cha13a, p. 266]. De plus, la diffusion des gaz est améliorée en présence d'eau vapeur plutôt que liquide. Il est également possible que l'eau vapeur se répartisse de manière plus homogène et augmente ainsi la diffusion des réactifs dans la CA [Soo12, p. 10-11]. Donc, moins de pertes par diffusion seraient attendues en PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT. Cependant, en PàCMEP-HT la diffusion des gaz est rendue difficile par la présence de l'H_3PO_4 [Che06b, p. 832]. Les gaz doivent se dissoudre et ensuite diffuser dans l'H_3PO_4 liquide (voir figure A.2 en annexe A.1). Ce phénomène semble davantage contraignant à la cathode et cela entraîne des pertes par diffusion importantes à fort courant en fonctionnement avec de l'air (observation d'un coude de diffusion, voir figure A.3, section 1.2.6) [Mam10 ; Sch08a].

Ainsi, la présence de l'H_3PO_4 dans la CA complexifie la modélisation des pertes par diffusion. Dans la littérature PàCMEP-HT, on rencontre trois grandes manières de modéliser la CA, de la moins complexe à la plus complexe [Sou10b] :

- en considérant que la CA est d'épaisseur nulle. Ceci peut conduire à surestimer les performances car on ne considère pas de phénomène de diffusion dans la CA [Sou10b ; Kor06] ;
- en considérant que la CA est un film « noyé » d'eau et/ou d'électrolyte. Ceci peut conduire à sous-estimer les performances à cause de trop fortes pertes par diffusion [Sou10b ; Kor06 ; Che07b] ;
- en considérant que la CA est composée d'agglomérats de catalyseur avec des espaces entre chaque agglomérat (porosité). La géométrie des agglomérats peut varier mais on considère souvent des agglomérats sphériques (voir figure A.7 en annexe A.1). Cette méthode est utilisée à l'anode comme à la cathode [Sou10b].

La méthode de modélisation de la CA par agglomérats semble être la plus précise [Sou10b]. Cependant, elle nécessite une modélisation en 2D voire en 3D. Si l'on souhaite réduire le temps de calcul, il peut être intéressant d'utiliser un modèle 1D comme celui développé au LAPLACE. En effet, la dissolution et la diffusion de l'O_2 dans l'H_3PO_4 de la CA doivent pouvoir être prises en compte par le courant limite de diffusion de l'O_2, par l'intermédiaire de son coefficient de diffusion β. Cette piste sera explorée[31] dans le chapitre 3. On notera que les auteurs négligent généralement la diffusion et la dissolution de l'H_2 dans l'H_3PO_4 par rapport à celles de l'O_2. Ceci peut expliquer le peu de données concernant la diffusion et la solubilité de l'H_2 dans l'H_3PO_4 dans la litérature [Mam10]. Certains auteurs annoncent que la solubilité de l'H_2 dans l'H_3PO_4 est 4 fois plus grande que celle de l'O_2 et sa diffusivité 2 fois plus grande [Che07b ; Sou10b] par transposition directe de ce qui est observé dans l'eau [Chi12].

On notera que peu d'études publiées observent un coude de diffusion (car le courant utilisé est souvent trop faible en PàCMEP-HT). Il est donc difficile de comparer les pertes par diffusion entre PàCMEP-BT et PàCMEP-HT par manque de données en PàCMEP-HT.

1.3.1.4 Pertes ohmiques

Beaucoup d'auteurs modélisent finement la dépendance de la conductivité à certaines conditions opératoires et certains paramètres de la membrane [Che07b ; Chi12 ; Chi13 ; Jia11 ; Kim14b ; Kim14c ; Mam10 ; Sco07 ; Sou10a ; Sou10b ; Van14] :

$$\sigma = f(T, p_{H_2O}, ND, w_{H_3PO_4}) \tag{1.12}$$

31. Si cette modélisation ne s'avère pas pertinente, on pourrait modéliser la diffusion dans deux couches de diffusion de l'électrode comme par exemple une CL immergée d'acide (i.e. diffusion des gaz uniquement dans l'acide) et une CD dans laquelle seulement des gaz sont présents. Voir [Fon05] et [Zei11] pour plus détails concernant la modélisation avec deux couches de diffusion.

Avec :

ND	Niveau de dopage, *i.e.* nombre de moles d'H_3PO_4 par unité de répétition du PBI [sans unité]
p_{H_2O}	Pression partielle de vapeur d'eau [Pa]
σ	Conductivité de l'électrolyte [S.cm^{-1}]
T	Température de fonctionnement de la cellule [°C]
$w_{H_3PO_4}$	Concentration massique ou volumique d'H_3PO_4 [%]

La dépendance de la conductivité de la membrane à la température est généralement modélisée par une loi de type Arrhenius [Mam10 ; Che07b ; Chi12 ; Chi13 ; Jia11 ; Kim14b ; Kim14c ; Par12 ; Sco07 ; Sou10a ; Sou10b] :

$$\sigma.T = A.exp\left\{-\frac{E_{act}}{R(T-T_0)}\right\} \qquad \text{Avec} \quad A, B = f(HR \equiv w_{H_3PO_4}) \tag{1.13}$$

Avec :

A, E_{act} et T_0	Coefficients à déterminer expérimentalement [S.K.cm^{-1}, J.mol^{-1} et K respectivement]
HR	Humidité Relative de la membrane (liée à la concentration en H_3PO_4 : $w_{H_3PO_4}$) [%]
σ	Conductivité de l'électrolyte [S.cm^{-1}]
T	Température de fonctionnement de la cellule [K]
$w_{H_3PO_4}$	Concentration massique ou volumique d'H_3PO_4 [%]

On notera que la concentration en H_3PO_4 dans la membrane ($w_{H_3PO_4}$) est dépendante de l'humidité relative (HR) de la membrane[32] et des relations empiriques permettent de les relier [Sou10a ; Sou10b]. Le coefficient E_{act} est généralement interprété comme étant l'énergie d'activation nécessaire aux mécanismes liés à la conduction ionique dans le matériau d'électrolyte [Zhu03].

La formulation de cette loi d'Arrhenius ainsi que les expressions des coefficients A, E_{act} et T_0 sont très variables d'une publication à l'autre. Par exemple, des auteurs donnent les relations suivantes en fonction du niveau de dopage (ND) et de l'humidité relative (HR) [Kim14c] :

$$\sigma.T = ABexp\left\{-\frac{E_{act}}{RT}\right\} \qquad \text{Avec} \quad A, B = f(HR \equiv w_{H_3PO_4}) \tag{1.14}$$

Avec :

$$A = 1618ND^3 - 6324ND^2 + 65750ND + 8460 \tag{1.15}$$

$$B = 1 + (0.1432T - 59.89)HR \tag{1.16}$$

$$E_{act} = -916.6ND + 21750 \tag{1.17}$$

Une étude a conclu que ce type de modèle était extrêmement sensible à la quantité d'H_3PO_4 [Sou10b, p. 2522].

Ce type de modélisation nécessite donc de bien connaître l'AME : niveau de dopage, concentration en H_3PO_4 et/ou humidité relative (HR).

1.3.1.5 Contribution des différentes pertes et des électrodes

Il semblerait que les pertes majoritaires soient les pertes d'activation d'après la littérature. Viennent ensuite les pertes ohmiques [Aut15, p. 477]. Les pertes par diffusion semblent uniquement visibles à forte densité de courant avec de l'air comme comburant [Mam10, p. 1].

Dans la littérature, on rencontre peu de tracés des différentes pertes permettant de comparer leurs impacts. La figure 1.5 illustre le fait que les pertes d'activation semblent prépondérantes,

32. La concentration d'H_3PO_4 désigne une concentration d'H_3PO_4 dans l'eau. C'est pourquoi, la quantité d'eau, et donc l'HR, dans la membrane influence la concentration d'H_3PO_4 dans la membrane.

suivies des pertes ohmiques. En ce qui concerne les pertes par diffusion, on ne peut pas conclure car elles sont modélisées par la loi de Nernst (de manière erronée selon nous, cf. 1.3.1.3) sur la figure 1.5.

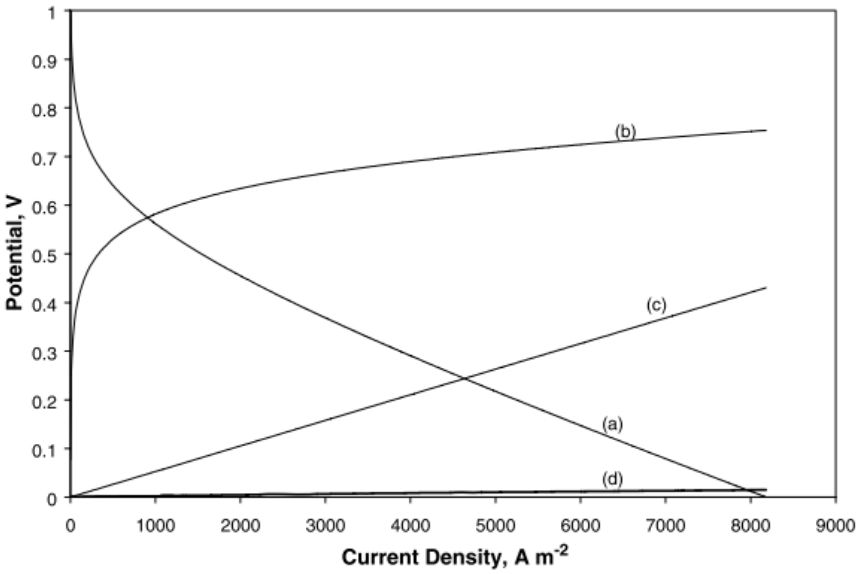


FIGURE 1.5 – Courbe de polarisation simulée (a) et tracés des différentes pertes issues d'un modèle de monocellule PàCMEP-HT : pertes d'activation (b), pertes ohmiques (c) et pertes par diffusion (d) des gaz (modélisées par la loi de Nernst). Extrait de [Che06b, fig. 6, p. 1500].

Il semblerait que les pertes d'activation cathodiques soient considérées comme les pertes les plus importantes en PàCMEP-HT. Ceci serait dû à l'adsorption d'ions dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) sur le catalyseur [Aut15, p. 476]. Dans la littérature, certains auteurs négligent les pertes d'activation à l'anode [Van14 ; Che06b] et d'autres négligent complètement les pertes anodiques et la diffusion [Hu06a ; Hu06b ; Har11b ; Sch08b].

En ce qui concerne les électrodes, l'anode est souvent négligée lors des modélisations 1D [Van14 ; Che06a ; Che06b ; Hu06a ; Hu06b ; Sch08b ; Kor06 ; Har11b], moins en 2D [Sha10 ; Sha14 ; Sou10a] et rarement en 3D (une seule étude la néglige parmi les publications consultées : [Che06d]). On remarque donc que l'anode n'est pas systématiquement négligée et des auteurs indiquent même que l'anode est non négligeable [Che07b].

Il est donc difficile de conclure sur la nécessité de modéliser l'anode en PàCMEP-HT. Néanmoins, lors du vieillissement il est fort probable que les pertes anodiques deviennent de plus en plus significatives. Il serait peut-être nécessaire d'utiliser une troisième électrode servant de référence afin de comparer les potentiels anodique et cathodique, ce qui est rarement fait dans la littérature.

La modélisation quasi-statique n'est pas toujours suffisante pour dissocier les différents phénomènes impactant la chute de performances avec l'augmentation du courant. C'est pourquoi, il est utile de modéliser le comportement de la cellule lors d'une sollicitation dynamique. Ceci permet ensuite de vérifier la concordance entre les paramètres obtenus par la méthode quasi-statique et la méthode dynamique, voire d'utiliser les deux approches simultanément afin d'obtenir un seul jeu de paramètres [El 20]. De plus, la sollicitation dynamique est parfois nécessaire afin de déterminer certains paramètres comme par exemple la résistance interne de la monocellule. La modélisation par « modèle d'impédance » autour d'un point de fonctionnement est une modélisation dynamique couramment utilisée en PàCMEP. La modélisation de la PàCMEP-HT par modèle d'impédance est présentée seulement dans l'annexe A.6.4, étant donné que nous nous sommes concentrés uniquement sur la modélisation quasi-statique durant ces travaux.

1.3.2 Modélisation du vieillissement

Très peu de publications concernant la modélisation du vieillissement des PàCMEP-HT ont été rencontrées durant cette étude bibliographique.

La plupart des travaux se concentrent sur la modélisation du vieillissement par des lois empiriques prenant en compte la variation d'un paramètre du modèle en fonction du temps [Kim14c ; Sou10a ; Ain11] ou directement le taux de dégradation [Kim14b].

Les paramètres que l'on fait dépendre du temps sont généralement liés aux pertes d'activation : densité de courant d'échange j_0 [Kim14b], surface électro-active de catalyseur (SEA) [Ain11], diamètre des particules de Pt [Sou10a] (la section 1.4 se concentrera sur les phénomènes de dégradation). Néanmoins, une étude tient compte de la corrosion du carbone cathodique qui rend plus difficile la diffusion de l'O_2 (car la porosité est modifiée). Ceci est modélisé par un coefficient dépendant du temps et venant se soustraire à la concentration en O_2 dans Nernst [Kim14c]. Or, il ne semble pas approprié de modéliser la diffusion à l'aide de Nernst, comme nous l'avons vu précédemment (voir section 1.3.1.3). Une seconde étude tient également compte des pertes d'H_3PO_4 dans la CA (pas dans la membrane), ce qui impacte certains paramètres comme l'épaisseur du film d'H_3PO_4 (modélisation par agglomérat, voir section 1.3.1.3), la porosité de la CA et la conductivité ionique de la CA [Sou10a].

Une autre étude a modélisé le vieillissement d'une PàCMEP-HT en utilisant uniquement le taux de dégradation pour plusieurs températures de fonctionnement à l'aide de relations empiriques (lois polynomiales en fonction du temps et de la température). Quelques résultats de cette étude, ainsi que ceux d'une étude sur une PàCAP (plus de 43 000 h d'essais), sont présentés en annexe A.6.3.

Pour conclure, très peu de modélisations du vieillissement en PàCMEP-HT ont été rencontrées durant cette étude bibliographique. Ceci est cohérent avec le peu d'essais de vieillissement rencontrés. Les lois utilisées sont empiriques et permettent de faire varier certains paramètres du modèle au cours du temps. Cette approche semble prometteuse car elle permettrait de prédire la durée de vie d'une monocellule en fonction de certaines conditions opératoires constantes, comme la température ou le courant appliqué. En revanche, aucune modélisation n'a été rencontrée concernant des variations de conditions opératoires. En effet, ceci est relativement plus délicat à modéliser. Cependant, comme nous allons le voir dans la section 1.4 concernant le vieillissement, il y a peu de dégradations prépondérantes en PàCMEP-HT avec des AME commerciaux. Elles semblent se limiter à la perte de SEA et à la corrosion du carbone. Un faible nombre de dégradations rend la modélisation du vieillissement plus simple. Le suivi de la SEA semble indispensable, ce qui peut se faire par voltammétrie cyclique. Cependant, la corrosion du carbone est plus complexe à mesurer et il est également plus délicat de modéliser son impact sur les paramètres du modèle.

1.4 Vieillissement des PàCMEP-HT

Le vieillissement des PàC met en jeu des mécanismes complexes qui sont difficiles à dissocier les uns des autres. Les technologies de PàC récentes montrent généralement des durées de vie plus faibles que les technologies plus anciennes, car de nombreuses études sont nécessaires afin de mieux comprendre les phénomènes de dégradation et de chercher à les minimiser.

Par exemple, la durée de vie de nombreux systèmes à PàCAP est supérieure à 40 000 h. *Les nombreuses dégradations qui diminuent les performances des PàCAP au cours du temps sont relativement similaires à celles observées en PàCMEP-BT. Donc, beaucoup de leçons apprises en PàCAP peuvent être utiles en PàCMEP-BT* [Men08, p. 408]. *On verra dans ce chapitre, qu'il en est de même pour l'étude du vieillissement des PàCMEP-HT car il y a beaucoup à apprendre, à la fois de la PàCAP et de la PàCMEP-BT.*

La première partie de cette section sera consacrée aux conditions opératoires utilisées lors

des essais de vieillissement de PàCMEP-HT. Ensuite, une seconde partie se concentrera sur les phénomènes de dégradation observés en PàCMEP-HT. Pour finir, nous aborderons différents essais de vieillissement de PàCMEP-HT publiés afin d'illustrer les tendances observées dans la littérature sur le sujet.

1.4.1 A propos des conditions opératoires les plus répandues

Les conditions opératoires suivantes sont souvent utilisées afin de faire vieillir des monocellules PàCMEP-HT [Gal13 ; Yu08 ; Sch08a] :

- température de fonctionnement : 150-160 °C ;
- courant nominal : 0,2 $A.cm^{-2}$;
- gaz : H_2/air [33] secs ;
- surstœchiométrie de gaz : 1,2/2 [34].

Ces conditions opératoires sont préconisées par BASF Fuel Cell pour l'utilisation de ses AME Celtec-P Series [Hen10], qui sont parfois utilisés dans la littérature [Gal13 ; Moç09 ; Moç10 ; Sch08a ; Har11a ; Har11b]. Ces AME ont probablement été longtemps les seuls sur le marché avec ceux de Danish Power Systems. Cela a peut-être créé une sorte de « standard » autour de ces valeurs lors des essais de vieillissement. On notera tout de même que les surstœchiométries utilisées sont souvent très variables d'une publication à l'autre.

La température de fonctionnement de 160 °C semble être un compromis entre performances et durée de vie élevées [35]. En ce qui concerne la durée de vie, une des premières études publiées sur le vieillissement des PàCMEP-HT (en 2003), a montré que la température maximisant la durée de vie se situerait entre 150 et 160 °C. En effet, les auteurs ont constaté qu'une température de 180 à 200 °C entraîne une plus faible durée de vie (pas d'information concernant les températures plus faibles que 150 °C), comme on peut le voir sur la figure 1.6 [Jen10, p. 116]. On préfère fonctionner à la température la plus élevée possible afin de maximiser les performances, cependant le gain n'est pas toujours significatif. En effet, pour une monocellule utilisant un AME commercial (Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell, utilisant du PBI APP), on remarque une augmentation de la tension inférieure à 2% à 0,2 $A.cm^{-2}$ entre 160 °C et 180 °C contre une augmentation supérieure à 6% entre 120 °C et 140 °C (voir figure A.4, annexe A.1). Il n'y a donc pas beaucoup d'intérêt à fonctionner au-dessus de 160 °C compte tenu du faible gain de performances et de la diminution significative de la durée de vie (50% plus faible à 180 °C d'après la figure 1.6). On notera également qu'une température de 150 °C est également souvent utilisée lors des essais de vieillissement [Hu06a ; Hu06b ; Oon10 ; Oon12 ; Zha07a ; Zha07c ; Liu06].

Certaines équipes de recherche expérimentent d'autres conditions (courant, température) afin de voir leurs impacts sur la durée de vie [Gal13 ; Yu08 ; Oon10]. La température est parfois de 180 °C [Gal13], surtout lorsque l'on cherche à accélérer le vieillissement [Har11a ; Har11b ; Qi06]. On notera que 180 °C est la borne maximale de température préconisée par BASF Fuel Cell pour les AME Celtec [Hen10].

Le courant de 0,2 $A.cm^{-2}$ est généralement considéré comme étant le courant nominal pour les applications stationnaires utilisant des PàCMEP-HT [Kim14b, p. 44-45]. Ce courant peut sembler faible comparé au courant utilisé en PàCMEP-BT ($> 1\ A.cm^{-2}$), cependant il est cohérent par rapport à la PàCAP car cette technologie semble fonctionner en moyenne à 0,25 $A.cm^{-2}$ en

33. Signifie que l'anode est alimentée en H_2 et la cathode ; en air. Cette notation sera également utilisée pour les débits, les pressions et les surstœchiométries comme par exemple : 1/2 $NL.min^{-1}$ pour un débit de 1 $NL.min^{-1}$ côté anode et de 2 $NL.min^{-1}$ côté cathode.

34. Surstœchiométries de 1,2 à l'anode et de 2 à la cathode.

35. Les performances augmentent peu entre 160 °C et 180 °C comparées à l'augmentation observée entre 120 °C et 140 °C (cf. figure A.4).

stationnaire [Sta07]). Cependant, une étude a mis en évidence un taux de dégradation plus faible à 0,4 A.cm^{-2} lors d'un vieillissement de 850 h (peut-être grâce à la diminution de la tension, ce qui limite la corrosion du carbone [Qi06, p. 1130]), avec une puissance fournie presque doublée [Gal13]. Cet essai montre ainsi qu'il semble intéressant d'étudier le vieillissement à des densités de courant plus élevées que 0,2 A.cm^{-2}.

Il est à noter que l'air est majoritairement utilisé comme comburant lors des essais de vieillissement consultés durant cette étude. En effet, seulement quatre publications rencontrées concernent des essais de vieillissement avec de l'O_2 [Zha07a ; Zha07c ; Liu06 ; Hu06a ; Hu06b].

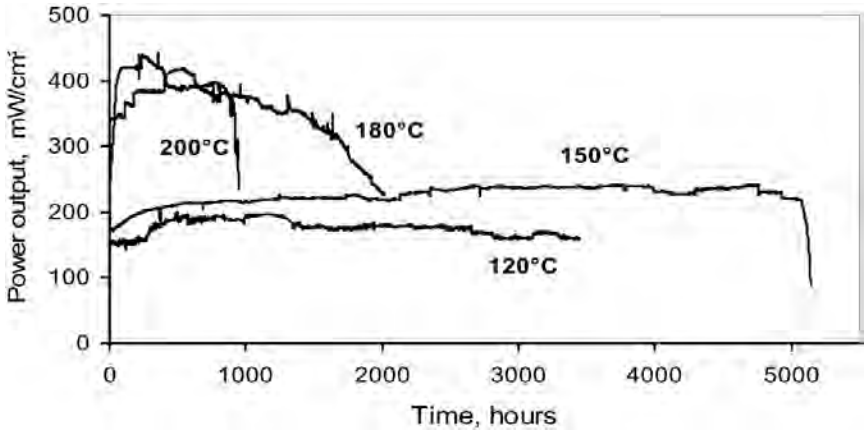


FIGURE 1.6 – Densité de puissance en fonction du temps de quatre monocellules qui ont vieilli à tension constante (0,5 V) pour plusieurs températures de fonctionnement. Surface de l'AME : 4 cm^2, charge de Pt : 0,5 mg$_{Pt}$.cm^{-2}, gaz : H_2/O_2 à 1/1 bara. Extrait de [Jen10, fig. 2, p. 116].

1.4.2 Phénomènes de dégradation en PàCMEP-HT

Les mécanismes de dégradation en PàCMEP-HT sont similaires à ceux observés en PàCAP et en PàCMEP-BT (hormis ceux liés à la présence d'H_3PO_4 qui sont communs avec la PàCAP seulement) [Sch09, p. 203] car de nombreux éléments sont similaires dans les trois technologies comme notamment les électrodes (Pt/C ou alliages de Pt) [Jen10, p. 115-116]. Les mécanismes de dégradation en PàCMEP-HT sont donc nombreux et la plupart sont relativement documentés dans la littérature PàCMEP-BT [Men11], mais ils sont exacerbés en PàCMEP-HT, notamment à cause de l'augmentation de la température. Dans cette partie, nous nous concentrerons sur les dégradations fortement accentuées voire spécifiques à la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT.

Le tableau 1.1 récapitule les principaux phénomènes de dégradation observés en PàCMEP-HT avec certains de leurs impacts potentiels sur la monocellule PàCMEP-HT. Les phénomènes prépondérants en PàCMEP-HT seront abordés plus en détails dans la suite.

1.4.2.1 Fuites d'acide phosphorique (H_3PO_4)

La pression de vapeur saturante de l'H_3PO_4 est très faible mais non nulle (quelques ppm à 150-200 °C). Ainsi, il y a toujours une faible partie de l'H_3PO_4 qui s'évapore [Men08, p. 407-408]. En considérant que la cellule est étanche, l'H_3PO_4 sous forme gazeuse peut être évacué uniquement par les gaz en excès ou par l'eau produite [Hen10, p. 17].

BASF Fuel Cell (AME au PBI APP, cf. 1.2.4.1) indique que le contact entre l'H_3PO_4 et l'eau liquide doit être évité car l'eau liquide s'évacue de la CA, voire de la membrane, et peut entraîner de l'H_3PO_4 en le diluant. Ainsi, lorsque la PàC est utilisée en dessous de 100 °C, la formation d'eau liquide à la cathode peut entraîner des dommages irréversibles à l'AME [Hen10, p. 21]. Cependant, une étude de près de 1000h avec du PBI APP a montré qu'à basse température

TABLEAU 1.1 – Tableau récapitulatif des principaux phénomènes de dégradation observés en PàCMEP-HT avec certains de leurs impacts potentiels sur la monocellule PàCMEP-HT et certaines de leurs dépendances à l'environnement avec mise en valeur des phénomènes prépondérants lors de l'utilisation de PBI APP comme électrolyte de PàCMEP-HT (cadre rouge). Adapté de [Sch09, tab. 1, p. 203].

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

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

* : noyage de l'électrode avec de l'acide phosphorique venant de l'électrolyte [Sch09, p. 214]

(80-120 °C), les fuites d'H_3PO_4 sont faibles quel que soit le régime de courant : permanent ou dynamique [Yu08]. Néanmoins, devant le peu de données concernant les fuites d'H_3PO_4 en dessous de 100 °C, il convient de rester prudent et de respecter les recommandations de BASF Fuel Cell par principe de précaution afin de limiter le plus possible les dégradations.

Les fuites d'H_3PO_4 semblent également accentuées par les forts courants [Yu08] et les hautes températures [Yu08 ; Hen10], car les forts courants augmentent l'eau produite [Yu08] et les températures élevées augmentent la pression de vapeur saturante de l'H_3PO_4 [Hen10, p. 17]. Les fuites d'H_3PO_4 semblent négligeables à l'anode avec du PBI APP (11 fois moindres par rapport à la cathode) [Yu08]. Avec une PàCAP commerciale (de chez UTC Power), des pertes d'H_3PO_4 anodiques 21 fois inférieures aux pertes cathodiques ont été observées [Ald93].

La perte d'H_3PO_4 entraîne une diminution de la concentration en H_3PO_4, ce qui diminue la conductivité de l'électrolyte et augmente la résistance interne de la cellule. La perte d'H_3PO_4 entraîne également une perte de surface électro-active de catalyseur (SEA) car des zones de la CA peuvent devenir inaccessibles aux protons H^+ [Sch09, p. 203].

Le niveau de dopage (*i.e.* le contenu en H_3PO_4) est le facteur qui impacte le plus les performances initiales (cellules saines) [Che07b, p. 835] et la durée de vie [Kim14c, p. 322]. Avec une membrane au PBI APP, des niveaux de dopage jusqu'à 70 mol d'H_3PO_4 par unité de répétition de PBI peuvent être obtenus [Sch08a ; Sch09, p. 202]. Compte tenu de la quantité initiale d'H_3PO_4 dans la membrane et du taux de fuites typiquement observé avec du PBI APP (0.5-2 $\mu g.m^{-2}.s^{-1}$ [Har11a ; Sch09]), on peut estimer la durée de vie de la cellule à 40 000–50 000 h à 160 °C (fin de vie après 10% d'H_3PO_4 initial perdu) [Yu08 ; Hen10 ; Sch09, p. 204]. Ainsi, les pertes d'H_3PO_4 n'impactent pas significativement la durée de vie en régime permanent et dynamique avec des

conditions normales d'utilisation (160 °C, courant et débits de gaz faibles), des plaques bipolaires suffisamment résistantes à la corrosion [36] et une membrane en PBI/H_3PO_4 possédant un fort niveau de dopage (PBI APP) [Sch09, p. 204]. À titre d'exemple, un essai de 8800 h d'une monocellule Celtec-P de chez BASF Fuel Cell a montré un impact négligeable des fuites d'H_3PO_4 sur la résistance ohmique de la cellule [Sch09, p. 204].

1.4.2.2 Corrosion du support en carbone (graphite) des électrodes

La corrosion (ou oxydation) du support en carbone (graphite) des électrodes a été largement étudiée en PàCAP et plus tard en PàCMEP-BT [Sch09, p. 205].

Cette dégradation est problématique puisqu'elle induit une perte du matériau de l'CA lui-même [Sch09, p. 205]. L'équation (1.18) donne la réaction chimique de l'oxydation du support carboné.

$$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = 0{,}206\,V \tag{1.18}$$

Avec : | E^0 le potentiel standard de la réaction [V]

Compte tenu du potentiel standard ($E^0 = 0{,}206\,V$) de la réaction d'oxydation du carbone (1.18), le graphite n'est pas stable dans un environnement de PàC où le potentiel peut être plus élevé, surtout à la cathode [Sch09, p. 205]. Pour utiliser du carbone en PàC, il faut donc défavoriser le plus possible sa corrosion et garantir que les autres réactions souhaitées soient beaucoup plus rapides.

La corrosion en surface du carbone provoque une perte d'hydrophobicité de la CA (principalement à la cathode) via la fonctionnalisation du carbone en surface qui modifie ces propriétés hydrophobes [37]. À terme, cela augmente les pertes par diffusion et les risques d'engorgement [Sch08a ; Sch09] car les électrodes se remplissent d'H_3PO_4 (qui est dissous dans l'eau) [Qi06, p. 1126]. De plus, la corrosion du carbone diminue l'épaisseur de la CA, ce qui augmente la résistance de contact de la cellule [Sch09] et peut modifier profondément la structure et l'intégrité de la CA sur le long terme [Sch08a ; Sch09 ; Qi06]. La corrosion du carbone peut également entraîner une perte de surface électro-active de catalyseur (SEA) comme cela est abordé à la section 1.4.2.3 [Sch09 ; Qi06 ; Gal13]. La corrosion a également lieu dans la CD, mais on la suppose moindre car le platine (Pt) n'est pas présent pour catalyser la réaction [Qi06].

On notera également que la corrosion du carbone dépend fortement de la température, du potentiel et de la pression partielle de vapeur d'eau [Sch08a ; Sch09].

Remarque concernant la corrosion du carbone en PàCAP :

La corrosion du carbone et la dissolution du Pt (voir partie 1.4.2.3) ont lieu à la cathode en présence de forts potentiels et c'est pourquoi un fonctionnement au-dessus de 0,8 V n'est normalement pas toléré en PàCAP. La corrosion du carbone est exacerbée en PàCAP par rapport à la PàCMEP-BT à cause de la température plus élevée [Men08, p. 409].

36. Les plaques bipolaires métalliques ont un très fort impact sur les fuites d'H_3PO_4 et donc sur la durée de vie, car en se corrodant elles perdent leurs propriétés hydrophobes et elles se gorgent d'H_3PO_4 (qui est dissous dans l'eau) [Har11a]. Réciproquement l'H_3PO_4 corrode les plaques bipolaires métalliques (voir annexe A.7.2).

37. On notera également qu'il est fort probable que la CA soit traitée au polytétrafluoroéthylène (PTFE) en PàCMEP-HT (afin de créer une meilleure hydrophobicité), comme c'est le cas en PàCMEP-BT et en PàCAP [Sam04, p. 375], car les électrodes sont relativement similaires entre ces trois technologies [Jen10, p. 115-116]. La perte de support en carbone des électrodes, due à une corrosion totale du carbone (pas seulement une oxydation en surface), peut également entrainer une perte de PTFE et donc une diminution des propriétés hydrophobe de l'électrode. Le PTFE peut également se dégrader au cours du temps surtout s'il est soumis à une température élevée comme c'est le cas en PàCAP et PàCMEP-HT.

1.4.2.3 Dégradation de la surface active de catalyseur (SEA)

La dégradation du catalyseur est due majoritairement à trois phénomènes en PàCMEP-HT comme en PàCMEP-BT (ces trois phénomènes sont détaillés dans les sections suivantes et de nombreux compléments sont présents en annexe A.7.1) :

- la corrosion du support en carbone [Jen10 ; Oon12 ; Sch09] ;
- la croissance des particules de catalyseur ; [Hu06a ; Hu06b ; Jen10 ; Liu06 ; Mod09 ; Oon10 ; Oon12] ;
- la dissolution et redéposition du catalyseur dans la membrane [Sch09 ; Har11b].

Ces phénomènes sont amplifiés par la température (diffusion du Pt et corrosion du carbone) et par le milieu fortement acide (dissolution du Pt [Sch09 ; Har11b]), ce qui est bien connu en PàCAP [Lob07, p. 3917].

La dégradation du catalyseur a pour conséquence une diminution de la SEA et donc des performances de la PàC [Sch09].

1.4.2.3.1 La corrosion du support en carbone

Dans les électrodes de PàCMEP-BT, PàCAP et PàCMEP-HT, les particules de catalyseur (Pt pur ou alliages) sont dispersées sur un support en carbone. La corrosion de ce support peut provoquer le détachement de ces particules [Sch09 ; Qi06 ; Gal13]. Ainsi, une particule peut se retrouver moins liée à du carbone, non liée à du carbone ou encore liée à du carbone qui n'est pas connecté électriquement au reste de l'électrode. Tout ceci rendra plus difficile, voire impossible la connexion électrique entre cette particule de catalyseur et les bornes de la PàC. Ainsi la particule participera moins ou pas du tout aux réactions souhaitées et cela entraînera une perte de SEA « utile » de catalyseur. De plus, une particule détachée peut migrer plus facilement et cela augmente le phénomène de croissance des particules (voir ci-après) [Har11b].

1.4.2.3.2 La croissance des particules de catalyseur

La croissance des particules de catalyseur a généralement pour conséquence une diminution de la SEA pour une même masse de catalyseur. En effet, deux particules de catalyseur (supposées sphériques) déposées sur un substrat de carbone possèdent une plus grande surface « accessible » par les espèces (gaz ou ions en solution), que si elles sont réunies en une particule plus grosse.

En PàCMEP-HT et en PàCAP [38], la croissance des particules de Pt est due à deux phénomènes :

- la migration puis coalescence [39] des particules de Pt sur le support en carbone [Zha07c] ;
- la dissolution puis recristallisation des particules de Pt [Sch09 ; Ald93 ; Zha07c].

La migration/coalescence des particules de Pt est un phénomène par lequel des particules de Pt diffusent à la surface du support en carbone. Lorsque deux particules se rencontrent, elles peuvent « fusionner » en une plus grosse particule par coalescence. Ce phénomène est bien connue et largement documenté en PàCMEP-BT, il ne sera donc pas traité plus en détail ici (pour plus

38. Voir annexe A.7.1.3.1 pour plus de détails concernant la dégradation de la SEA en PàCAP.

39. La coalescence est un phénomène par lequel deux substances identiques, mais dispersées, ont tendance à se réunir. Le phénomène principal qui entre en jeu est que le matériau optimise sa surface sous l'action de la tension superficielle, de manière à atteindre un minimum d'énergie. La coalescence se produit généralement dans des fluides mais peut également unir des particules solides [Wik18].

de détails, le lecteur est invité à consulter le livre de Matthew M. Mench et al. [Men11] concernant les dégradations en PàCMEP).

Le phénomène de dissolution/recristallisation du Pt ($Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^-$) quant à lui, semble beaucoup moins documenté en PàCMEP-BT mais il l'est beaucoup plus en PàCAP, probablement à cause de la température plus élevée [Liu06, p. 549] et de la présence d'un électrolyte acide liquide [Yu08, p. 165]. En effet, les ions dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) peuvent former des complexes [40] avec le platine dissous (Pt^{2+}), ce qui favoriserait la dissolution du Pt [Qi06, p. 1126]. Le phénomène de dissolution/recristallisation est dû au fait que l'énergie de surface d'une particule est inversement proportionnelle à son rayon. Ainsi, les plus petites particules ont tendance à se dissoudre dans l'H_3PO_4 et à recristalliser en une structure cristalline [41] différente qui maximise la surface [Ald93, p. 373]. Après recristallisation, la particule de Pt est plus « grosse » et donc plus stable. Ce phénomène induit idéalement une augmentation de la SEA car la surface de la particule est augmentée pour une masse de catalyseur identique (en supposant que la recristallisation en une structure cristalline différente ne modifie pas l'activité catalytique de la particule). En revanche, avant recristallisation, le Pt dissous peut migrer et se déposer ailleurs dans l'AME ou encore s'associer à du Pt dissous pour former de plus grosses particules (ceci est équivalent au phénomène de migration/coalescence mais ici la diffusion se produit à l'état dissous et non à l'état solide). Ce phénomène peut donc donner lieu à une perte irréversible de SEA. De plus, dans le cas d'un catalyseur en alliage de Pt, cela peut participer à la séparation des constituants de l'alliage et ainsi modifier les propriétés du catalyseur.

1.4.2.3.3 La dissolution et redéposition du catalyseur dans la membrane

Le phénomène de dissolution/redéposition est similaire à la dissolution/recristallisation sauf qu'une fois dissous, le Pt migre et recristallise ailleurs dans l'AME. Généralement on observe la redéposition dans la membrane en PàCMEP-BT. Ce phénomène semble dépendre du potentiel et peut entraîner une perte irréversible de SEA lors d'essais de longue durée au-dessus de 0,8 V [Sch09, p. 205].

En PàCMEP-HT, ce phénomène semble moins documenté qu'en PàCMEP-BT et ne semble pas être un problème pour les AME Celtec de chez BASF Fuel Cell [Sch09, p. 5].

1.4.2.3.4 Caractéristiques de la dégradation de la SEA

En ce qui concerne la PàCMEP-HT, la perte de SEA serait majoritaire à la cathode [Har11a ; Liu06 ; Mod09 ; Liu06 ; Mod09 ; Oon12 ; Sch08a ; Zha07a ; Zha07c] voire négligeable à l'anode [Oon12 ; Qi06] à cause du potentiel plus élevé de la cathode [Liu06, p. 549]. En effet, les phénomènes de dissolution et de corrosion du Pt sont surtout présents pour des potentiels élevés (supérieurs à 0,8 V [Sam04 ; Vis07 ; Men08 ; Zha07c ; Ald93 ; Ain11]). De plus, la présence d'eau semble faciliter la migration du Pt en affaiblissant le lien entre le Pt et le carbone [Liu06, p. 551].

La perte de SEA a lieu majoritairement dans les premiers temps lors des essais longue durée de PàCMEP-HT et de PàCAP [Gal13 ; Har11b ; Har11b ; Sch08a ; Sch09 ; Ald93] car les petites particules sont davantage mobiles [Oon12, p. 371] et se dissolvent dans l'H_3PO_4 plus facilement [Ald93, p. 373]. A titre d'exemple, avec les AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell, la stabilisation de la SEA semble être observée au bout de 2000 h de fonctionnement [Sch09]. Ce comportement est bien connu en PàCMEP-BT également.

Il est à noter qu'en PàCAP, un consensus a émergé concernant la dissolution du Pt et on considère que le potentiel cathodique doit être maintenu en dessous d'environ 0.7-0,75 V afin de

40. En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes (ions ou molécules), en interaction [Wik18].

41. La structure cristalline (ou structure d'un cristal) donne l'arrangement des atomes dans un cristal. Les atomes se répètent périodiquement dans l'espace suivant des opérations de symétrie et forment ainsi la structure cristalline [Wik18].

minimiser ce phénomène.

Nous rappelons que le lecteur est invité à consulter l'annexe A.7.1 pour plus de détails concernant les phénomènes entraînant la dégradation de la SEA en PàCMEP-HT et en PàCAP.

1.4.2.4 Dégradation de la membrane en PBI/H_3PO_4

Les trois principaux mécanismes de dégradation de la membrane sont :

- la formation de « sténopé » (trous de dimension micrométrique dans la membrane, en anglais *pinhole* : trou d'épingle) à cause d'un amincissement de la membrane, ce qui entraîne des courants de perméation et diminue les performances [Mod09 ; Sch09] ;
- pertes d'H_3PO_4 par évaporation [Sch09] ;
- oxydation de la membrane par des radicaux libres [Liu06 ; Oon10 ; Oon12].

L'amincissement de la membrane peut être significativement réduit en fabriquant correctement la cellule afin de minimiser la pression appliquée à la membrane [Sch09]. Le courant de perméation d'H_2 peut impliquer une détérioration de la membrane via les sténopés qui vont, de fait, s'agrandir et occasionner davantage de courant de perméation. Cette réaction en chaîne est caractéristique d'une dégradation brutale de la membrane en fin de vie [Oon10 ; Oon12].

La perte d'H_3PO_4 semblerait provoquer une répartition non homogène de l'H_3PO_4 dans la membrane PBI/H_3PO_4 et donc l'apparition d'amincissements locaux de l'électrolyte où le courant de perméation serait plus important [Oon12]. Cependant, les membranes au PBI APP ne semblent pas souffrir des fuites d'H_3PO_4 compte tenu de leur fort niveau de dopage, comme c'est indiqué dans la partie 1.4.2.1 concernant les fuites d'H_3PO_4.

La membrane peut également être dégradée, principalement à cause de radicaux libres ($HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$) qui résultent de la réduction incomplète de l'O_2 [Liu06]. Parmi les publications concernant le vieillissement, relativement peu mentionnent ce type de dégradation [Liu06 ; Zha07a ; Oon10 ; Oon12], elle est davantage documentée en PàCMEP-BT. Une étude a montré que plus le poids moléculaire du PBI était grand et plus le PBI était résistant à l'oxydation [Jen10, p. 117]. Ceci pourrait expliquer pourquoi BASF Fuel Cell ne fait pas mention de l'oxydation comme une dégradation majeure de la membrane [Sch09], contrairement à certaines publications utilisant du PBI imbibé [Liu06 ; Zha07a ; Oon10 ; Oon12] car les membranes au PBI APP possèdent un poids moléculaire beaucoup plus grand que le PBI imbibé.

Lors des essais de vieillissement, la résistance interne de la monocellule est généralement utilisée comme un indicateur de l'état de santé de la membrane. Durant la majorité des études consultées, on observe que la résistance interne de la cellule n'est pas significativement affectée par le vieillissement (augmentation faible ou absente) [Mod09 ; Zha07a ; Oon10 ; Oon12 ; Gal13 ; Hu06a ; Hu06b ; Moç09 ; Moç10 ; Sch08a ; Har11a ; Sch09]. Cependant, certaines études ont observé une forte augmentation de la résistance ohmique en fin de vie [Sch09 ; Zha07c ; Oon10 ; Oon12 ; Gal13] qui serait due aux pertes d'H_3PO_4 (diminution de la conductivité ionique) [Oon10 ; Oon12] ou à la corrosion du carbone qui induit un amincissement de la CA et donc une augmentation de la résistance de contact électronique entre la CA et l'électrolyte [Sch09, p. 215].

Les AME utilisant du PBI APP [Har11a ; Gal13 ; Moç09 ; Moç10 ; Sch08a ; Sch09] semblent ne pas voir leur résistance interne augmenter de façon significative. Ceci est probablement dû à leur niveau de dopage élevé qui permet de garantir une bonne conductivité de la membrane malgré les fuites d'H_3PO_4 [Yu08 ; Hen10]. Il faut cependant garder à l'esprit que la résistance interne de la monocellule n'est pas un indicateur fiable de l'état de la membrane. En effet, les plaques bipolaires [Har11a] et l'amincissement de la CA [Sch09, p. 215] ont un impact sur la résistance interne de la cellule.

1.4.2.5 Conclusions concernant les phénomènes de dégradation observés en PàCMEP-HT

Comme le souligne le tableau 1.1, il semblerait que les principaux phénomènes de dégradation des AME utilisant du PBI imbibé soient : la croissance des particules de catalyseur, les fuites d'H_3PO_4, la corrosion du carbone et la dégradation de la membrane en fin de vie.

Avec les AME au PBI APP commerciaux (Celtec-P de chez BASF Fuel Cell), les dégradations principales semblent être uniquement dues à la croissance des particules de catalyseur et à la corrosion du carbone (voir cadre rouge sur le tableau 1.1). Ces dégradations sont significativement visibles à la cathode uniquement. On notera que lors d'essais en régime permanent, la corrosion du carbone n'est pas significative si le potentiel est suffisamment faible. Elle devient la dégradation prépondérante lors des cycles marche/arrêt comme nous le verrons par la suite (cf. 1.4.3.2).

La dissolution des particules de Pt et la corrosion du carbone peuvent être limitées en maîtrisant le potentiel de la cellule. Par exemple en PàCAP, un fonctionnement à 0,35 $A.cm^{-2}$ permet de maintenir la tension de cellule entre 0.5-0,55 V, ce qui limite la corrosion du carbone et l'agglomération du Pt (pour une densité de puissance supérieure à 170 $mW.cm^{-2}$) [Ald93]. Durant le démarrage des PàCAP, une charge dédiée permet de maintenir la tension en dessous de 0,8 V [Men08, p. 409].

1.4.3 Synthèse d'essais de vieillissement de PàCMEP-HT

Durant cette étude bibliographie, il a été constaté que très peu d'essais de vieillissement de PàCMEP-HT ont été publiés dans la littérature comparé à la PàCMEP-BT. En effet, moins d'une trentaine de publications ont été rencontrées durant cette étude.

Pourtant, dès 2003 *des essais longue durée de PàCMEP-HT au PBI/*H_3PO_4 *ont été effectués, soit seulement* 7 *ans après l'apparition de cette technologie* (1995 [Wai95]). *Ces premiers essais ont été menés par PEMEAS* (*devenue ensuite BASF Fuel Cell* [FCB07]) [Fra03] *et l'académie des sciences chinoise* (*« Chinese Academy of Sciences »*) [Jen10].

Dans la suite, nous distinguerons les essais en « régime permanent » où il n'y a pas d'arrêt de la PàC, des essais en « régime dynamique » où la PàC subit des cycles marche/arrêt.

1.4.3.1 Vieillissement en régime permanent

Le tableau 1.2 récapitule des caractéristiques et des résultats de différents essais de vieillissement de monocellules en régime permanent publiés dans la littérature.

On remarque sur ce tableau que les AME utilisant du PBI imbibé montrent des taux de dégradation de 25 $\mu V.h^{-1}$ (à 0,2 $A.cm^{-2}$ et 160 °C) jusqu'à 81.6 à 180 $\mu V.h^{-1}$ (à 0.64-0,714 $A.cm^{-2}$ et 150 °C).

Pour les AME utilisant du PBI APP, les taux de dégradation se situent entre 5 et 10 $\mu V.h^{-1}$ (à 0,2 $A.cm^{-2}$ et 160 °C). On notera tout de même que le tout premier essai avec du PBI APP (parmi les publications consultées) a montré un taux de dégradation de 25 $\mu V.h^{-1}$ [Xia05]. Le but de cet essai avant-gardiste était de valider le caractère prometteur du PBI APP lors d'un fonctionnement longue durée sans humidification. On peut donc supposer que les composants de l'AME n'étaient pas fortement optimisés afin de maximiser la durée de vie.

Compte tenu uniquement de ces taux de dégradation, on peut conclure que les AME utilisant du PBI APP se dégradent significativement moins rapidement : entre 2.5 et 5 fois moins (à 0,2 $A.cm^{-2}$ et 160 °C). Cependant, les AME au PBI APP utilisés ici sont, soit commerciaux (de chez BASF Fuel Cell), soit produits par un institut qui collabore étroitement avec BASF Fuel Cell (Rensselaer Polytechnic Institute). Il est donc probable que ces AME soient optimisés afin de maximiser leur durée de vie, ce qui n'est sans doute pas le cas des AME « faits maison » par les équipes de recherche qui utilisent toujours du PBI imbibé (parmi les publications consultées). De plus, la durée de vie des PàC PàCMEP-HT est fortement impactée par les plaques d'écoulement

TABLEAU 1.2 – Synthèse de certaines caractéristiques et de certains résultats concernant différents essais de vieillissement de monocellules PàCMEP-HT en régime permanent publiés dans la littérature : [Gal13 ; Har11a ; Har11b ; Hen10 ; Sch08a ; Yu08 ; Xia05 ; Oon10 ; Oon12 ; Mod09 ; Zha07a ; Liu06 ; Hu06a ; Hu06b].

J [A/cm²]	T [°C]	J(0,6V) à t=0 [A/cm²]	Durée test [h]	Taux dégrad. [µV/h]	Dégradations majeures	Réf.
0,2	160	>0,4	6000	~10	Agglo. Pt, corrosion C, c-c interne (memb.)	Gal13
0,34	180	~0,5**	1600	<10	Agglo. Pt	Har11a
0,2	160	~0,39*	20000	~6		Hen10
0,2	160	~0,39*	6300	~5	Perte de surface active	Sch08b
0,2	160		2500	~4,9	Perte de surface active	Yu08
0,4	160	~0,41	1000	~25		Xia05
0,2	150		17860	~3,9	Agglo. Pt, fuite d'AP, cross-over, memb.	Oon10-12
0,2	160	~0,39	763	~25	Agglo. Pt, memb.	Mod09
0,64	150	~0,1 (O_2)	500	~180	Agglo. Pt, fuite AP, memb. (cyclage)	Zha07a
0,714	150	~0,5 (O_2)	510	~81,6	Agglo. Pt, memb. (cyclage), fuite AP	Liu06
0,64	150	~0,6 (O_2)	400	~150	Agglo. Pt	Hu06a-b

Légende :
| : AME Celtec-P Series de BASF
| : PBI APP
| : PBI imbibé
Agglo. : agglomération
AP : acide phosphorique
C : support carbone

c-c : court-circuit
dégrad. : dégradation
J : densité de courant
memb. : membrane
Pt : Platine
T : température

* : en supposant que l'AME est un modèle Celtec-P1000
** : valeur non indiquée dans [Har11a] mais supposée identique à [Har11b] (des mêmes auteurs)

(parfois inférieure à 400 h, voir annexe A.7.2) et la stabilité des électrodes (face à la corrosion et la dégradation de la SEA). Il est donc difficile d'affirmer que seul le PBI imbibé est responsable des forts taux de dégradation observés. A ce propos, un essai de 17 860 h à 0,2 A.cm^{-2} et 150 °C avec du PBI imbibé a montré un taux de dégradation remarquable de 3,9 µV.h^{-1}, soit inférieur aux taux de dégradation observés avec des AME utilisant du PBI APP (même commerciaux) [Oon10 ; Oon12], ce qui est prometteur.

Les tests à des températures supérieures à 160 °C montrent une durée de vie faible [Jen10] même avec du PBI APP : entre 800-1220 h (57-60 µV.h^{-1}) à 0,2 A.cm^{-2} et 190 °C [Oon10, PBI imbibé ; Yu08, PBI APP].

Dans la littérature, il est souvent indiqué que le plus gros problème de la PàCMEP-HT est sa faible durée de vie [Cha13a ; Kim14c]. Or, une monocellule utilisant un AME Celtec-P1000 (de chez BASF Fuel Cell) a été testé durant 20 000 h à 0,2 A.cm^{-2} et 160 °C avec un taux de dégradation inférieur à 6 µV.h^{-1} [Hen10, p. 16]. Cet essai aurait même été prolongé jusqu'à 40 000 h, cependant nous ne disposons pas de source fiable pour l'affirmer. Donc, la durée de vie des PàCMEP-HT au PBI APP en **monocellule** et en **régime permanent** semble très prometteuse. Cependant, cette conclusion concerne uniquement des monocellules et non des EMC, lors de vieillissements à faible courant, sans variation des conditions opératoires ni de démarrages et d'arrêts fréquents. Or, on sait en PàCMEP-BT que la durée de vie d'un EMC est généralement significativement moindre qu'en monocellule et que les cycles marche/arrêt impactent également fortement la durée de vie.

1.4.3.2 Vieillissement en régime dynamique

1.4.3.2.1 Impact des cycles marche/arrêt sur la durée de vie.

Les cycles marche/arrêt [42] augmentent le taux de dégradation par rapport aux essais en régime permanent. En effet, les mêmes dégradations qu'en régime permanent sont présentes (certaines sont accentuées) auxquelles se rajoutent d'autres dégradations qui ne sont pas observées en régime permanent.

On considère qu'il existe deux mécanismes principaux impactant la durée de vie durant les cycles marche/arrêt [Sch09, p. 205] :

- la corrosion du carbone due à des excursions de potentiel entre 1,2 et 1,5 V à la cathode [Sch09, p. 205] ;
- la redistribution de l'électrolyte qui cause des expansions/contractions de volume [Qi06, p. 1130-1131 ; Sch09, p. 205].

Le premier mode de dégradation est commun avec les PàCMEP-BT, mais le second est une particularité des technologies possédant au moins une partie de l'électrolyte liquide [Sch09 ; Har11b]. BASF Fuel Cell estime que la redistribution de l'électrolyte devrait avoir une faible contribution aux dégradations lors des cycles marche/arrêt car la membrane en PBI absorbe les variations de volume, ce qui n'est pas le cas de la matrice SiC utilisée en PàCAP [Sch08a, p. 429].

En PàCAP, la corrosion du carbone est importante. On pensait donc qu'en PàCMEP-BT, avec une température de fonctionnement sensiblement plus faible, que la corrosion du carbone ne serait pas significative [Sch09]. Cependant, les cycles marche/arrêt ont eu un fort impact sur la corrosion du carbone [Sch09]. Ceci n'avait pas été mis en évidence en PàCAP car cette technologie fonctionne généralement en continue afin de maintenir la température constante et d'éviter ainsi le stress mécanique lié à la solidification de l'électrolyte [OHa06].

Lors d'un arrêt, si l'on purge l'anode avec de l'air alors il se crée un front air/H_2 qui balaie le compartiment anodique. Des réactions parasites peuvent avoir lieu au niveau du front. À la cathode, le potentiel peut atteindre 1,5 V à cause de ces réactions [Sch09]. Donc, la corrosion du carbone est fortement favorisée [Sch09, p. 206] ainsi que la dissolution du Pt. A 160 °C, on estime qu'un cycle marche/arrêt consomme 0.4% du carbone de la CA, donc approximativement 250 cycles maximum peuvent être tolérés pour un AME de type Celtec-P de chez BASF Fuel Cell [Sch09, p. 209] (pour plus de détails concernant l'impact des front de gaz se reporter à l'annexe A.7.3 concernant l'impact des cycles marche/arrêt).

1.4.3.2.2 Synthèse des essais de vieillissement dynamique

Durant cette étude bibliographique, moins de dix essais de vieillissement comportant des cycles marche/arrêt de la PàC ont été rencontrés dans la littérature (la majorité en monocellule). Le tableau 1.3 récapitule des caractéristiques et des résultats de ces différents essais en régime dynamique en monocellule. On remarque que les PBI imbibés montrent un fort taux de dégradation entre 2,6 et 6,4 mV/cycle (soit 110-266,7 $\mu V.h^{-1}$) à 150 °C par rapport aux PBI APP : 0,2-0,48 mV/cycle (soit 11-19 $\mu V.h^{-1}$) entre 160 °C et 180 °C (cycles de 24h). De plus, ces taux de dégradation du PBI APP ont été observés pour des essais à une température plus élevée (160-180 °C pour le PBI APP contre 150 °C pour le PBI imbibé), donc davantage de dégradations auraient été attendues. Comme nous l'avons observé en régime permanent, les AME au PBI APP semblent moins se dégrader : 5 à 13 fois moins par cycle marche/arrêt. Les mêmes réserves qu'en

42. Un cycle marche/arrêt comporte *a minima* une mise à zéro du courant, suivi d'une stabilisation à la Tension à Vide (TàV) avant qu'un courant ne soit de nouveau imposé. La période à vide peut être suivie d'un inertage et d'un refroidissement éventuellement

régime permanent seront émises concernant ces conclusions, car beaucoup d'éléments peuvent impacter la durée de vie d'une monocellule, indépendamment du type de PBI/H_3PO_4 utilisé.

En particulier, la procédure de marche/arrêt a un fort impact sur les dégradations. En effet, BASF Fuel Cell indique que selon la procédure d'arrêt utilisée, des taux de dégradation très différents ont été observés avec des AME Celtec-P1000 : dégradation entre 0,1 et 20 mV/arrêt [Hen10, p. 20]. En effet, l'exposition à un potentiel élevé semble être la principale cause des dégradations durant les cycles marche/arrêt ainsi que les modifications de volume de l'électrolyte [Qi06, p. 1130-1131]. Il est donc nécessaire de purger la cathode avec un gaz inerte ou d'appliquer une charge fictive afin de maîtriser la tension [Qi06 ; Hen10 ; Sch09, p. 217].

Avec des AME Celtec de BASF Fuel Cell, en régime dynamique (cycles marche/arrêt), la dégradation prépondérante est sans conteste la corrosion du carbone qui induit à terme (au-delà de 250 cycles environ) une diminution de la SEA (due à la perte de support) et une augmentation de la résistance de contact (amincissement de la CA) [Sch09, p. 215]. Les fuites d'H_3PO_4 n'ont pas d'impact significatif sur la durée de vie des AME Celtec, même en régime dynamique [Sch09]. De plus, un essai de 4000 h à 0,2 A.cm^{-2} comportant 157 cycles marche/arrêt effectué par BASF Fuel Cell sur un AME Celtec a montré que l'anode n'est pratiquement pas impactée par les cycles marche/arrêt [Har11b].

Tableau 1.3 – Synthèse de certaines caractéristiques et de certains résultats concernant différents essais de vieillissement de monocellules PàCMEP-HT en régime dynamique publiés dans la littérature : [Har11b ; Sch08a ; Yu08 ; Zha07c ; Liu06].

T [°C]	J(0,6V) [A/cm²]	Durée du test [h] / nb cycle	Durée* arrêt (y) / marche (x)	Taux dégrad. [µV/h]** / [µV/cycle]	Dégradations majeures	Réf.
Fonctionnement en continu à 0,2A/cm² durant x heure et arrêt durant y heures avec x + y = 24						
180	~0,5	4000 / 157	8 / 16	19 / 480	Agglo. Pt, corrosion C	Har11b
160	~0,39***	6100 / 240	12 / 12	11 / 280	Corrosion C	Sch08b
150	0,75 (O_2)	520 / ~21	12 / 12	110 (0,7A/cm²) / ~2700	Agglo. Pt	Zha07c
150	0,5 (O_2)	90 / ~3	12 / 12	266,7 (0,714A/cm²) / ~8000	Agglo. Pt, memb., fuite AP	Liu06
Cycles marche/arrêt avec un fonctionnement durant une durée x puis un arrêt durant une durée y [s ou min]						
180	~0,5	~3,75 / 150	45s / 45s	~12000 (0,3A/cm²) / 300	Agglo. Pt, Corrosion C	Har11b
180		700 / ~116	180min / 180min	48,4 (0,2A/cm²) / 293,3	Perte de surface active	Yu08

Légende :
| : AME Celtec-P Series de BASF
| : PBI APP
| : PBI imbibé
Agglo. : Agglomération
AP : acide phosphorique
C : support carbone
Dégrad. : dégradation
J : densité de courant
memb. : membrane
Pt : Platine
T : température
* : durée en heures, sauf indications contraires
** : mesuré à 0,2A/cm², sauf indications contraires entre parenthèses
*** : en supposant que l'AME est un modèle Celtec-P1000

Remarque concernant la PàCAP : dans le cas de la PàCAP, il a été remarqué que lorsque le potentiel est élevé, il y a formation de PtO qui protège le Pt de la dissolution (passivation). Cependant, lors des cyclages en courant, la dissolution du Pt semble s'opérer plus rapidement que l'oxydation du Pt. Donc, la passivation n'a pas le temps d'avoir lieu, ce qui engendre des pertes de SEA à cause de la dissolution qui peut entraîner la migration et l'agglomération du Pt [Ain11]. De plus, il semblerait que la dissolution du Pt soit plus rapide que la corrosion du

carbone (au-delà de 0,8 V). Ceci permettrait de limiter la quantité de Pt disponible pour catalyser la corrosion du carbone [Sam04, p. 374]. En résumé, à potentiel élevé, la dissolution du Pt serait donc plus rapide que l'oxydation du Pt et la corrosion du carbone, ce qui favoriserait la perte de SEA (suite à la dissolution), mais défavoriserait la corrosion du carbone.

1.4.3.3 Vieillissement des EMC PàCMEP-HT

Moins de trois publications concernant des essais de vieillissement en EMC ont été rencontrées durant cette étude bibliographique. Deux de ces essais sont présentés ici afin d'illustrer le vieillissement des EMC PàCMEP-HT. Ces essais ont été menés par une équipe de recherche de l'European Institute For Energy Research (EIFER, Allemagne) en collaboration avec l'Institut Charles Gerhardt Montpellier [Moç09 ; Moç10]. Un des essais de vieillissement consistait à appliquer un courant constant durant 12 h suivit d'un arrêt durant 12 h [Moç10]. L'essai a duré au total 1000 h dont 565,5 h en génération de puissance (212 h à 0,4 $A.cm^{-2}$ et 353,5 h à 0,2 $A.cm^{-2}$) avec 99% d'H_2 et 1% de CO. L'EMC était composé de 24 cellules comportant des AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (de 100 cm^2). À part certaines cellules (360 $\mu V.h^{-1}$ pour une cellule), de faibles taux de dégradation ont été observés : entre 10 et 20 $\mu V.h^{-1}$. En général, les cellules qui se sont les plus dégradées sont celles qui ont montré les plus faibles performances initiales avec une faible TàV, ce qui impliquerait qu'elles avaient des problèmes de fuites internes avant l'essai de vieillissement. Ces taux sont plus faibles que ceux observés lors d'un essai précédent en régime permanent (0,4 $A.cm^{-2}$, 160 °C, 1%CO, 29% CO_2), entre 200 et 520 $\mu V.h^{-1}$ selon les cellules après 650 h [Moç09], car le design de l'EMC a été amélioré (notamment les joints) [Moç10]. On notera que lors de ces essais, la procédure d'arrêt et de démarrage utilisée comprenait l'inertage à l'azote de la cathode (lors de l'arrêt) ou des deux compartiments (lors du démarrage).

La durée de vie des EMC PàCMEP-HT semble donc faible malgré l'utilisation d'AME commerciaux de chez BASF Fuel Cell. Cependant, on ne peut pas conclure avec certitude devant si peu de données.

1.4.3.4 Comparaisons du vieillissement en régime dynamique de PàCMEP-BT et de PàCMEP-HT

Thomas J. Schmidt de chez BASF Fuel Cell a comparé le comportement d'une PàCMEP-BT et d'une PàCMEP-HT sur 200 cycles marche/arrêt, voir figure 1.7 [Sch09, p. 215-217].

Compte tenu de la figure 1.7, on remarque que la PàCMEP-HT est deux fois plus robuste face aux cycles marche/arrêt. Cependant il faut tenir compte des différences de conditions opératoires et de caractéristiques des AME et notamment :

- de la quantité de carbone initiale dans les électrodes ;
- du temps de résidence du front H_2/air lors des démarrages et des arrêts.

La quantité de carbone est quatre fois plus faible pour la PàCMEP-BT et le temps de résidence du front H_2/air est deux fois plus faible en PàCMEP-BT (dans cette comparaison). Si on suppose que la corrosion du carbone dépend linéairement de la quantité de carbone et du temps de résidence du front alors on peut conclure que la PàCMEP-BT doit montrer un taux de dégradation deux fois plus élevé que la PàCMEP-HT ce qui est bien observé sur la figure 1.7. Donc, le comportement des deux technologies serait similaire si elles contenaient autant de carbone l'une que l'autre et si le temps de résidence du front était identique (toujours en supposant qu'il y a une dépendance linéaire). Ceci est surprenant car on pourrait penser que les dégradations seraient plus importantes en PàCMEP-HT à cause de la température plus élevée. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'en PàCMEP-BT, les gaz sont humidifiés, ce qui augmente encore la corrosion. Des conclusions similaires ont été obtenues en comparant une PàCMEP-BT et une PàCMEP-HT à 0,8 V en régime permanent [Sch06a ; Sch06b].

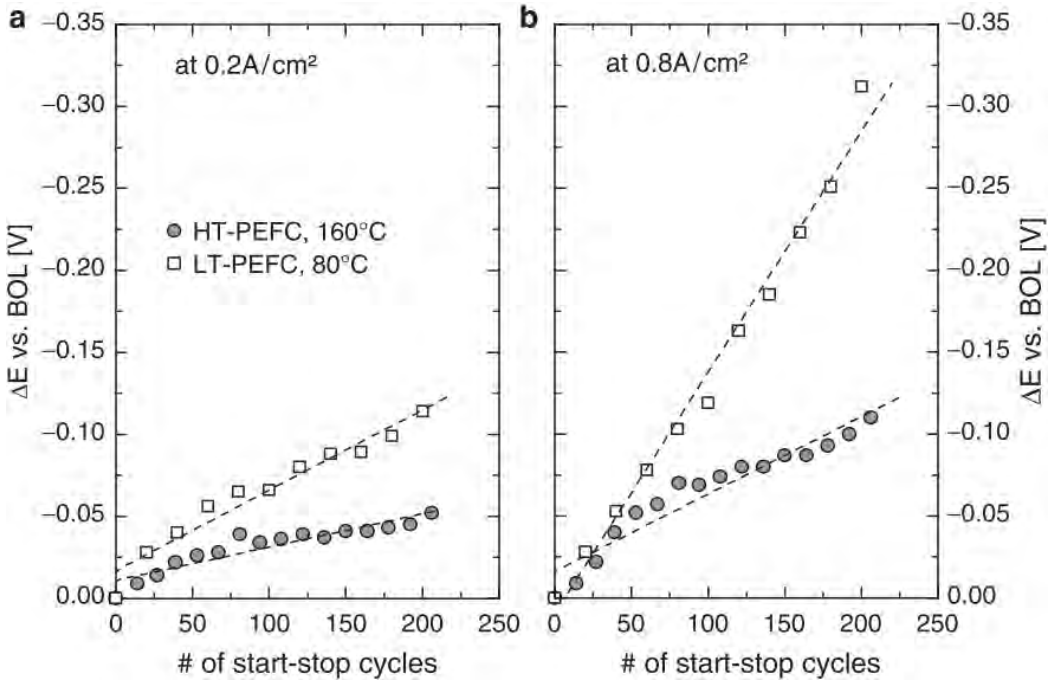


FIGURE 1.7 – Comparaison de la chute de tension entre le début et la fin de vie (ΔE vs. BOL) en fonction du nombre de cycles marche/arrêt (# of start-stop cycles) entre une PàCMEP-BT et une PàCMEP-HT à 0,2 A.cm^{-2} (**a**) et 0,8 A.cm^{-2} (**b**). Le début de vie est noté BOL pour « Beginning Of Life » en anglais. Conditions expérimentales concernant la PàCMEP-BT : catalyseur en Pt (0,4 mg$_{Pt}$.cm^{-2}), électrode en Ketjenblack, 80 °C, 150 kPa, humidité relative = 66% (en entrée), durée de résidence du front H_2/air = 1,3 s [Yu06]. Conditions expérimentales concernant la PàCMEP-HT : catalyseur en alliage de Pt (0,7 mg$_{Pt}$.cm^{-2}), électrode en Vulcan XC72, 160 °C, 100 kPa, gaz secs, durée de résidence du front H_2/air = 2,5 s. Extrait de [Sch09, fig. 10, p. 216].

1.4.3.5 Vieillissement à vide

Durant cette étude bibliographique, une seule publication concernant un essai de vieillissement à vide (Tension à Vide, TàV) d'une PàCMEP-HT a été rencontrée.

Cet essai a été mené par la société Plug Power inc. (USA) qui a fabriqué et testé un AME durant quasiment 350 h dont 244,5 h à vide et 103,7 h à 0,2 A.cm^{-2} avec les conditions opératoires suivantes : 180 °C, air sec (surstœchiométrie de 1.35), H_2 humidifié (0,5 NL/min), pression atmosphérique [Qi06].

La résistance interne de la monocellule n'a pas été affectée par les 244,5 h à vide ($\approx$ 0,13 Ω.cm^2). Les pertes par diffusion ont augmenté à cause de la corrosion du carbone car celle-ci provoque une diminution de l'hydrophobicité de la CA qui se gorge d'H_3PO_4. La SEA a diminué de 38% après 244,5 h à vide. A la cathode, les particules ont significativement grossi alors qu'à l'anode, aucune augmentation significative n'a été remarquée (probablement grâce au potentiel faible, proche de 0 V, et à l'absence d'eau).

On retiendra que, lors d'une exposition prolongée à la TàV, l'agglomération du Pt due à la corrosion du carbone est considérée comme responsable de la majeure partie de la chute de performance [Qi06 ; Yu08].

L'agglomération est accentuée par la température (180 °C lors du test) et le potentiel. Le fait que l'anode ne soit pas touchée par l'agglomération indique que le potentiel a plus d'impact que la température [Qi06].

Cet essai montre que le fonctionnement à vide doit être minimisé, voire évité afin de maximiser la durée de vie. Si un arrêt est inévitable, on doit chercher à consommer tout l'air à la cathode à l'aide d'une charge pilotable (en mode potentiostat [43] par exemple) ou en purgeant à l'aide d'un

43. Le mode potentiostat permet de maintenir la tension de la PàC en dessous d'une certaine valeur en consom-

gaz inerte (N_2 ou H_e) par exemple. En PàCAP, la tension est maintenue en dessous de 0,7-0,75 V afin de minimiser les dégradations même lors des démarrages et des arrêts de la PàC [Ain11].

1.5 Conclusion du chapitre

La PàCMEP-HT pourrait être qualifiée « d'hybride » entre la PàCMEP-BT et la PàCAP car elle possède un électrolyte composé à la fois d'un polymère et d'H_3PO_4*. Elle bénéficie de tous les avantages de la haute température (par rapport à la PàCMEP-BT) sauf l'augmentation des performances. De plus, cette technologie peut être utilisée avec des gaz secs et à pression atmosphérique, ce qui simplifie considérablement le système PàC.*

L'électrolyte en PBI dopé à l'H_3PO_4 *est généralement obtenu en utilisant deux méthodes : la méthode par immersion (PBI imbibé) et la méthode APP (PBI APP). Le PBI APP semble très prometteur puisque certains annoncent des conductivités qui seraient supérieures à celle du Nafion hydraté. Dans ce cas, la PàCMEP-HT possèderait de nombreux avantages par rapport à la PàCMEP-BT et des performances supérieures à la PàCAP. En revanche, il est difficile d'évaluer si les performances pourraient être meilleures qu'en PàCMEP-BT car les conditions opératoires sont différentes. Pour conclure sur la pertinence de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT il serait nécessaire de regarder le rendement global du système PàC pour une application visée.*

La PàCMEP-HT semble encore peu mature comparée à la PàCMEP-BT. Sachant que la PàCMEP-BT a vu ses performances significativement augmenter ces 15 dernières années, la PàCMEP-HT va probablement connaître également une amélioration de ses performances.

Concernant la modélisation des PàCMEP-HT, nous pouvons conclure qu'elle n'est pas très différente de la modélisation des PàCMEP-BT. Les différences se situent surtout au niveau de la modélisation des pertes par diffusion des gaz. En effet, il semble nécessaire de considérer la dissolution et la diffusion des gaz dans l'H_3PO_4 *présent dans la CA afin de modéliser correctement le coude de diffusion observé avec de l'air comme comburant. Le modèle développé au LAPLACE en PàCMEP-BT semble pouvoir être adapté afin de prendre en compte la présence de l'*H_3PO_4 *dans la CA (par l'intermédiaire des courants limites de diffusion des gaz). Concernant la modélisation du vieillissement, on pourra, dans une première approche, s'inspirer de ce qui est fait en PàCMEP-BT et en PàCAP compte tenu du peu d'études concernant la PàCMEP-HT.*

Peu d'essais de vieillissement de PàCMEP-HT ont été publiés dans la littérature. Heureusement, les mécanismes de dégradation sont relativement similaires à ceux observés en PàCMEP-BT et en PàCAP. Il y a donc beaucoup à apprendre de ces deux technologies. En ce qui concerne les dégradations en régime permanent, les phénomènes de dégradation sont surtout communs avec la PàCAP : fuites d'H_3PO_4 *(PBI imbibé seulement), migration/dissolution du Pt et corrosion du carbone. En régime dynamique avec des AME CeltecP de chez BASF Fuel Cell (PBI APP), la dégradation prépondérante est la corrosion du carbone.*

Les monocellules utilisant du PBI APP semblent montrer un taux de dégradation plus faible que les AME au PBI imbibé et ce, en régime permanent comme en régime dynamique. Les membranes en PBI APP ne semblent pas souffrir des conséquences des fuites d'H_3PO_4 *et subissent moins de dégradations comparées au PBI imbibé. Ceci est probablement dû à leur plus grande concentration en* H_3PO_4 *et leur plus fort poids moléculaire (qui les rend plus résistantes à l'oxydation due aux radicaux libres). Cependant, de nombreux paramètres influencent la durée de vie indépendamment de l'électrolyte utilisé. D'ailleurs, une monocellule utilisant du PBI imbibé a montré des performances remarquables avec un taux de dégradation même inférieur aux taux de dégradation observés avec des AME de chez BASF Fuel Cell (PBI APP)* [Gal13].

mant un courant. La valeur de ce courant dépend directement de la quantité de réactifs présents car s'il n'y a plus de réactifs alors la tension chute et il n'est donc plus nécessaire de consommer du courant afin de maîtriser la tension. Dans ce mode de fonctionnement, on ne peut pas être confronté à une pénurie de gaz puisque on ne consomme que le gaz présent et pas davantage.

En régime permanent, une durée de vie supérieure à 20 000 h *à faible courant (*0,2 A.cm^{-2}*) et* 160 °C *a été prouvée pour des AME commerciaux de chez BASF Fuel Cell en monocellule. Cependant, la durée de vie est moindre en régime dynamique comportant des démarrages et des arrêts. A priori, les taux de dégradation sont similaires à ceux observés en PàCMEP-BT malgré une température de fonctionnement plus élevée. On notera que cette durée de vie dépend fortement de la procédure utilisée durant les démarrages et des arrêts (inertage et maîtrise de la tension).*

La durée de vie en EMC semble encore plus faible, mais il est difficile de conclure avec si peu de données publiées. Ceci est plus critique en PàCMEP-HT qu'en PàCMEP-BT, compte tenu de la température plus élevée et de la présence d'acide liquide qui accélèrent la dégradation des plaques bipolaires et des joints.

On retiendra également que pour mieux comprendre la PàCMEP-HT, il est nécessaire de s'intéresser aussi à la PàCMEP-BT et à la PàCAP.

Références bibliographiques du chapitre

[Adv14] Advent. "Corporate Presentation". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2014.

[Adv15] Advent. "High Temperature Membrane Electrode Assemblies". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2015.

[Ain11] T. T. Aindow, A. T. Haug et D. Jayne. "Platinum Catalyst Degradation in Phosphoric Acid Fuel Cells for Stationary Applications". In : *Journal of Power Sources* 196.10 (mai 2011), p. 4506-4514.

[Ald93] V. Alderucci, V. Recupero, E. Passalacqua, R. di Leonardo, M. Laganà et N. Giordano. "Influence of the Operating Conditions and of the Ageing upon the Electrochemical Performance of a Phosphoric Acid Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 42.3 (fév. 1993), p. 365-376.

[Asg13] M. S. Asgari, M. Nikazar, P. Molla-abbasi et M. M. Hasani-Sadrabadi. "Nafion®/Histidine Functionalized Carbon Nanotube : High-Performance Fuel Cell Membranes". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.14 (mai 2013), p. 5894-5902.

[Aut15] S. Authayanun, K. Im-orb et A. Arpornwichanop. "A Review of the Development of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Chinese Journal of Catalysis* 36.4 (avr. 2015), p. 473-483.

[Boc70] J. O. Bockris et A. K. N. Reddy. "Electrodics". en. In : *Modern Electrochemistry Volume 2 - Chapter 8, Electrodics*. Springer US, 1970, p. 845-990.

[Car13] D. Carter. "A Turning Point for High-Temperature PEM Fuel Cells". In : *Fuel Cell Today Analysis* (28 Août 2013).

[Cas14] E. S. de Castro, N. Gourdoupi et N. Triantafyllopoulos. "High Temperature Membrane Electrode Assemblies". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2014.

[Cha13a] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram et W. Bujalski. "High Temperature (HT) Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) – A Review". In : *Journal of Power Sources* 231 (juin 2013), p. 264-278.

[Che06a] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "Analytical correlations for intermediate temperature PEM fuel cells". In : *Journal of Power Sources* 160.1 (29 sept. 2006), p. 299-304.

[Che06b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane". In : *Energy Conversion and Management* 47.11–12 (juill. 2006), p. 1490-1504.

[Che06c] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "Parametric model of an intermediate temperature PEMFC". In : *Journal of Power Sources* 156.2 (1er juin 2006), p. 414-423.

[Che06d] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells". In : *Journal of Power Sources* 160.1 (29 sept. 2006), p. 215-223.

[Che07b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel Cells 32.7 (mai 2007), p. 832-841.

[Chi12] P. Chippar et H. Ju. "Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of a Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI) Membrane Fuel Cell". In : *Solid State Ionics*. Solid State Ionics 18 Proceedings of the 18th International Conference on Solid State Ionics Warsaw, Poland, July 3 -8, 2011 225 (oct. 2012), p. 30-39.

[Chi13] P. Chippar et H. Ju. “Numerical Modeling and Investigation of Gas Crossover Effects in High Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.18 (juin 2013), p. 7704-7714.

[El 20] S. El Aabid. “Méthode basée ‘modèle’ pour le diagnostic de l’état de santé d’une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance”. Thèse de doct. INP Toulouse, 2020.

[FCB07] FCB. “BASF acquires PEMEAS”. In : *Fuel Cells Bulletin* 2 (Février 2007).

[Fon05] G. Fontès. “Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l’étude des interactions avec les convertisseurs statiques”. Thèse de doct. 2005.

[Fra03] G. Frank. “Proceedings of the 2nd European PEFC Forum”. In : Celanese (PEMAES). Lucerne, Switzerland, 30 Juin - 4 Juillet 2003, p. 749.

[Gal13] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno et R. Marchesi. “Degradation in Phosphoric Acid Doped Polymer Fuel Cells : A 6000 h Parametric Investigation”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.15 (mai 2013), p. 6469-6480.

[Gan95] X. Gang, L. Qingfeng, H. A. Hjuler et N. J. Bjerrum. “Hydrogen Oxidation on Gas Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells in the Presence of Carbon Monoxide and Oxygen”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 142.9 (jan. 1995), p. 2890-2893.

[Har11a] C. Hartnig et T. J. Schmidt. “On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells : How bipolar plate degradation affects cell performance”. In : *Electrochimica Acta* 56.11 (15 avr. 2011), p. 4237-4242.

[Har11b] C. Hartnig et T. J. Schmidt. “Simulated start–stop as a rapid aging tool for polymer electrolyte fuel cell electrodes”. In : *Journal of Power Sources* 196.13 (1er juill. 2011), p. 5564-5572.

[Hen10] C. Hensche. *Celtec-P series membrane electrode assembly technical information brochure*. BASF Fuel Cells GmbH, 2010.

[Hu06a] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu et B. Yi. “500 h Continuous aging life test on PBI/H3PO4 high-temperature PEMFC”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel CellsFuel Cells 31.13 (oct. 2006), p. 1855-1862.

[Hu06b] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, B. Yi et J. Hu. “Performance degradation studies on PBI/H3PO4 high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis”. In : *Electrochimica Acta* 52.2 (25 oct. 2006), p. 394-401.

[Jen10] Q. L. J. O. Jensen. “Ongoing Efforts Addressing Degradation of High Temperature PEMFC”. In : *Proceedings 18th World Hydrogen Energy Conference 2010-WHEC*. 2010.

[Jia11] K. Jiao, I. E. Alaefour et X. Li. “Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of Carbon Monoxide Poisoning in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes”. In : *Fuel* 90.2 (fév. 2011), p. 568-582.

[Jou06] J. Jouanneau. “Polybenzimidazoles conducteurs ioniques”. fr. Thèse de doct. Université de Savoie, nov. 2006.

[Kim14b] J. Kim, M. Kim, T. Kang, Y.-J. Sohn, T. Song et K. H. Choi. “Degradation modeling and operational optimization for improving the lifetime of high-temperature PEM (proton exchange membrane) fuel cells”. In : *Energy* 66 (1er mars 2014), p. 41-49.

[Kim14c] M. Kim, T. Kang, J. Kim et Y.-J. Sohn. “One-dimensional modeling and analysis for performance degradation of high temperature proton exchange membrane fuel cell using PA doped PBI membrane”. In : *Solid State Ionics*. Solid State Ionics 19 Proceedings of the 19th International Conference on Solid State Ionics 262 (1er sept. 2014), p. 319-323.

[Kor06] A. R. Korsgaard, R. Refshauge, M. P. Nielsen, M. Bang et S. K. Kær. “Experimental Characterization and Modeling of Commercial Polybenzimidazole-Based MEA Performance”. In : *Journal of Power Sources* 162.1 (nov. 2006), p. 239-245.

[Lab16] I. Labach. “Caractérisation et modélisation de Piles à combustible et d’Electrolyseurs PEM à conditions opératoires variables, en vue de leur association”. Thèse de doct. INP Toulouse, 2016.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Second edition. Wiley, 2003.

[Ler12] L. Leray. “Synthèse de polymères aromatiques pour la conception de membranes conductrices ioniques”. fr. Thèse de doct. Université de Grenoble, nov. 2012.

[Li04] Q. Li, R. He, J. Jensen et N. Bjerrum. “PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration”. en. In : *Fuel Cells* 4.3 (août 2004), p. 147-159.

[Lim14] J. W. Lim, M. Kim, Y. H. Yu et D. G. Lee. "Development of Carbon/PEEK Composite Bipolar Plates with Nano-Conductive Particles for High-Temperature PEM Fuel Cells (HT-PEMFCs)". In : *Composite Structures* 118 (déc. 2014), p. 519-527.

[Liu06] G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu et Z.-g. Shao. "Studies of Performance Degradation of a High Temperature PEMFC Based on H3PO4-Doped PBI". In : *Journal of Power Sources* 162.1 (nov. 2006), p. 547-552.

[Lob07] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo et J. J. Linares. "PBI-Based Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cells : Temperature Effects on Cell Performance and Catalyst Stability". In : *Electrochimica Acta* 52.12 (mars 2007), p. 3910-3920.

[Ma04] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt et R. F. Savinell. "Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 151.1 (jan. 2004), A8-A16.

[Mam10] M. Mamlouk, T. Sousa et K. Scott. "A High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model for Reformate Gas". en. In : *International Journal of Electrochemistry* 2011 (déc. 2010), e520473.

[Men08] M. M. Mench, éd. *Fuel Cell Engines*. en. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., jan. 2008.

[Men11] M. M. Mench, E. C. Kumbur et T. N. Veziroglu. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. Academic Press, 27 août 2011.

[Moç10] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones et J. Rozière. "Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H3PO4/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications". en. In : *Fuel Cells* 10.2 (avr. 2010), p. 299-311.

[Moç09] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, R. Barrera et S. Ginocchio. "Long Term Testing in Continuous Mode of HT-PEMFC Based H3PO4/PBI Celtec-P MEAs for μ-CHP Applications". en. In : *Fuel Cells* 9.4 (août 2009), p. 325-348.

[Mod09] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov et N. M. Zagudaeva. "Degradation of High Temperature MEA with PBI-H3PO4 Membrane in a Life Test". In : *Electrochimica Acta* 54.27 (nov. 2009), p. 7121-7127.

[Moh05] R. Mohtadi, W. .-. Lee et J. W. Van Zee. "The Effect of Temperature on the Adsorption Rate of Hydrogen Sulfide on Pt Anodes in a PEMFC". In : *Applied Catalysis B : Environmental*. Fuel processing and PEM Fuel Cells : advanced cata ;ysts, adsorbents and electrocatalysts 56.1–2 (mars 2005), p. 37-42.

[OHa06] R. O'Hayre, S.-C. Cha, W. Colella et F. B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Second edition. Wiley, 2006.

[Oh14] K. Oh, P. Chippar et H. Ju. "Numerical Study of Thermal Stresses in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HT-PEMFC)". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.6 (fév. 2014), p. 2785-2794.

[Oon10] Y. Oono, T. Fukuda, A. Sounai et M. Hori. "Influence of Operating Temperature on Cell Performance and Endurance of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 195.4 (fév. 2010), p. 1007-1014.

[Oon12] Y. Oono, A. Sounai et M. Hori. "Long-Term Cell Degradation Mechanism in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 210 (juill. 2012), p. 366-373.

[Par12] J. Park et K. Min. "A Quasi-Three-Dimensional Non-Isothermal Dynamic Model of a High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 216 (2012), p. 152-161.

[Per14] M.-C. Pera, D. Hissel, H. Gualous et C. Turpin. *Composants électrochimiques : Electrolyseur, pile à combustible, supercondensateur, accumulateur*. Lavoisier, 23 mai 2014.

[Qi06] Z. Qi et S. Buelte. "Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBI–H3PO4 Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1126-1132.

[Qin01] L. Qingfeng, H. A. Hjuler et N. J. Bjerrum. "Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes : Physiochemical Characterization and Fuel Cell Applications". en. In : *Journal of Applied Electrochemistry* 31.7 (juill. 2001), p. 773-779.

[Sam04] N. Sammes, R. Bove et K. Stahl. "Phosphoric Acid Fuel Cells : Fundamentals and Applications". In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8.5 (oct. 2004), p. 372-378.

[Sch06a] T. J. Schmidt. "Durability and Degradation in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells". In : *ECS Transactions* 1.8 (28 juin 2006), p. 19-31.

[Sch09] T. J. Schmidt. “High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights”. en. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. Büchi, M. Inaba et T. J. Schmidt. Springer New York, 2009, p. 199-221.

[Sch06b] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. “Durability and Reliability in High-Temperature Reformed Hydrogen PEFCs”. In : *ECS Transactions* 3.1 (20 oct. 2006), p. 861-869.

[Sch08a] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. “Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode”. In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers presented at the10th ULM ElectroChemical DaysW. Tillmetz, J. Lindenmayer10th Ulm ElectroChemical Days 176.2 (1er fév. 2008), p. 428-434.

[Sch08b] W. Schmittinger et A. Vahidi. “A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells”. In : *Journal of Power Sources* 180.1 (15 mai 2008), p. 1-14.

[Sco07] K. Scott, S. Pilditch et M. Mamlouk. “Modelling and Experimental Validation of a High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell”. en. In : *Journal of Applied Electrochemistry* 37.11 (sept. 2007), p. 1245-1259.

[Sha10] O. Shamardina, A. Chertovich, A. A. Kulikovsky et A. R. Khokhlov. “A Simple Model of a High Temperature PEM Fuel Cell”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. HE (Hydrogen Systems and Materials For Sustainability) 35.18 (sept. 2010), p. 9954-9962.

[Sha14] O. Shamardina, M. S. Kondratenko, A. V. Chertovich et A. A. Kulikovsky. “A Simple Transient Model for a High Temperature PEM Fuel Cell Impedance”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.5 (fév. 2014), p. 2224-2235.

[Soo12] R. Sood. “Electrolytes polymère nano-structurés à base de liquides ioniques pour les piles à combustible hautes températures”. fr. Thèse de doct. Université de Grenoble, déc. 2012.

[Sou10a] T. Sousa, M. Mamlouk et K. Scott. “A dynamic non-isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. VIII symposium of the Mexican Hydrogen Society 35.21 (nov. 2010), p. 12065-12080.

[Sou10b] T. Sousa, M. Mamlouk et K. Scott. “An isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes”. In : *Chemical Engineering Science* 65.8 (15 avr. 2010), p. 2513-2530.

[Sta07] I. Staffell. “Performance Review of Phosphoric Acid Fuel Cells”. In : *University of Birmingham, Birmingham, England* (2007), p. 9.

[Van14] J. Vang. “HTPEM Fuel Cell Impedance : Mechanistic Modelling and Experimental Characterisation”. English. Thèse de doct. Department of Energy Technology, Aalborg University, 2014.

[Vis07] B. Viswanathan et M. A. Scibioh. *Fuel Cells : Principles and Applications*. en. Taylor & Francis Group, 2007.

[Wai95] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell et M. Litt. “Acid-Doped Polybenzimidazoles : A New Polymer Electrolyte”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 142.7 (jan. 1995), p. L121-L123.

[Wan96] J. .-. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt et H. Yu. “A H2O2 Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte”. In : *Electrochimica Acta* 41.2 (fév. 1996), p. 193-197.

[Wik18] Wikipédia. *L’encyclopédie libre*. Wikimedia Foundation, 2018.

[Xia05] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple et B. C. Benicewicz. “High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process”. In : *Chemistry of Materials* 17.21 (oct. 2005), p. 5328-5333.

[Yu06] P. T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F. T. Wagner et H. A. Gasteiger. “The Impact of Carbon Stability on PEM Fuel Cell Startup and Shutdown Voltage Degradation”. en. In : *ECS Transactions* 3.1 (oct. 2006), p. 797-809.

[Yu08] S. Yu, L. Xiao et B. C. Benicewicz. “Durability Studies of PBI-Based High Temperature PEMFCs”. en. In : *Fuel Cells* 8.3-4 (juill. 2008), p. 165-174.

[Zei11] M. Zeidan. “Etude expérimentale et modélisation d’une micropile à combustible à respiration”. Theses. INP Toulouse, 2011.

[Zha07a] Y. Zhai, H. Zhang, G. Liu, J. Hu et B. Yi. “Degradation Study on MEA in H3PO4/PBI High-Temperature PEMFC Life Test”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.1 (1er jan. 2007), B72-B76.

[Zha07b] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing et Z.-G. Shao. “The stability of Pt/C catalyst in H3PO4/PBI PEMFC during high temperature life test”. In : *Journal of Power Sources* 164.1 (10 jan. 2007), p. 126-133.

[Zha07c] J. Zhang, Y. Tang, C. Song et J. Zhang. "Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C". In : *Journal of Power Sources*. ACS San Francisco 2006Fuel and Cell Symposium. American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA Sept 10-14 2006 172.1 (11 oct. 2007), p. 163-171.

[Zhu03] H. Zhu et R. Kee. "A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies". In : *Journal of Power Sources* 117 (2003), p. 61-74.

Chapitre 2

Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT

Sommaire du chapitre

2.1 Introduction du chapitre 60
2.2 Contexte expérimental 60
2.2.1 Moyens d'essai et technologies testées 60
2.2.1.1 Boitier de test monocellule (MC) et Empilement MultiCellule (EMC) 60
2.2.1.2 Banc dédié aux monocellules (Banc MC) 61
2.2.1.3 Banc dédié aux EMC (Banc EMC) 62
2.2.1.4 Technologies de PàC testées 64
2.2.2 Méthodes et outils de caractérisation de la PàCMEP-HT 65
2.2.2.1 Méthodes de caractérisation 65
2.2.2.2 Outils d'acquisition et de caractérisation 66
2.2.3 Aperçu des campagnes d'essai réalisées et de leur mise en œuvre 67
2.2.3.1 Détails concernant la mise en œuvre des démarrages et arrêts . . 68
2.2.3.2 Détails concernant la mise en œuvre du rodage 70
2.3 Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT 70
2.3.1 Influence des conditions opératoires sur les courbes de polarisation 70
2.3.1.1 Influence de la température 72
2.3.1.2 Influence du gaz oxydant 72
2.3.1.3 Influence de la surstœchiométrie de gaz 75
2.3.2 Observations concernant les spectres d'impédance 80
2.3.2.1 Observations générales concernant les spectres d'impédance en PàCMEP-HT 80
2.3.2.2 Influence du courant : séparation des arcs de cercle 82
2.3.2.3 Comparaison des AME 83
2.3.2.4 Influence de la température 85
2.3.2.5 Influence du gaz oxydant 86
2.3.2.6 Influence de la surstœchiométrie de gaz 88
2.3.3 Observations concernant la résistance totale de la cellule 89
2.3.3.1 Influence de la température 90
2.3.3.2 Influence du courant de PàC 90
2.3.3.3 Influence de la surstœchiométrie de gaz 92
2.3.3.4 Influence du gaz oxydant 93
2.3.4 Observations concernant le rodage 95

2.3.5 Observations concernant le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude 98
2.3.6 Observations concernant la voltammétrie cyclique 101
2.4 Conclusion du chapitre 104
Références bibliographiques du chapitre 106

2.1 Introduction du chapitre

Ce chapitre est dédié à la partie purement expérimentale de cette thèse.

Dans un premier temps, les moyens d'essai ainsi que les outils et les méthodes de caractérisation que nous avons utilisés seront présentés. Un aperçu des différents essais effectués sera également donné.

Ensuite, des résultats expérimentaux et exploratoires seront commentés. L'analyse présentée dans ce chapitre sera principalement basée sur l'observation et peu sur la modélisation. Notons que certains résultats mériteraient une analyse plus profonde que celle proposée ici, ce qui permettrait des interprétations plus fines. Cependant, cette thèse représente les premiers travaux concernant la PàCMEP-HT effectués au laboratoire LAPLACE. Nous signalons également que les thèses françaises se concentrent sur l'aspect matériaux et méthodes de fabrication des AME PàCMEP-HT. Aucune thèse française n'a encore abordé cette technologie d'un point de vue monocellule (MC) et EMC. Même à travers le monde, nous avons rencontré très peu de thèses publiées avec une thématique comparable et utilisant des AME commerciaux. Ce chapitre exploratoire et prospectif semble donc nécessaire afin d'avoir un premier aperçu de la technologie PàCMEP-HT en MC. Pour ce faire, les méthodes de caractérisation couramment utilisées en PàCMEP-BT seront expérimentées et la sensibilité de cette technologie à certaines conditions opératoires sera explorée.

L'objectif n'est donc pas d'expliquer finement les phénomènes observés, mais de les identifier et de donner des pistes permettant de les interpréter. Le chapitre 3 sera, quant à lui, dédié à la modélisation de certains résultats.

2.2 Contexte expérimental

Cette section présentera le contexte expérimental de ces travaux. Une première partie se concentrera sur les moyens d'essai, ensuite les méthodes et outils de caractérisation seront présentés et pour finir nous donnerons un aperçu des différentes campagnes d'essai effectuées et de leurs mises en œuvre.

2.2.1 Moyens d'essai et technologies testées

Les essais expérimentaux effectués durant ces travaux ont nécessité l'utilisation de deux bancs d'essai. L'un étant dédié aux tests de monocellules (Banc MC) et l'autre aux tests d'EMC (Banc EMC) PàCMEP-HT. Ces deux bancs d'essai étaient, à l'origine, dédiés à la technologie PàCMEP-BT. Des modifications ont donc été effectuées afin de tester des PàCMEP-HT. Les essais en MC ont été effectués à l'aide d'un boitier commercial de chez BASF Fuel Cell présenté ci-après.

2.2.1.1 Boitier de test monocellule (MC) et Empilement MultiCellule (EMC)

La figure A.1 en annexe A.1 montre une vue éclatée du boitier BASF Fuel Cell permettant le test d'AME d'une surface électro-active de catalyseur (SEA) de 50 cm^2 maximum. C'est ce boitier, en un seul exemplaire, qui a été utilisé pour tous les tests MC présentés dans ce manuscrit. Le refroidissement est assuré par convection forcée externe à l'aide de deux ventilateurs positionnés de part et d'autre du boitier (voir figure 2.1). Le maintien en température est assuré

par les éléments chauffants (résistances électriques de 160 W chacune) placés sur la face externe des plaques terminales (voir vue éclatée sur la figure A.1). Nous signalons que dans les plages de densité de courant explorées durant ces travaux (0 à 1,1 $A.cm^{-2}$), les ventilateurs ont été inutiles.

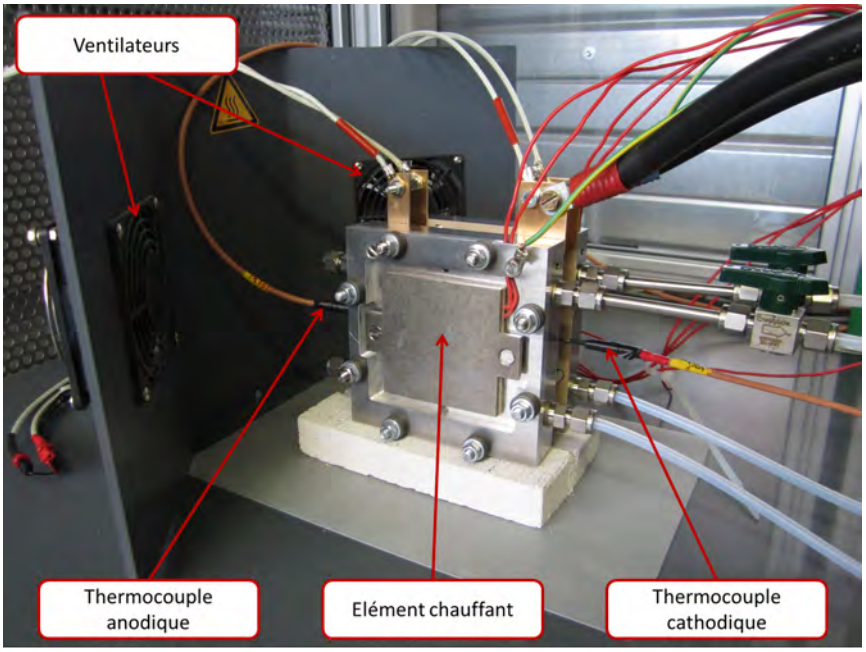


FIGURE 2.1 – Photographie du boitier BASF Fuel Cell permettant le test de monocellules PàCMEP-HT avec mise en évidence de certains éléments.

Un Empilement MultiCellule (EMC) de 5 cellules, conçus par Safran Power Unit, a également été testé en vieillissement à 0,2 $A.cm^{-2}$. Le système de gestion thermique était identique à celui utilisé pour les MC (éléments chauffants dans les plaques terminales et ventilateurs). Cependant, nous signalons que la température était significativement moins stable que dans le cas d'une MC, comme c'est illustré au chapitre 4 à la section 4.4.1.1 traitant des essais de vieillissement d'un EMC PàCMEP-HT (voir figure D.6). Nous soulignons également que les plaques d'écoulement sont métalliques et non en graphite, comme dans le cas du boitier MC. Un traitement anticorrosion (composition et réalisation confidentielles) des plaques d'écoulement a été effectué dans le cadre des essais de vieillissement.

Notons qu'en ce qui concerne les EMC, les plaques d'écoulement des gaz sont appelées plaques bipolaires car elles présentent deux faces, l'une pour l'H_2 et l'autre pour le comburant (air ou O_2), permettant d'alimenter en gaz deux cellules côte à côte sans que les gaz ne se rencontrent. Il existe tout de même des plaques d'écoulement terminales qui jouent un rôle similaire aux plaques d'écoulement de MC. On notera également que, par extension, les plaques d'écoulement en MC sont parfois appelées plaques « monopolaires ».

2.2.1.2 Banc dédié aux monocellules (Banc MC)

Le Banc MC est présenté sur la figure 2.2. Avant modifications, le banc était globalement manuel avec réglage de la pression d'entrée par des détendeurs manuels associés à des vannes micrométriques manuelles en sortie permettant de régler les débits de gaz. Le courant de la PàC était imposé par la charge pilotable en courant (modèle Höcherl & Hackl PL506) à l'aide d'une consigne manuelle. Certains essais ont été effectués dans cette configuration durant lesquels les courbes de polarisation (cf. section 2.2.2.1) ont été tracées « à la main ».

La modification principale a été de supprimer tous les capteurs et vannes de régulation en

sortie de PàC à cause de la présence potentielle de traces d'acide phosphorique (cf. partie 1.4.2.1 concernant les fuites d'acide phosphorique). Des pots d'eau ont été installés dans lesquels les gaz de sortie « bullent » afin de les refroidir et de les « laver » de l'acide phosphorique potentiellement présent.

Les débitmètres ont été remplacés par des régulateurs de débit (cf. tableau B.1) et les vannes micrométriques ont été supprimées. Pour finir, les débits de gaz ont été asservis au courant grâce à un automate programmable qui commande les régulateurs de débit.

La partie supervision (en bleu sur la figure 2.2) est restée inchangée et permet l'acquisition de différentes grandeurs comme les pressions d'entrée PàC, les débits de gaz, les températures anodique et cathodique ainsi que le courant et la tension de la PàC.

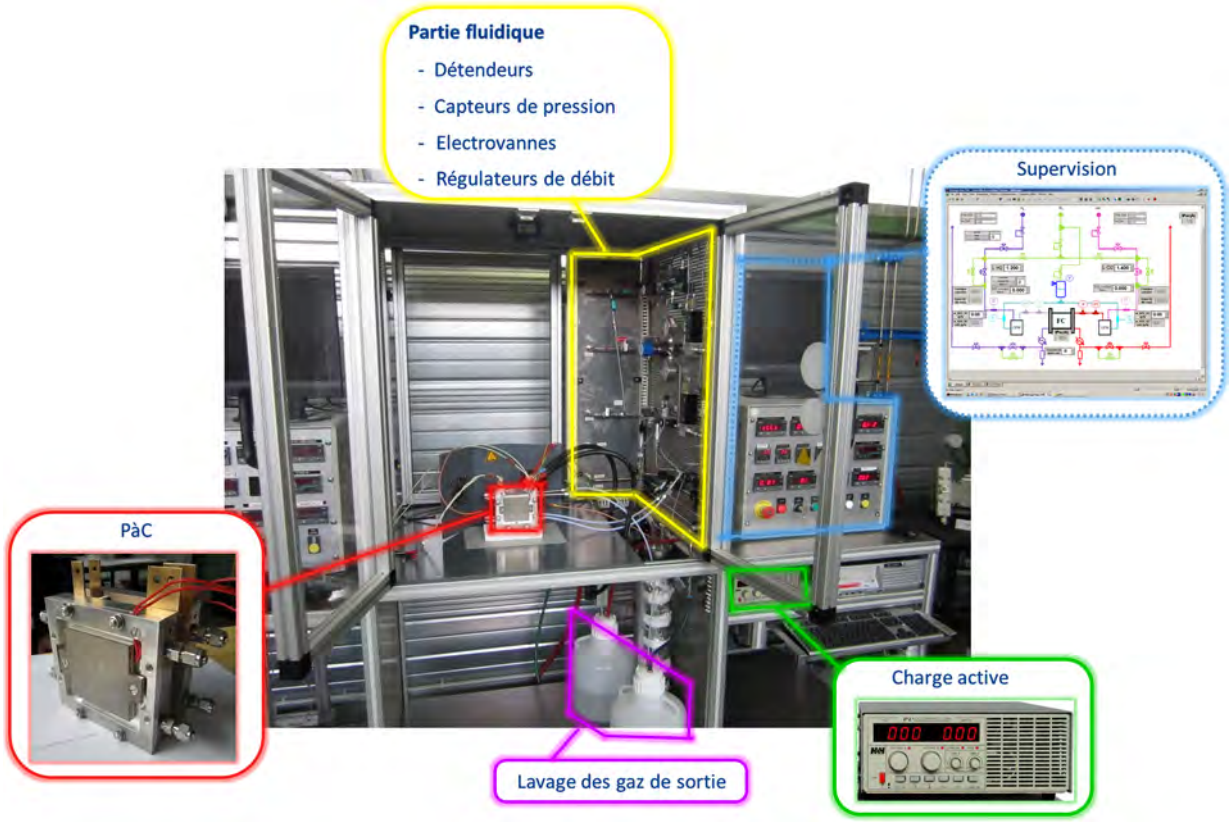


FIGURE 2.2 – Photographie du Banc MC dédié aux tests de monocellules PàCMEP-HT avec mise en évidence de certains composants.

Le tableau 2.1 récapitule les principales caractéristiques de ce banc d'essai et le tableau B.1 en annexe B.1 présente les appareils de mesure associés.

2.2.1.3 Banc dédié aux EMC (Banc EMC)

Le Banc EMC est proche du Banc MC en terme de conception. Il a également été modifié afin qu'il puisse tester des EMC PàCMEP-HT de 5 cellules maximum. Le banc était initialement conçu pour le test d'EMC PàCMEP-BT de 3 cellules. Les modifications effectuées sont similaires à celles réalisées sur le banc Banc MC. On notera cependant quelques spécificités :

– le bullage des gaz dans les pots d'eau en sortie a été remplacé par un système de refroidissement des gaz (passage par un échangeur de chaleur refroidi à l'eau) associé à un purgeur afin d'évacuer les condensats produits. Le but est de refroidir les gaz avant de les évacuer à l'air libre. La solution de lavage par les pots d'eau a été abandonnée à cause des débits plus importants utilisés en EMC ;

Tableau 2.1 – Principales caractéristiques du Banc MC.

Grandeur	Valeur
Courant maximal de la PàC	50 A
Température maximale de la PàC	~250 °C
Débit d'H_2 maximal	0,7 NL.min^{-1}
Débit d'air maximal	2 NL.min^{-1}
Pression entrée PàC	~P_{atm} aux pertes de charges près (pression non régulée et sortie de la PàC à l'atmosphère[a])

a. Voir la remarque page 63 concernant la pression lors des essais pour plus de détails sur la pression au sein de la PàC.

– l'acquisition des grandeurs mesurées est effectuée à l'aide d'un appareil de mesure externe (Sefram [1]) et non par la supervision initialement présente (similaire à celle du Banc MC en bleu sur la figure 2.2) car cette dernière était prévue seulement pour un EMC de 3 cellules.

Le tableau 2.2 récapitule les principales caractéristiques de ce banc d'essai et le tableau 2.2 en annexe B.1 présente les appareils de mesure associés.

Tableau 2.2 – Principales caractéristiques du Banc EMC.

Grandeur	Valeur
Courant maximal de la PàC	50 A
Température maximale de la PàC	~250 °C
Débit d'H_2 maximal	2 NL.min^{-1}
Débit d'air maximal	10 NL.min^{-1}
Pression entrée PàC	~P_{atm} aux pertes de charges près (pression non régulée et sortie de la PàC à l'atmosphère[a])

Remarque concernant la pression lors des essais : nous signalons que la pression n'est pas régulée sur les bancs d'essai qui ont été utilisés durant ces travaux. Sachant que l'échappement des PàC est à l'air libre, la pression de sortie des PàC est égale à la pression atmosphérique, aux pertes de charge dans les tuyaux d'évacuation prés (10–20 mbara). Ceci implique que la pression d'entrée de la PàC dépend directement de la pression atmosphérique, des pertes de charge en son sein et des pertes de charge dans le circuit d'échappement (50–90 mbara au total). Étant donné la température d'utilisation de la PàC, nous supposons en première approximation que les pertes de charge au sein de la PàC sont négligeables grâce à l'état vapeur de l'eau. Or, les pertes de charge dans le circuit d'échappement ne sont pas constantes s'il y a condensation et accumulation d'eau dans un point bas du circuit. C'est pourquoi, durant la suite de ce document, la mention P^*_{atm} sera indiquée (et non pas P_{atm}) lorsque l'on précisera la valeur des pressions au sein de la PàC durant un essai. Le symbole « $*$ » nous rappelant ainsi que les pressions d'entrée et de sortie d'une PàC ne sont pas rigoureusement constantes et égales à la pression atmosphérique lors d'un essai.

1. Voir la section 2.2.2.2 pour plus de détails concernant cet appareil.

2.2.1.4 Technologies de PàC testées

En ce qui concerne les essais de MC, trois différents modèles d'AME PàCMEP-HT commerciaux ont été testés :

- AME fabriqué par Advent Technologies [2] et utilisant un électrolyte en PBI/H_3PO_4, désigné par « AME Advent^{PBI} » ;
- AME fabriqué par Danish Power Systems (DPS) et utilisant un électrolyte en PBI/H_3PO_4, désigné par « AME DPS^{PBI} » ;
- AME fabriqué par Advent Technologies et utilisant un électrolyte en TPS/H_3PO_4, désigné par « AME Advent^{TPS} ».

Le tableau 2.3 donne certaines caractéristiques de ces AME.

Tableau 2.3 – Quelques caractéristiques des AME testées.

Type d'AME / Caractéristique	Advent^{PBI}	DPS^{PBI}	Advent^{TPS}
Fabricant	Advent Technologies	Danish Power Systems (DPS)	Advent Technologies
Electrolyte	PBI PPA/H_3PO_4	PBI imbibé/H_3PO_4	TPS/H_3PO_4
Température [°C] (min/nom/max)	120 / 160 / 180	120 / 160 / 180	140 / 180 / 190
Stœchiométrie nominale (H_2/air – H_2/O_2)	1.2/2 – 1.2/9.5	1.5/2.5 – __	1.2/2 – 1.2/9.5
Tension minimum [V]	0.3	0.3	0.3
Taux d'humidité H_2 max	__	15%	__
ΔP_{max} entre anode et cathode [bara]	0.5	__	2
Compression* (min/nom/max)	15% / __ / 20%	__ / 11% / __	15% / __ / 20%
Matériau de GDL	Fibres de carbone tissées	Papier de fibres de carbone	Fibres de carbone tissées
Catalyseur	Alliages à base de Pt	Pt	Alliages à base de Pt
Surface active [cm²]	45,2	44,8	45

Légende :
* : compression donnée en pourcentage de l'épaisseur initiale de la MEA
__ : information non indiquée par le fabricant
nom : nominal

Il est important de souligner que les AME Advent^{PBI} et Advent^{TPS} proviennent du même fabricant. De plus, seul l'AME Advent^{TPS}, qui possède des électrodes en fibres de carbone tissées (*carbon cloth* en anglais), utilise un autre polymère que le PBI/H_3PO_4 [3] (le TPS) et possède une température nominale de 180 °C. Le TPS est un polymère à base de Pyridine [4] développé par Advent Technologies et donc très peu documenté comparé au PBI. On notera également que seule l'AME DPS^{PBI} possède un catalyseur en Pt pur.

L'EMC de 5 cellules, conçu par Safran Power Unit, a utilisé 5 AME Advent^{PBI} appartenant au lot de fabrication n°1.

2. Advent Technologies est le « successeur » de BASF Fuel Cell concernant les AME CeltecP, voir annexe A.5.4.3 pour des précisions concernant le lien entre BASF Fuel Cell et Advent Technologies.
3. Voir la section 1.2.4 au chapitre 1 pour plus de détails concernant le PBI/H_3PO_4.
4. La pyridine ou azine, de formule brute C_5H_5N, est un composé hétérocyclique simple et fondamental qui se rapproche de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote [Wik18].

2.2.2 Méthodes et outils de caractérisation de la PàCMEP-HT

2.2.2.1 Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisation utilisées au LAPLACE sont présentées en détail dans la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 40-46], nous n'en donnerons ici qu'une description sommaire. L'interprétation de ces caractérisations sera traitée dans la suite de ce chapitre et dans les chapitres suivants.

Durant ces travaux, nous avons utilisé principalement quatre méthodes de caractérisation :

- **la courbe de polarisation :** cette caractérisation a pour but d'obtenir la tension en fonction du courant de la PàC pour différentes valeurs du courant. Durant ces travaux, la courbe de polarisation a été obtenue par deux types d'excitation en courant de la PàC : escalier de courant ou rampe de courant. La courbe de polarisation obtenue est dite « quasi-statique » car on considère que la vitesse de variation du courant est suffisamment lente afin d'inhiber les phénomènes dynamiques. Cependant, comme il est difficile, voire impossible, en pratique de les inhiber totalement, nous préférerons utiliser le terme « quasi-statique » au terme « statique ». Un bon exemple est le phénomène d'hystérésis observé lorsque l'on effectue un aller-retour en courant (du courant maximum au courant minimum puis retour au courant maximum [5]). De plus, il est impossible de maintenir les conditions opératoires parfaitement constantes (ex. quantité d'eau dans la CA), ce qui peut solliciter des phénomènes dynamiques. La surstœchiométrie est maintenue constante lors de la variation du courant grâce à un asservissement des débits de gaz au courant. À cause de l'imprécision des régulateurs de débit à faible débit, les débits sont maintenus constants en dessous de $0{,}05\,\mathrm{A.cm^{-2}}$, ce qui implique que la surstœchiométrie augmente lorsque la densité de courant est en dessous de $0{,}05\,\mathrm{A.cm^{-2}}$. Notons également que la tension est mesurée au bout d'une minute sur chaque palier de courant ;
- **le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude :** le but de cette caractérisation est d'obtenir la tension en fonction du courant de la PàC à l'aide d'une excitation sinusoïdale en courant. Le choix de la fréquence du sinus de courant imposé (*i.e.* « fréquence de balayage ») permet de solliciter différents phénomènes dynamiques selon leurs constantes de temps. Bien que cette caractérisation permette également d'obtenir une courbe de polarisation, elle sera considérée à part car elle est très peu utilisée dans la littérature PàC. Il est donc important de la traiter séparément afin d'en faire ressortir les spécificités en termes de mise en œuvre et d'exploitation ;
- **la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) :** bien connue dans la littérature PàC, cette caractérisation permet d'obtenir la réponse de la PàC à une sollicitation sinusoïdale en courant autour d'un point de fonctionnement. Contrairement au balayage, l'amplitude du sinus est suffisamment faible pour que l'on considère qu'il a un impact négligeable sur le régime permanent de la PàC (durant ces travaux nous avons utilisé une excitation sinusoïdale de 2 A crête à crête quel que soit le courant). Plusieurs fréquences de sinus sont imposées (allant du kHz au mHz), ce qui permet de solliciter différents phénomènes dynamiques. Pour chaque fréquence, le déphasage entre la tension et le courant est mesuré ainsi que l'amplitude de ces deux grandeurs, ce qui permet de calculer la fonction de transfert représentative du comportement de la PàC face à la sollicitation. Cette fonction de transfert est généralement représentée selon le diagramme de Nyquist ou de Bode. La sollicitation sinusoïdale peut être superposée au courant de la PàC durant son fonctionnement. Durant une courbe de polarisation, nous pouvons ainsi effectuer une SIE sur chaque palier de courant [6] et ainsi obtenir la fonction de transfert de la PàC à différents courants

5. Voir B.1 en annexe B.1 pour une illustration du profil de courant type permettant d'obtenir une courbe de polarisation aller-retour.

6. Voir figure B.2 en annexe B.1 pour une illustration du profil de courant utilisé pour cette technique de SIE

de fonctionnement.

Durant ces travaux, nous avons effectué des spectroscopies d'impédance entrelacées, technique co-brevetée par le LAPLACE et la société Hélion Hydrogen Power (Brevet FR2942544 (A1) 2010-08-27). Cette technique consiste à solliciter la PàC plusieurs fois aux mêmes fréquences mais à des instants différents (après avoir exploré toute la plage de fréquence souhaitée, on peut, par exemple, refaire une exploration partielle de la plage de fréquence [7]). Ceci permet de vérifier que la PàC est restée stable durant toute la caractérisation.

Durant ces travaux, nous avons également pratiqué la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Ciblée (SIEC) qui permet, par exemple, de mesurer rapidement la résistance haute fréquence (R_{HF}) de la cellule (valeur de la partie réelle du spectre d'impédance pour laquelle la partie imaginaire est nulle [8]) qui correspond à la résistance ohmique de la cellule. Une SIEC n'est rien d'autre qu'une SIE avec une plage de fréquence restreinte (par exemple de 20 kHz à 2 kHz), « ciblée » autour du point que l'on souhaite mesurer. Des SIEC peuvent même être effectuées tout le long d'un balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude, ce qui permet d'obtenir l'évolution de la résistance haute fréquence durant le balayage [9] ;

– **la voltammétrie cyclique :** parmi les différentes caractérisations présentées ici, la voltammétrie cyclique est la seule qui ne peut être effectuée en fonctionnement. En effet, il est nécessaire qu'une électrode soit alimentée en H_2 (électrode de référence) et l'autre en N_2 (électrode de travail). On impose ensuite à la PàC une tension de forme triangulaire [10]. La vitesse de balayage en tension est généralement de l'ordre du $mV.s^{-1}$ à la centaine de $mV.s^{-1}$. L'exploitation des voltammogrammes obtenus permet d'estimer la SEA de la cathode ainsi que le courant de perméation [11] d'H_2.

2.2.2.2 Outils d'acquisition et de caractérisation

Les principaux appareils d'acquisition et de caractérisation qui ont été utilisés durant ces travaux seront introduits dans cette partie ainsi que le logiciel de supervision/acquisition du Banc MC (logiciel Horus) :

– **Diagnostack :** le Diagnostack a été développé par la société Hélion Hydrogen Power en collaboration avec le LAPLACE. Cet appareil permet de faire l'acquisition de la tension et du courant de la PàC et également de commander une charge pilotable en courant à l'aide d'une consigne. Une fois programmé, le séquenceur du Diagnostack permet d'imposer automatiquement un grand nombre de sollicitations comme par exemple le tracé d'une courbe de polarisation et un balayage, SIE etc. L'appareil possède également une fonction d'analyseur de spectres. Lors du tracé d'une SIE, le Diagnostack impose automatiquement un courant sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude (qui est superposé au courant de fonctionnement de la PàC) et calcule l'impédance complexe de la PàC qui est représentée sur un diagramme de Nyquist.

Durant ces travaux en MC, le courant de la PàC a été mesuré par l'intermédiaire d'une pince ampèremétrique TCP303 TEKTRONIX associée à une sonde TCPA300 TEKTRONIX. En EMC, le courant est mesuré par un capteur fermé à effet Hall (CSNS300M Honeywell). La

le long d'une courbe de polarisation.

7. Voir figure B.3 en annexe B.1 pour une illustration de la technique des spectroscopies d'impédance entrelacées.
8. Voir section 2.3.3 traitant des observations faites sur cette résistance pour plus de détails.
9. Voir figure B.4 en annexe B.1 pour une illustration du profil de courant utilisé pour cette technique de SIEC le long d'un balayage.
10. Voir figure B.5 en annexe B.1 pour une illustration du profil de tension triangulaire.
11. Courant de *cross-over* en anglais : passage de gaz entre deux compartiments de la cellule (anodique ou cathodique) à travers l'électrolyte. Il est appelé « courant » car, dans le cas des gaz actifs, un débit de gaz peut être considéré comme l'image d'un courant grâce à la relation liant le courant d'une PàC au débit de gaz (cf. (1.5) page 32 dans le cas de l'H_2) [Lar03].

tension de la PàC est mesurée au niveau des plaques collectrices de courant en MC et au niveau des plaques bipolaires en EMC ;

– **Autolab :** l'Autolab PGSTAT302N 2 A de chez Metrohm est un potentiostat et galvanostat. Il permet donc d'imposer à la fois la tension et le courant selon l'application visée. Par exemple, il permet d'effectuer des SIE et des voltammétries cycliques ou linéaires (rampe de tension).

  En MC, lors du tracé de voltammétrie cyclique, la tension est imposée au niveau des plaques collectrices de courant dans un angle opposé à celui où le courant et la tension sont mesurés. Le but étant de séparer le plus possible la zone où le potentiel est mesuré de la zone où il est imposé afin que la mesure ne soit pas faussée.

  Nous signalons que cet appareil est limité à un courant de 2,5 A, ce qui engendre parfois une saturation du voltammogramme à des vitesses de balayage élevées [12] (supérieures à $40\,\mathrm{mV.s^{-1}}$). L'incertitude de mesure en tension et en courant est de $\pm 0{,}2\,\%$ soit au maximum de 1,6 mV pour la plage de tension utilisée durant ces travaux en voltammétrie cyclique (0,04 V..0,8 V) et de 5 mA pour la plage de courant utilisée durant ces travaux (−2,5 A..2,5 A) ;

– **Sefram :** le Sefram est un enregistreur permettant de faire l'acquisition d'un certain nombre de grandeurs analogiques simultanément. Il peut également effectuer des calculs sur les différentes voies mesurées et permettre une gestion de l'arrêt de sécurité du banc d'essai en commandant un relais en fonction de la valeur d'une ou de plusieurs grandeurs mesurées. Cet appareil possède une incertitude de mesure de $\pm 0{,}2\,\%$;

– **Horus :** Horus est un logiciel de supervision/acquisition développé spécialement pour les bancs d'essai MC et EMC.

  Ce logiciel permet l'enregistrement, sur le disque dur d'un ordinateur, de différentes grandeurs mesurées. Les différentes mesures sont effectuées par des afficheurs WEST dont les incertitudes de mesure sont données dans le tableau B.1. La communication entre le PC et les afficheurs WEST se fait à l'aide d'un multiplexeur et d'un port RS232.

2.2.3 Aperçu des campagnes d'essai réalisées et de leur mise en œuvre

Un total de 12 AME et de 1 EMC ont été testés durant ces travaux. Le tableau 2.4 donne un aperçu des tests effectués et le numéro de lot de fabrication [13] pour chacun des AME.

Les campagnes d'essai réalisées se divisent en trois catégories présentées ci-dessous :

– **étude de sensibilité aux conditions opératoires :** le but de cette campagne est d'étudier l'impact de la température de fonctionnement et des surstœchiométries de gaz sur les performances d'un AME testé en MC. Cette campagne a été effectuée sur les trois modèles d'AME présentés dans le tableau 2.3 de la section 2.2.1.4. Il s'agit des AME Advent^{PBI} n°8, AME DPS^{PBI} n°1 et AME Advent^{TPS} n°1. Nous avons exploré trois niveaux de température, trois niveaux de surstœchiométrie d'H_2 et trois niveaux de surstœchiométrie d'O_2 ; ce qui fait un total de 27 combinaisons testées. Pour chaque combinaison, une courbe de polarisation de 21 paliers de courant a été obtenue (le courant maximum était variable afin que la tension de cellule soit supérieure à 0,3 V) avec des SIE sur 11 de ces paliers (pas de SIE en dessous de $0{,}03\,\mathrm{A.cm^{-2}}$). Chaque AME a ainsi subi de manière identique :

  1. Une période de rodage (différente selon la technologie : voir 2.3.4),

12. Voir figure 2.26 à la section 2.3.6 où l'on voit apparaître la saturation pour un courant négatif (numéro ③ sur la figure)

13. Les AME issus d'un même lot de fabrication ont été produits, fabriqués et conditionnés dans des circonstances pratiquement identiques. La traitement par lot (*batch* en anglais) est une procédé industriel normalisé [Wik18].

2. Une phase de caractérisation initiale comportant l'obtention d'une courbe de polarisation aller-retour [14] en H_2/O_2 [15] et en H_2/air et une voltammetrie cyclique,
3. L'étude de sensibilité proprement dite, à raison de 3 à 4 combinaisons testées par jour séparées par une courbe de polarisation de référence. La courbe de polarisation de référence est obtenue par rampe de courant et toujours dans les mêmes conditions opératoires (différentes selon l'AME [16]) afin de suivre l'évolution des performances de l'AME au cours de la campagne. Elle est effectuée également en début et en fin de journée d'essai (AME laissé en condition nominale la nuit),
4. Une phase de caractérisation finale identique à la phase de caractérisation initiale ;

La durée totale d'une campagne est d'environ 15 jours selon le nombre de combinaisons effectuées par jour, ce qui varie selon les conditions testées. Des combinaisons de conditions opératoires complémentaires ont été effectuées en fin de campagne sur les AME Advent^{PBI} et AME DPS^{PBI} testés. Notons que cette campagne est dégradante pour les AME (voir section 3.5 du chapitre 3) et que la campagne de l'AME Advent^{TPS} n°1 a été interrompue à cause d'une trop forte dégradation de la cellule ;

– **campagne d'endurance :** cette campagne a pour objectif d'étudier le vieillissement à courant constant des AME Advent^{PBI} en MC. Cette campagne a été effectuée sur 7 AME Advent^{PBI} issus du même lot (lot n°1) et un AME Advent^{PBI} issu d'un autre lot (lot n°2) : AME Advent^{PBI} n°10 issu du lot n°2. Chaque AME a été éprouvé à un courant différent : 1 A.cm^{-2} (AME Advent^{PBI} n°1), 0,6 A.cm^{-2} (AME Advent^{PBI} n°2), 0,4 A.cm^{-2} (AME Advent^{PBI} n°3), 0,2 A.cm^{-2} (AME Advent^{PBI} n°4 et 5), 0,1 A.cm^{-2} (AME Advent^{PBI} n°6) et 0 A.cm^{-2} (AME Advent^{PBI} n°10). Chaque AME a ainsi subi :
  1. Une période de rodage d'environ 110 h,
  2. Une phase de caractérisation initiale comportant l'obtention d'une courbe de polarisation, d'une voltammetrie cyclique et d'une série de balayages en courant de forte amplitude à différentes fréquences (entre 10 et 0,001 Hz),
  3. Des phases d'endurance à courant constant (de 68 à 90 h environ) entrecoupées de phases de caractérisation comportant l'obtention d'une courbe de polarisation, d'une voltammétrie cyclique et d'un balayage en courant de forte amplitude à 1 mHz,
  4. Une phase de caractérisation finale, identique à la phase initiale est effectuée lorsque la cellule a cumulé environ 500 h lors des phases d'endurance ;

  La durée totale d'une campagne est d'environ 1 mois. Ces campagnes seront étudiées en détail dans le chapitre 4 concernant l'étude du vieillissement ;
– **campagnes diverses :** Certains AME ont été utilisés pour la validation de protocoles de caractérisation ou le test de bancs d'essai. C'est le cas des AME Advent^{PBI} n°8 et 9 et de l'AME DPS^{PBI} n°2 dont les phases de rodage sont analysées à la section 2.3.4.

Deux stagiaires du LAPLACE ont participé à la réalisation de certaines de ces campagnes d'essai : Pedro Rabelo Rodriguez concernant les études de sensibilités et Wojciech Rosiński concernant les campagnes d'endurance à courant constant.

2.2.3.1 Détails concernant la mise en œuvre des démarrages et arrêts

La procédure de démarrage utilisée durant ces travaux pour les MC et les EMC est la suivante :

14. Un aller-retour en courant signifie que le courant a varié du courant maximum au courant minimum puis de nouveau vers le courant maximum. Pour plus de détails, voir le paragraphe concernant la courbe de polarisation à la section 2.2.2.1.
15. Signifie que l'anode est alimentée en H_2 et la cathode en O_2. Cette notation sera également utilisée pour les débits et les pressions comme par exemple : 1/2 bar pour une pression de 1 bar côté anode et de 2 bar côté cathode.
16. Voir tableau 2.3 donnant les conditions nominales pour chaque AME.

Tableau 2.4 – Désignation des AME testés.

Nom du composant	Lot	Essais subi
AME Advent^{PBI} n°1	lot n°1	Campagne d'endurance à 1 A.cm^{-2}
AME Advent^{PBI} n°2	lot n°1	Campagne d'endurance à 0,6 A.cm^{-2}
AME Advent^{PBI} n°3	lot n°1	Campagne d'endurance à 0,4 A.cm^{-2}
AME Advent^{PBI} n°4	lot n°1	Campagne d'endurance à 0,2 A.cm^{-2}
AME Advent^{PBI} n°5	lot n°1	Campagne d'endurance à 0,2 A.cm^{-2}*
AME Advent^{PBI} n°6	lot n°1	Campagne d'endurance à 0,1 A.cm^{-2}
AME Advent^{PBI} n°7	lot n°1	Rodage uniquement
AME Advent^{PBI} n°8	lot n°2	Etude de sensibilité aux conditions opératoires
AME Advent^{PBI} n°9	lot n°2	Rodage uniquement
AME Advent^{PBI} n°10	lot n°2	Campagne d'endurance à 0 A.cm^{-2}
AME DPS^{PBI} n°1	lot n°1	Etude de sensibilité aux conditions opératoires
AME DPS^{PBI} n°2	lot n°1	Rodage uniquement
AME Advent^{TPS} n°1	lot n°1	Etude de sensibilité aux conditions opératoires (incomplète)

* : essai d'endurance à 0,2 A.cm^{-2} avec des caractérisations tronquées permettant de limiter le potentiel en dessous de 0,7 V (voir chapitre 4 concernant l'étude du vieillissement pour plus de détails).

1. Inertage en azote des deux compartiments anodique et cathodique (débits de 0,021/0,077 NL.min^{-1} en MC et de 0,096/0,371 NL.min^{-1} en EMC) [17] ;
2. Chauffe jusqu'à la température souhaitée (environ 1 h pour 160 °C) ;
3. Application des débits de gaz actifs correspondant à 0,2 A.cm^{-2} (0,076/0,303 NL.min^{-1} en MC et de 0,378/1,513 NL.min^{-1} en EMC) ;
4. Une fois la tension à vide supérieure à 0,9 V, augmentation du courant via une rampe de 0,1 A.s^{-1} (soit environ 90 s de 0 à 0,2 A.cm^{-2}).

La procédure d'arrêt pour les MC et les EMC est la suivante :

1. Diminution du courant via une rampe de $-0{,}1$ A.s^{-1} ;
2. Inertage en azote des deux compartiments anodique et cathodique (débits de 0,5/0,5 NL.min^{-1} en MC et en EMC) ;
3. Arrêt de la chauffe avec ventilateurs éteints (refroidissement par convection naturelle) ;
4. Une fois la température de 125 °C atteinte, une résistance de « décharge » de 1 Ω est connectée aux bornes de la PàC afin de minimiser la tension (on minimise ainsi les dégradations liées aux forts potentiels comme la corrosion du carbone des électrodes, cf. section 1.4.2.2) ;
5. Une fois la température de 100 °C atteinte, les ventilateurs sont alimentés (refroidissement par convection forcée) et les débits d'azote sont diminués : 0,021/0,077 NL.min^{-1} en MC et de 0,096/0,371 NL.min^{-1} en EMC ;
6. Une fois la température inférieure à 40 °C, une surpression d'environ 200 mbarg d'azote est appliquée dans les deux compartiments, après quoi la PàC est isolée fluidiquement (fermeture des vannes d'entrée et de sortie de la PàC).

17. Les valeurs des débits anodique et cathodique sont différentes car elles correspondent aux valeurs minimales permettant de garantir la précision des régulateurs de débit.

Nous précisons que, lors de la phase d'arrêt, nous cherchons le plus possible à évacuer l'eau de la PàC avant qu'elle ne soit liquide (température de 100 °C atteinte) afin de limiter les pertes d'acide phosphorique (voir section 1.4.2.1). C'est pourquoi un refroidissement par convection naturelle et des débits d'azote plus élevés sont appliqués au-dessus de 100 °C afin de laisser le temps à la vapeur d'eau de s'évacuer.

Nous soulignons qu'après l'arrêt, la PàC est conditionnée pour un stockage longue durée car elle a été inertée à l'azote et une résistance de décharge est connectée à ses bornes.

2.2.3.2 Détails concernant la mise en œuvre du rodage

Durant ces travaux, une phase de rodage a été effectuée dès le premier démarrage. Pour ce faire, la PàC a été démarrée selon la procédure présentée précédemment, à ceci près que la rampe de courant utilisée pour l'augmentation du courant est plus faible ($\sim$0,02 A.s^{-1} soit environ 500 s de 0 à 0,2 A.cm^{-2}). Ensuite, les conditions opératoires (température, densité de courant) ont été maintenues constantes durant un certain nombre d'heures (généralement supérieur à 50 h). Les AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI} ont été rodés à 160 °C contre 180 °C pour les AME Advent^{TPS}. L'EMC a été rodé de manière similaire aux AME Advent^{PBI}.

2.3 Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT

Au travers de cette section, nous présentons une étude exploratoire expérimentale du comportement d'une PàCMEP-HT vis-à-vis de certaines conditions opératoires. Le comportement de cette technologie vis-à-vis de caractérisations communément utilisées en PàCMEP-BT sera également abordé.

2.3.1 Influence des conditions opératoires sur les courbes de polarisation

Les résultats présentés dans cette section sont issus d'études de sensibilité aux conditions opératoires[18] *menées sur les trois modèles d'AME étudiés durant ces travaux*[19] (AME Advent^{PBI} n°8, AME DPS^{PBI} n°1 *et* AME Advent^{TPS} n°1). *Lors des comparaisons entre AME et entre conditions opératoires, il est impératif de garder à l'esprit que cette campagne a été dégradante pour les AME (voir section 3.5 du chapitre 3). Une certaine prudence sera donc observée vis-à-vis des conclusions. Notons également que chaque campagne a été menée de la même façon, donc chaque AME a vu les mêmes conditions opératoires dans un ordre chronologique identique.*

Cette section se concentrera sur la courbe de polarisation en MC PàCMEP-HT. Nous aborderons les impacts du gaz oxydant, de la température et des surstœchiométries de gaz et ce, pour chaque technologie de PàC utilisée.

La figure 2.3 montre des courbes de polarisation obtenues en H_2/air à 160 °C et $\lambda = 1{,}2/2$ pour les trois modèles d'AME. À cette température, les AME Advent^{PBI} et Advent^{TPS} montrent des performances identiques à 0,2 A.cm^{-2} (0,675 V) alors que l'AME DPS^{PBI} est 6,7 % moins performante (0,630 V à 0,2 A.cm^{-2}). En revanche, à 0,8 A.cm^{-2} l'AME Advent^{PBI} montre des performances plus élevées (0,506 V soit 51 % plus performante) que les AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS} qui montrent, quant à elles, des performances quasi-identiques (0,336 V).

Les figures B.6 et B.7 en Annexe B.2.1 montrent les mêmes courbes de polarisation pour les trois modèles d'AME à 180 °C et 140 °C respectivement. Le tableau 2.5 récapitule les valeurs de tension et de densité de puissance observées à deux densités de courant : 0,2 et 0,7 A.cm^{-2}. Nous remarquons que l'AME Advent^{TPS} semble la moins intéressante en terme de performances à 140 °C au-delà de 0,3 A.cm^{-2}. En revanche, à 180 °C l'AME Advent^{TPS} devient plus intéressante

18. Voir 2.2.3 pour une description de l'étude de sensibilité.
19. Voir 2.2.1.4 pour une présentation des différents modèles d'AME testés.

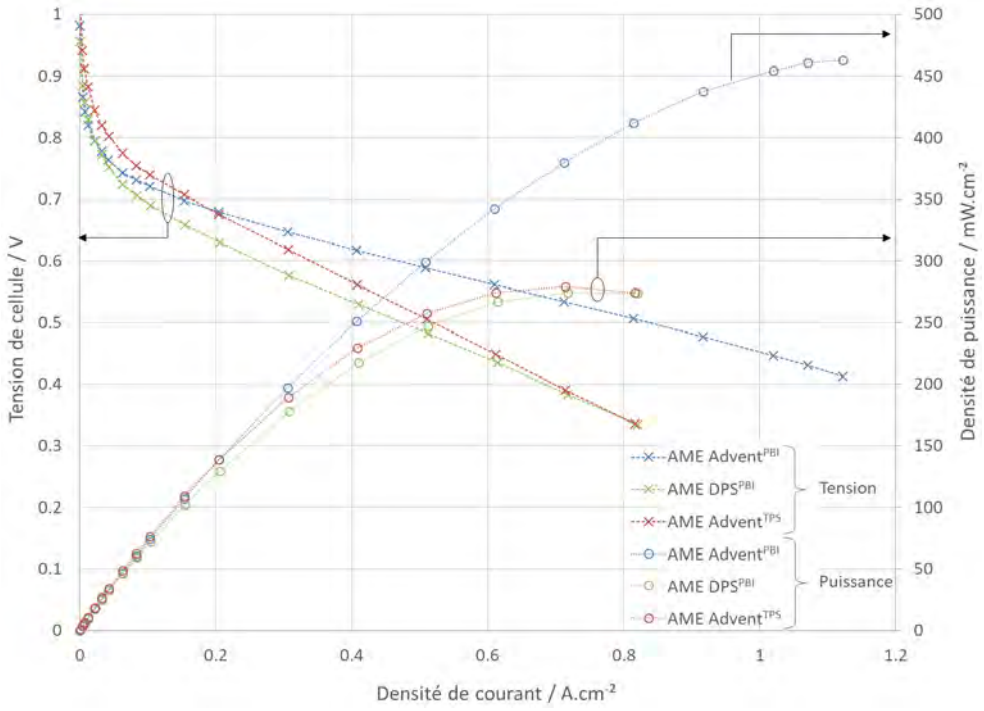


FIGURE 2.3 – Courbes de polarisation (×, axe de gauche) et puissances associées (∘, axe de droite) obtenues par paliers de courant pour plusieurs modèles d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
Les flèches noires indiquent l'axe des abscisses auquel la courbe doit être référée.

que l'AME DPS^{PBI}. Notons que la température d'utilisation préconisée par le fabricant est plus élevée dans le cas de l'AME Advent^{TPS} (180 °C) comparée aux deux autres AME (160 °C). Il semble donc cohérent que l'AME Advent^{TPS} soit peu pertinente à 140 °C et davantage à 180 °C. La section suivante traitera plus en détail de l'impact de la température sur les courbes de polarisation.

TABLEAU 2.5 – Tension et densité de puissance à 0,2 et 0,7 A.cm^{-2} observées lors des courbes de polarisation obtenues pour différents modèles d'AME à différentes températures de fonctionnement. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
La colonne « Ecart Relatif / AME Advent^{PBI} [%] » donne l'écart relatif de la tension de l'AME par rapport à la tension de l'AME Advent^{PBI} dans les mêmes conditions. Ce calcul n'ayant pas de sens pour les lignes correspondant à l'AME Advent^{PBI}, la mention N/A est indiquée.

		0,2 A/cm²			0,7 A/cm²		
		Tension [V]	Puissance [mW/cm²]	Ecart Relatif / Advent PBI [%]	Tension [V]	Puissance [mW/cm²]	Ecart Relatif / Advent PBI [%]
140°C	Advent PBI	0.652	133	N/A	0.485	345	N/A
	DPS PBI	0.594	122	-8.1	0.354	254	-26.4
	Advent TPS	0.616	126	-5.4	0.282	201	-41.8
160°C	Advent PBI	0.679	139	N/A	0.534	380	N/A
	DPS PBI	0.630	130	-6.4	0.383	275	-27.7
	Advent TPS	0.675	138	-0.2	0.391	279	-26.6
180°C	Advent PBI	0.691	141	N/A	0.549	391	N/A
	DPS PBI	0.644	133	-5.8	0.392	282	-28.0
	Advent TPS	0.692	142	0.6	0.451	322	-17.5

2.3.1.1 Influence de la température

La figure 2.4 reprend les données du tableau 2.5. La densité de puissance (à 0,2 et 0,7 A.cm^{-2}) en fonction de la température est représentée pour chaque modèle d'AME. De manière générale, les performances augmentent lorsque l'on augmente la température, même à une température de 180 °C, soit 12,5 % plus élevée que la température nominale (160 °C). En comparaison, une PàCMEP-BT peut voir ses performances diminuer à 85 °C, soit 6 % au dessus de la tempétrature permettant de maximiser les performances (80 °C) [Yan06]. Selon cet aspect, la régulation de température semble moins critique en PàCMEP-HT, ce qui peut sembler paradoxal au regard de la température plus élevée de la PàCMEP-HT qui parait plus contraignante à première vue. Néanmoins, cela peut avoir un impact sur le vieillissement de l'AME comme nous l'avons abordé au chapitre 1 (section 1.4.1).

On remarque également, sur la figure 2.4, que les performances à 0,2 A.cm^{-2} varient de manière négligeable en fonction de la température comparé à la variation observée à 0,7 A.cm^{-2}. De plus, les AME Advent^{PBI} et Advent^{TPS} semblent avoir les mêmes performances à 0,2 A.cm^{-2} entre 160 et 180 °C. L'AME DPS^{PBI} semble être la moins performante à 0,2 A.cm^{-2} quelle que soit la température. En revanche, à 0,7 A.cm^{-2}, l'AME Advent^{TPS} est moins performante que l'AME DPS^{PBI} à 140 °C, légèrement plus performante à 160 °C et plus performante à 180 °C. L'AME Advent^{TPS} possède ainsi la plus grande augmentation de performance sur cette plage de température à 0,7 A.cm^{-2} : 13,6 % d'augmentation pour l'AME Advent^{PBI}, 10,8 % pour l'AME DPS^{PBI} et 60,2 % pour l'AME Advent^{TPS}. L'AME DPS^{PBI} montre donc la plus grande stabilité vis-à-vis d'une variation de température, ce qui peut s'avérer utile dans un système réel où la température ne serait pas régulée avec précision (mais tout de même limitée en dessous d'une valeur haute). En contrepartie, l'on pourra moins faire varier la puissance de la PàC en modifiant volontairement sa température.

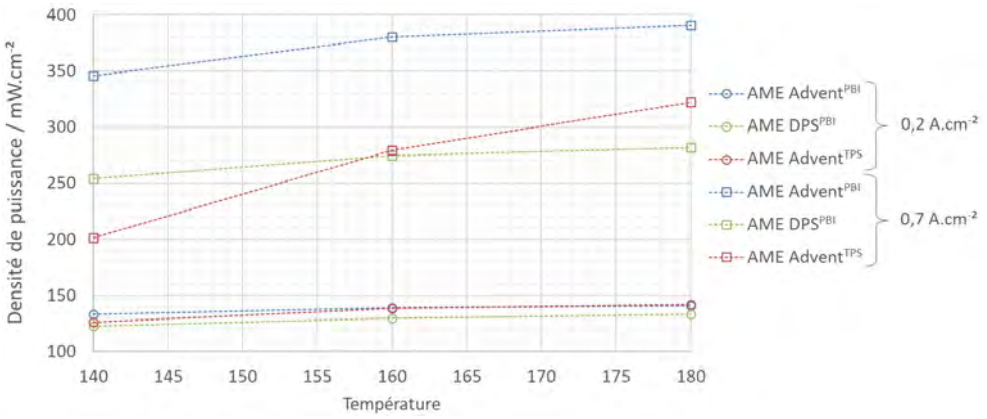


FIGURE 2.4 – Densité de puissance obtenue lors d'une courbe de polarisation à 0,2 (○) et 0,7 A.cm^{-2} (□) en fonction de la température pour différents modèles d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

Le lecteur intéressé pourra visualiser les impacts de la température sur les courbes de polarisation à $\lambda_{air} = 2$ concernant les trois AME dans les figures 2.8, B.12 et B.13 pour les AME Advent^{PBI}, DPS^{PBI} et Advent^{TPS} respectivement.

2.3.1.2 Influence du gaz oxydant

La figure 2.5 montre des courbes de polarisation concernant l'AME Advent^{PBI} en conditions nominales (160 °C, $\lambda = 1,2/2$) pour deux types de gaz oxydants : air et O_2 pur. Ces courbes de polarisation quasi-statiques ont été obtenues en effectuant un aller et retour en courant en commençant par le courant le plus élevé (variable selon l'essai) après une stabilisation de 15 min à ce courant. Les performances sont supérieures avec de l'oxygène pur (9,7 % plus performant

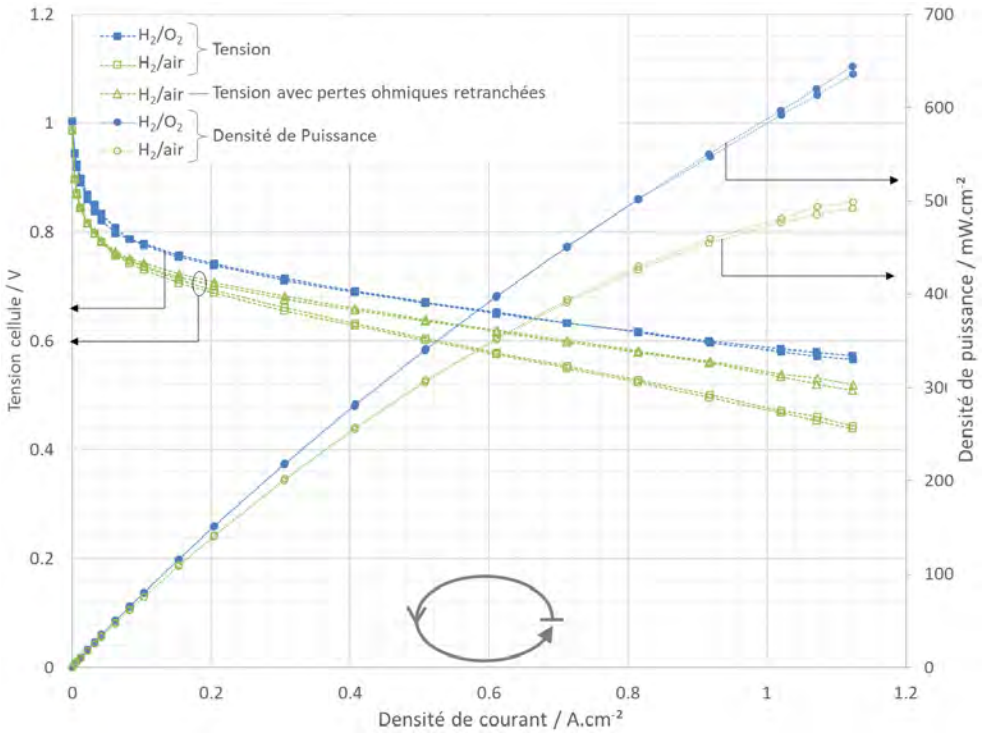


FIGURE 2.5 – Courbes de polarisation (□, axe de gauche) et puissances associées (○, axe de droite) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types de gaz oxydants (symbole plein : O_2, symbole vide : air) avec l'AME Advent^{PBI} à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le symbole constitué d'une flèche se refermant sur elle-même (en bas et au milieu du graphe) est utilisé afin d'indiquer le sens de variation de la tension lors de l'aller-retour en courant dans un plan tension-courant (voir note de bas de page n°20). Ici, les tensions correspondant aux courants décroissants sont supérieures aux tensions des courants croissants.

en moyenne). La tension à 1 A.cm^{-2} est de 0,57 V. Certaines équipes de recherche ont également observé une tension similaire en H_2/O_2 à 1 A.cm^{-2} : ≈ 0,59 V [Hen10, Fig. 8 p. 14] et ≈ 0,58 V[Moç09, Fig. 4b p. 331]. Nous remarquons également un léger phénomène d'hystérésis entre l'aller et le retour avec de l'air comme comburant (gaz oxydant), c'est à dire que lors de la décroissance du courant (aller) les performances sont plus élevées que lors de la croissance du courant (retour). Le symbole constitué d'une flèche se refermant sur elle-même est utilisé afin d'indiquer le sens de variation de la tension lors de l'aller-retour en courant dans un plan tension-courant [20]. Le phénomène d'hystérésis observé semble néamoins faible comparé à celui généralement obtenu en PàCMEP-BT [Tog18]. En PàCMEP-BT, ce phénomène est généralement imputé à l'hydratation de l'électrolyte [Zei11] et à l'oxydation réversible du Pt [Tog18], ce qui entraîne de meilleures performances lors de la décroissance du courant comme c'est le cas ici (car l'électrolyte est mieux hydraté à fort courant grâce à la plus grande production d'eau et le potentiel plus faible permettant de réduire la surface de catalyseur oxydé). La figure 2.5 montre également une courbe de polarisation en H_2/air pour laquelle les pertes ohmiques [21] ont été retranchées, grâce à l'estimation de la résistance ohmique de la cellule, obtenue via l'estimation de la résistance haute fréquence (R_{HF}) par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Ciblée (SIEC), à chaque palier de courant, aussi bien pour l'aller que pour le retour. Cette dernière courbe montre un phénomène d'hystérésis quasi-équivalent à celui présent sur la courbe de polarisation, sauf au-delà de 1 A.cm^{-2} où le phénomène semble avoir été « légèrement » augmenté,

20. Ce symbole est inspiré de la thèse de Marwan Zeidan [Zei11]. Le sens de variation du courant est également indiqué par les symboles de début et de fin de la flèche. On trouvera des variantes de ce symbole lorsque la tension se coupe en certains courants lors de l'aller-retour en courant, voir figure 2.6.

21. Voir section 1.3 concernant la modélisation des pertes pour plus de détails.

ce que indique que la R_{HF} n'est pas responsable de l'hystérésis. Ce phénomène de l'ordre de 10–15 mV au delà de 0,3 A.cm^{-2} ne semble pas non plus trouver son explication dans une variation des conditions opératoires. En effet, durant la caractérisation aller-retour, il a été remarqué un écart (entre l'aller et le retour) de 0,5 °C au niveau de la plaque d'écoulement en graphite cathodique [22] (pas de variation mesurée sur la plaque anodique), un écart de la pression d'entrée d'H_2 de 2 mbar et un écart de la pression d'entrée d'air de 10 mbar. Ces écarts de pression engendrent une différence sur la tension réversible de 0,1 mV et 0,4 mV respectivement, ce qui ne semble pas pouvoir expliquer la majorité du phénomène hystérétique.

Ainsi, les conditions opératoires et l'hydratation de l'électrolyte ne semblent pas expliquer ce phénomène d'hystérésis ; quant à l'oxydation du Pt, nous n'avons pas suffisamment d'éléments pour conclure. La modélisation des pertes couplée à la modélisation de l'oxydation du Pt en PàCMEP-BT proposée dans la thèse de Malik Tognan [Tog18] apporterait probablement des éléments cruciaux sur les causes de ce phénomène d'hystérésis.

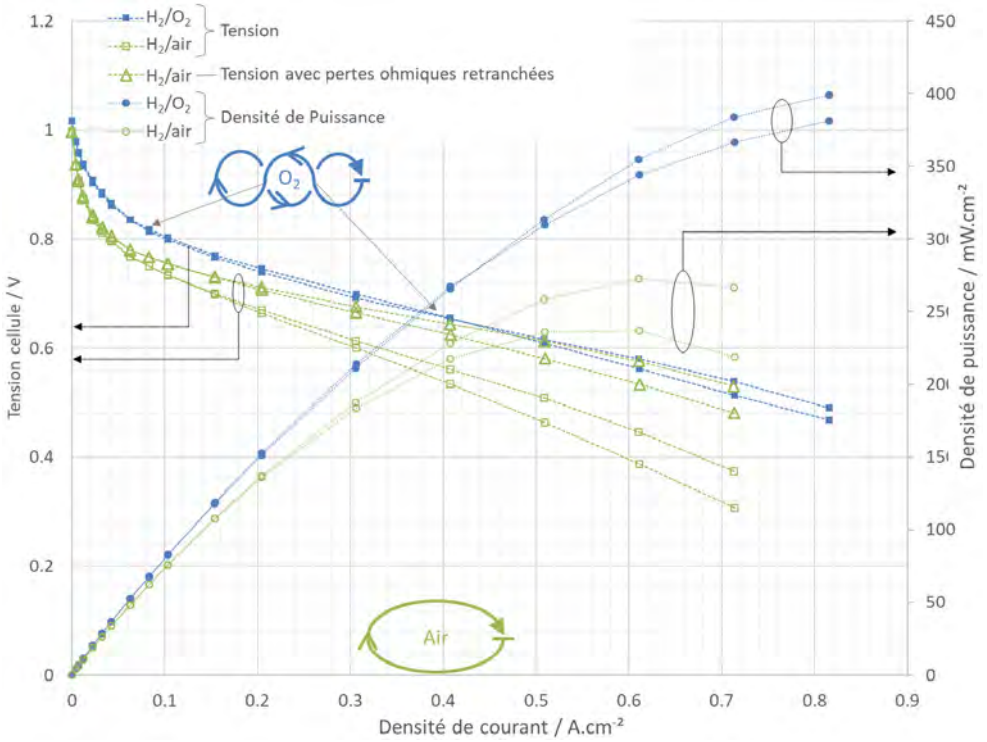


FIGURE 2.6 – Courbes de polarisation (□, axe de gauche) et puissances associées (○, axe de droite) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types de gaz oxydants (symbole plein : O_2, symbole vide : air) avec l'AME Advent^{TPS} à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le symbole vert constitué d'une flèche se refermant sur elle-même (en bas et au milieu du graphe) est utilisé afin d'indiquer le sens de variation de la tension lors de l'aller-retour en courant dans un plan tension-courant (voir note 20 en bas de la page 73). En ce qui concerne les courbe de polarisation en H_2/air, les tensions correspondant aux courants croissants sont supérieures aux tensions des courants décroissants. Dans le cas de H_2/O_2, le symbole bleu (en haut à gauche du graphe) permet également de représenter un croisement de la tension entre l'aller et le retour.

Ce phénomène d'hystérésis est observé [23] dans des proportions équivalentes avec l'AME DPS^{PBI} en O_2, mais il est davantage visible avec de l'air. Avec l'AME Advent^{TPS}, ce phénomène est observable que ce soit avec de l'O_2 ou de l'air, mais plus important en air comme on peut le voir sur la figure 2.6. On remarquera également que le phénomène d'hystérésis est « légèrement » moins important lorsque l'on retranche les pertes ohmiques à fortes densités

22. Voir section 1.2.2 pour une description des différents éléments composant une PàC.
23. Voir figure B.8 en annexe B.2.1.

de courant (supérieures à 0,6 A.cm^{-2}) et ce, même avec de l'O_2 [24]. Ceci implique que la variation de la résistance ohmique est en partie responsable de l'hystérésis, mais ce n'est pas le phénomène prépondérant. Ce comportement n'a pas été observé avec les autres modèles d'AME.

Le tableau 2.6 récapitule les valeurs de tension et de densité de puissance observées pour les trois modèles d'AME à deux densités de courant (0,2 et 0,7 A.cm^{-2}) durant l'aller. Nous remarquons que les performances des trois AME sont plus proches en O_2 qu'en air. Ceci est cohérent avec le fait que le fonctionnement en H_2/O_2 gomme en partie les différences structurelles des AME qui impactent les pertes par diffusion. En effet, en H_2/O_2, la concentration en O_2 au niveau des sites réactifs [25] est plus grande qu'en air avec une surstœchiométrie de 2 à 0,2 A.cm^{-2} et 0,7 A.cm^{-2}. De plus, la convection et la diffusion de l'O_2 ne seront pas gênées par l'azote. Les phénomènes limitants liés à la diffusion des gaz seraient donc réduits. Or, ils sont fortement liés à la structure des AME : matériaux de CD (fibres de carbone tissées ou papier de fibres de carbone), composition de la CA (catalyseur, quantité d'H_3PO_4). Les pertes ohmiques peuvent également expliquer une certaine partie (12,8 %) de l'écart de performance entre O_2 et air pour l'AME Advent^{TPS} à 0,7 A.cm^{-2}. En revanche, dans le cas des AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}, la part de l'écart relatif engendrée par la R_{HF} à 0,7 A.cm^{-2} est de 0,5 % et 2,1 % respectivement.

Tableau 2.6 – Tension et densité de puissance à 0,2 et 0,7 A.cm^{-2} observées lors de l'aller des courbes de polarisation obtenues pour différents modèles d'AME avec différents gaz oxydants (O_2 et Air). Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
La colonne « Ecart Relatif / AME Advent^{PBI} [%] » donne l'écart relatif de la tension de l'AME par rapport à la tension de l'AME Advent^{PBI} dans les mêmes conditions. Ce calcul n'ayant pas de sens pour les lignes correspondant à l'AME Advent^{PBI}, la mention N/A est indiquée.
La colonne « Ecart Relatif / O_2 [%] » donne l'écart relatif de la tension en H_2/air par rapport à la tension en H_2/O_2. Ce calcul n'ayant pas de sens pour les lignes correspondant à l'O_2, la mention N/A est indiquée.

		0,2 A/cm²					0,7 A/cm²				
		Tension [V]	Puissance [mW/cm²]	Ecart Relatif / AME Advent PBI [%]	Ecart Relatif / O2 [%]	Part de l'Ecart Relatif due à R_HF / O2 [%]	Tension [V]	Puissance [mW/cm²]	Ecart Relatif / AME Advent PBI [%]	Ecart Relatif / O2 [%]	Part de l'Ecart Relatif due à R_HF / O2 [%]
O2	Advent PBI	0.742	152	N/A	N/A	N/A	0.633	452	N/A	N/A	N/A
O2	DPS PBI	0.713	147	-2.9	N/A	N/A	0.561	403	-10.8	N/A	N/A
O2	Advent TPS	0.745	153	0.6	N/A	N/A	0.514	367	-18.8	N/A	N/A
Air	Advent PBI	0.693	142	N/A	-6.5	1.0	0.553	394	N/A	-12.7	0.5
Air	DPS PBI	0.628	129	-8.8	-12.2	1.2	0.388	279	-29.3	-30.8	2.1
Air	Advent TPS	0.664	136	-4.1	-10.9	4.0	0.307	219	-44.5	-40.3	12.8

On notera également que l'AME Advent^{TPS} est plus performante que l'AME DPS^{PBI} à 0,2 A.cm^{-2} en O_2 comme en air, ce qui est cohérent avec les observations faites en début de cette section 2.3.1.

2.3.1.3 Influence de la surstœchiométrie de gaz

2.3.1.3.1 Influence de la surstœchiométrie à 0,2 A.cm^{-2}

La figure 2.7 montre la tension de l'AME Advent^{PBI} n°9 pour différentes surstœchiométries de gaz à 0,2 A.cm^{-2} et 160 °C. Dans un cas, on fait varier la surstœchiométrie d'H_2 en maintenant la surstœchiométrie d'air constante et égale à 2 (symbole □ sur la figure) et dans un autre cas,

24. Courbe en O_2 avec les pertes ohmiques retranchées non représentée sur la figure 2.6.

25. Comme déjà mentionné au chapitre 1, un site réactif ou réactionnel est le lieu où se produisent les réactions chimiques dans la CA. Ainsi, un site réactif définit une zone d'une particule de catalyseur qui serait accessible à trois éléments : les réactifs (fluides : H_2, O_2), les électrons (liaison électrique avec l'électrode) et les protons H^+ (liaison ionique avec l'électrolyte). D'où l'appellation de « point triple » parfois utilisée pour désigner un site réactif. De plus, l'eau produite au niveau d'un site réactif cathodique doit pouvoir être évacuée.

on fait varier la surstœchiométrie d'air en maintenant la surstœchiométrie d'H_2 constante et égale à 1,2 (symbole ∘ sur la figure). On remarque que la surstœchiométrie d'hydrogène semble avoir un impact négligeable comparé à l'impact de la surstœchiométrie d'air lors de cet essai [26]. En effet, entre $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$ et $\lambda_{H2} = 1{,}35 \pm 0{,}03$ (soit 28,6 % d'augmentation) la tension augmente de 2 ± 1 mV (de 669 mV à 671 mV soit 0,3 % d'augmentation) alors qu'elle augmente de 50 ± 1 mV (de 609 mV à 659 mV soit 8,2 % d'augmentation) entre $\lambda_{air} = 1{,}05 \pm 0{,}06$ et $\lambda_{air} = 1{,}40 \pm 0{,}06$. On remarquera également que les performances semblent stagner au-delà de $\lambda_{H2} = 2$ alors que cet effet de saturation n'est pas observé pour l'air à $\lambda_{air} = 3{,}5$ (valeur maximale de λ_{air} explorée lors de cet essai).

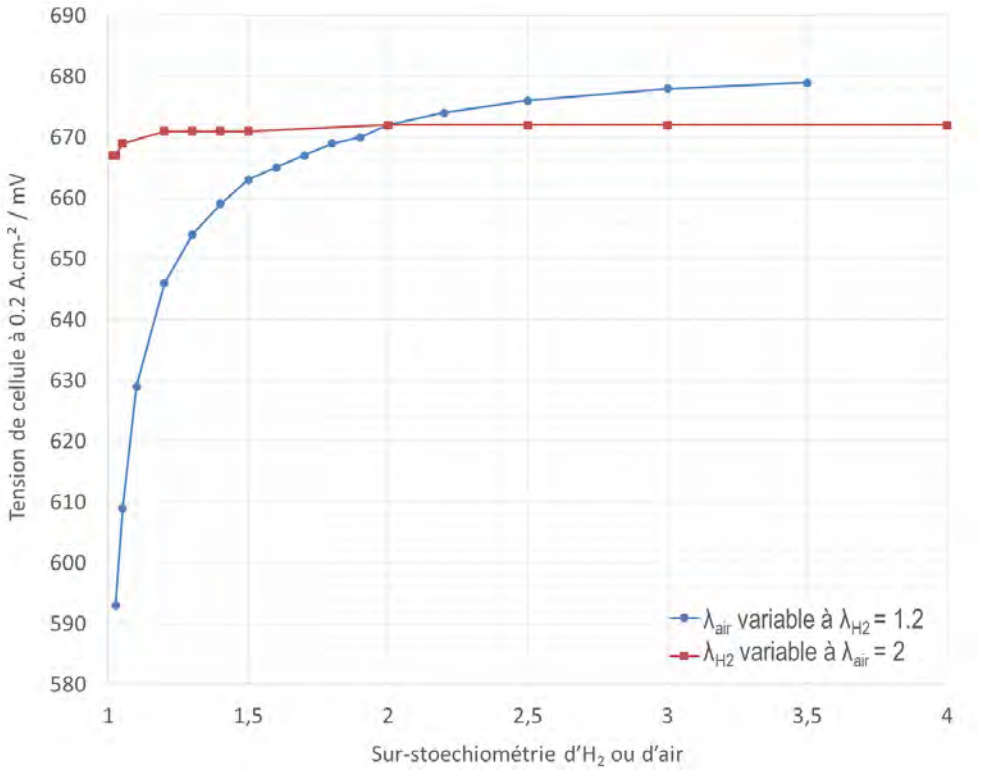


FIGURE 2.7 – Tension de cellule de type AME Advent^{PBI} à 0,2 A.cm^{-2} pour différentes surstœchiométries de gaz (∘ : différents λ_{air} à λ_{H2} constant et égal à 1,2, □ : différents λ_{H2} à λ_{air} constant et égal à 2). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

Cette campagne d'essai a été effectuée seulement à 0,2 A.cm^{-2} ; les sections suivantes présentent des observations concernant l'impact des surstœchiométries d'H_2 et d'air sur la courbe de polarisation complète.

2.3.1.3.2 Influence sur les courbes de polarisation : cas de λ_{H2}

La figure 2.8 montre neuf courbes de polarisation à trois températures différentes et trois λ_{H2} différentes avec l'AME Advent^{PBI} n°8 et à $\lambda_{air} = 2$. On observe de nouveau que λ_{H2} semble avoir un impact négligeable sur les performances d'une AME Advent^{PBI}. Les conclusions sont similaires à $\lambda_{air} = 1{,}5$ [27] et $\lambda_{air} = 2{,}5$ [28]. Notons cependant que la diminution de λ_{air} en dessous

26. Voir figure B.9 en annexe B.2.1 pour un grossissement de la courbe à surstœchiométrie d'H_2 variable sur la figure 2.7.

27. Voir figure B.10 en annexe B.2.1.

28. Voir figure B.11 en annexe B.2.1. Il est à noter que la courbe à 140 °C et $\lambda = 1{,}35/1{,}5$ présente des performances anormalement faibles. Le jour des essais concernant ce Point, il avait été remarqué que la tension était anormalement basse (comparée à la tension des deux autres courbes à 140 °C et $\lambda_{air} = 1{,}5$: Pnt n°26 et n°27)

de 2 semble augmenter la sensibilité à λ_{H2}, mais l'impact reste relativement faible (car de l'ordre de l'incertitude de mesure : $\pm 1\,\text{mV}$) et chaotique (pas de lien évident entre les performances obtenues et la valeur de λ_{H2}).

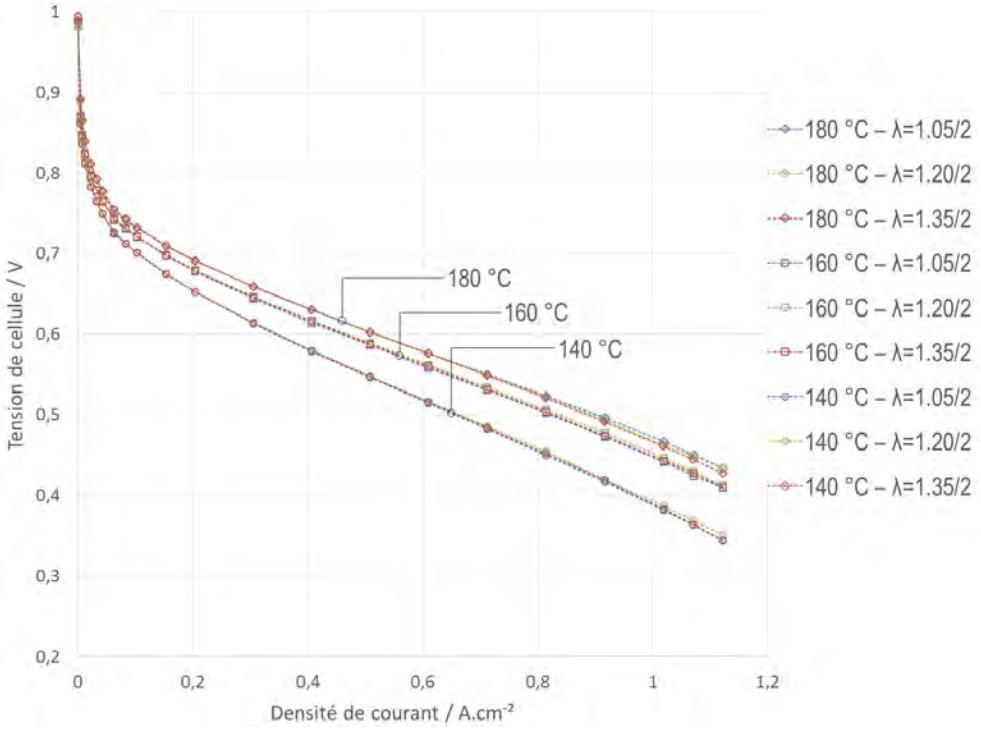


FIGURE 2.8 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec un AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) et à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C). Conditions opératoires : H_2/air - $\lambda_{air} = 2$ - Pressions : P^*_{atm}.

Les conclusions sont similaires avec les autres modèles d'AME (AME DPS^{PBI} n°1 et AME Advent^{TPS} n°1) en ce qui concerne l'impact de λ_{H2} [29]. En ce qui concerne l'AME Advent^{TPS}, nous remarquons cependant que l'impact est plus important [30].

En revanche, la surstœchiométrie d'air ne semble pas influencer significativement la sensibilité à la surstœchiométrie d'H_2 pour les AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS}.

2.3.1.3.3 Influence sur les courbes de polarisation : cas de λ_{air}

La figure 2.9 montre neuf courbes de polarisation à trois températures différentes et trois λ_{air} différentes pour l'AME Advent^{PBI} n°8. Nous observons que λ_{air} impacte davantage les performances que λ_{H2}. Nous voyons même apparaître un « coude de diffusion » pour les densités de courant les plus élevées (supérieures à $0{,}8\,\text{A.cm}^{-2}$) à $\lambda_{air} = 1{,}5$. Ces observations sont en accord avec la littérature car la diffusion des gaz est rendue difficile par la présence de l'H_3PO_4

alors que les conditions opératoires ne présentaient pas d'anomalie. Il est possible qu'il y ait eu un phénomène intrinsèque à l'AME et réversible, comme un « bouchon » d'acide dans la CD par exemple.

29. Voir figure B.12 en ce qui concerne l'AME DPS^{PBI} n°1 et B.13 en ce qui concerne l'AME Advent^{TPS} n°1, en annexe B.2.1.

30. Cet impact est négligeable en dessous de $0{,}2\,\text{A.cm}^{-2}$ comparé aux densités de courant supérieures à $0{,}6\,\text{A.cm}^{-2}$. De plus, les performances semblent cohérentes avec la variation de λ_{H2}, c'est à dire que les performances sont plus faibles à $\lambda_{H2} = 1{,}05$ et semblent similaires à $\lambda_{H2} = 1{,}2$ et 1,35 comme s'il y avait un effet de saturation au-delà de $\lambda_{H2} = 1{,}2$. Il est nécessaire de rester prudent devant ces conclusions car la répétabilité n'est pas garantie au vu du grand nombre d'essais effectués sur un même AME qui ont engendré une dégradation de l'AME (voir section 3.5 du chapitre 3).

en PàCMEP-HT malgré le fait que l'eau soit sous forme vapeur [Che06b, p. 832]. Les gaz doivent se dissoudre et ensuite diffuser dans l'H_3PO_4 liquide, ce qui est plus long que la diffusion dans de l'eau liquide par exemple [Che07b]. Ceci semble prépondérant à la cathode et cela entraîne des pertes par diffusion importantes à fort courant en fonctionnement avec de l'air et l'apparition d'un coude de diffusion [31] [Mam10, p. 1 ; Sch08a, p. 430].

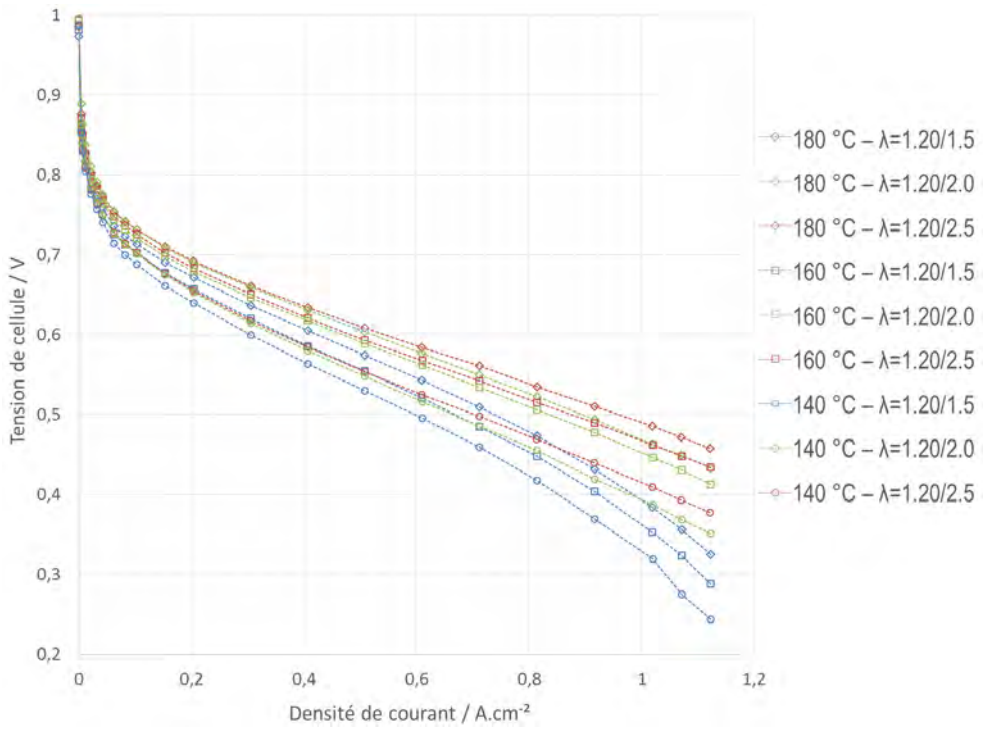


FIGURE 2.9 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

Nous précisons aussi que l'impact de λ_{air} est plus significatif à fort courant, mais il est également visible aux faibles densités de courant (même aux alentours de 0,05 A.cm^{-2}). L'augmentation de λ_{air} entraîne systématiquement une augmentation des performances entre 1,5 et 2,5. Cependant, on remarque que les performances augmentent moins entre 2 et 2,5 qu'entre 1,5 et 2, ce qui semble présager un léger effet de saturation des performances au-delà de $\lambda_{air} = 2$.

De plus, à $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 180 °C, les performances peuvent être plus faibles qu'à 140 °C et surstœchiométries nominales (1,2 /2). Une augmentation de 14 % de la température est ainsi compensée par une diminution de 25 % de la surstœchiométrie d'air, donc la sensibilité à la température reste la plus importante (dans les plages de surstœchiométrie et de température considérées).

Lorsque l'on retranche les pertes ohmiques (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence, R_{HF}, estimée par SIEC), les écarts entre les courbes restent inchangés [32]. Ceci implique que la variation de λ_{air} semble ne pas impacter la résistance ohmique. Seules les pertes par diffusion et les pertes d'activation (via la densité de courant d'échange à l'équilibre [33], ce qui expliquerait l'impact de λ_{air} à faible courant) semblent être touchées.

31. Voir section 1.2.6 au chapitre 1 pour plus de détails concernant cette diffusion des gaz dans l'H_3PO_4.

32. Voir figures B.15, B.16 et B.17 en annexe B.2.1 concernant les AME Advent^{PBI}, DPS^{PBI} et Advent^{TPS} respectivement.

33. Nous verrons dans le chapitre 3, section 3.3.1, que la modélisation des pertes d'activation dans la littérature prend en compte une dépendance à la pression partielle dO_2 au niveau des sites réactifs. Cette dépendance est imputée à la densité de courant d'échange à l'équilibre thermodynamique j_0 [Lab16, p. 130].

Les conclusions sont similaires avec l'AME DPS^{PBI}, à ceci près que l'effet de saturation ne semble pas visible[34] à $\lambda_{air} = 2$.

En revanche, l'AME Advent^{TPS} montre un comportement différent comme on peut le voir sur la figure 2.10 car les performances augmentent entre $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2, puis elles diminuent pour $\lambda_{air} = 2{,}5$. Ce phénomène est parfois observé en PàCMEP-BT pour des surstœchiométries élevées car cela induit un assèchement de l'électrolyte [Yan06]. Il y a donc présence d'un optimum entre $\lambda_{air} = 2$ et 2,5. Ceci est observé uniquement à 160 °C et 180 °C, en effet, à 140 °C, les performances sont identiques entre $\lambda_{air} = 2$ et 2,5. L'AME Advent^{TPS} montre donc encore une fois un comportement différent des deux autres AME, ce qui pourrait être en partie expliqué par la différence d'électrolyte[35]. La différence de performances entre $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 semble en partie expliquée par la résistance haute fréquence[36]. Ce n'est pas le cas entre $\lambda_{air} = 2$ et 2,5. En effet, comme nous allons le voir dans la section 2.3.3, la résistance haute fréquence est relativement identique entre $\lambda_{air} = 2$ et 2,5 alors qu'elle est plus faible à $\lambda_{air} = 1{,}5$.

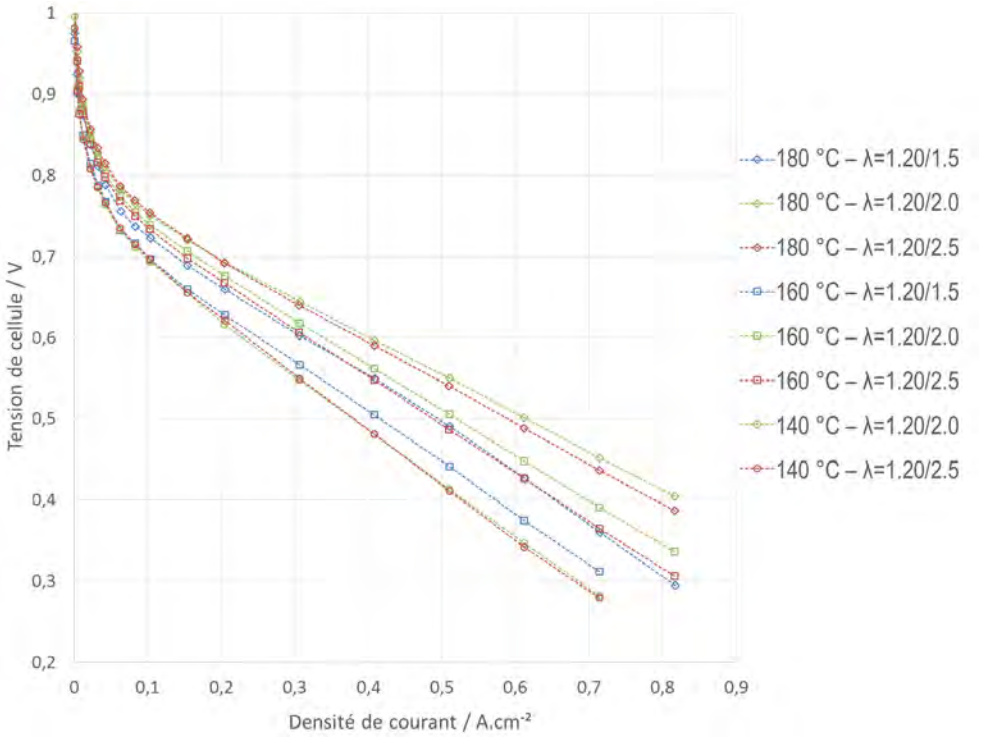


FIGURE 2.10 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$ [a], vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.
a. La courbe correspondant à 140 °C et $\lambda_{air} = 1{,}50$ n'est pas présente sur la figure car cet essai n'a pas été effectué avec cet AME suite à un arrêt prématuré des essais causé par une dégradation de l'AME.

Les principales observations présentées durant cette section nous montrent que les trois modèles d'AME PàCMEP-HT testés ont une sensibilité à la température au premier ordre, devant la surstœchiométrie d'air. La surstœchiométrie d'H_2*, quant-à-elle, semble avoir un impact négligeable comparé à la surstœchiométrie d'air.*

De plus, nous avons observé que le fonctionnement avec de l'O_2 *pur comme oxydant permet d'obtenir des performances remarquables* (0,6 V *à* 1 A.cm^{-2}) *et semble « gommer » en partie les différences de performances entres les AME. Un phénomène d'hystérésis est visible sur les courbes*

34. Voir figure B.14, en annexe B.2.1.
35. Voir tableau 2.3 section 2.2.1.4 pour plus d'informations sur les matériaux d'AME.
36. Voir figure B.17 en annexe B.2.1.

de polarisation aller-retour surtout dans le cas de l'AME Advent^{TPS}. Ce comportement n'est que très partiellement expliqué par la variation de la résistance ohmique de la MC. Les pistes d'explication envisagées concernent les phénomènes d'adsorption sur le catalyseur de certaines espèces venant de l'électrolyte (ions dihydrogénophosphate[37]*) ou encore des phénomènes liés à l'oxydation du catalyseur* [Tog18].

Notons également que les trois pertes (activation, diffusion et ohmiques) semblent impactées dans le cas de l'AME Advent^{TPS} alors que, pour les AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}, seules la diffusion et l'activation le sont, dans les plages de température et de surstœchiométries étudiées ici. De plus, nous avons observé que les pertes d'activation semblent être impactées par la surstœchiométrie d'air. Ceci nous guidera dans l'élaboration d'un modèle de la tension de PàC au chapitre 3.

La section suivante présentera des observations faites sur la SIE et notamment l'impact de la température et des surstœchiométries, dans la continuité de ce qui a été présenté dans cette section.

2.3.2 Observations concernant les spectres d'impédance

Cette section se concentrera sur la SIE en MC PàCMEP-HT. De manière analogue à la section précédente, les impacts de la température et des surstœchiométries de gaz seront investigués à l'aide des résultats issus de l'étude de sensibilité aux conditions opératoires menées sur les trois modèles d'AME (AME Advent^{PBI} n°8, AME DPS^{PBI} n°1 *et* AME Advent^{TPS} n°1).

Nous aborderons d'abord l'allure générale d'un spectre d'impédance PàCMEP-HT selon le courant et la technologie de PàC utilisée. Ensuite les impacts du gaz oxydant, de la température et des surstœchiométries de gaz seront traités.

2.3.2.1 Observations générales concernant les spectres d'impédance en PàCMEP-HT

La figure 2.11 donne l'allure typique d'un spectre d'impédance, représenté dans un diagramme de Nyquist, obtenu par SIE entre 20 kHz et 100 mHz en H_2/air avec une MC PàCMEP-HT utilisant du PBI/H_3PO_4. Nous remarquons, comme en PàCMEP-BT, différents arcs de cercle liés à différents phénomènes dynamiques excités par la sollicitation sinusoïdale à différentes fréquences. Les différents éléments numérotés sur la figure 2.11 vont être explicités ci-dessous :

① À haute fréquence, nous observons une boucle inductive généralement imputée à l'inductance des câbles de mesure [Phl19] ;

② Aux alentours des 10 kHz, le spectre intercepte l'axe des réels. Ce point singulier représente la résistance ohmique totale de la cellule [Van14, p. 20] (que nous désignerons par l'appellation « résistance haute fréquence » : R_{HF}) que l'on utilise afin de modéliser les pertes ohmiques car elle comprend tous les phénomènes résistifs au sein de la PàC : résistance électronique des électrodes, résistance ionique de l'électolyte, résistance de contact entre les différentes couches (au sein de l'AME et du composant PàC : plaques collectrices de courant, plaque d'écoulement des gaz, etc.) ;

③ Entre 10 kHz et 500 Hz, nous observons généralement un « segment de droite » qui intercepte l'axe des réels avec un angle de 45° dans un repère orthonormé[38]. Dans la littérature PàCMEP-BT, il est supposé que ce segment à 45° serait due à la porosité et l'inhomogénéité des électrodes, ce qui peut légèrement fausser l'estimation de R_{HF} [Lab16, p. 104 ; Zei11, p. 177] ;

④ Le segment à 45° est quasi-indissociable d'un premier arc de cercle, que l'on désignera par « arc très haute fréquence ». En PàCMEP-BT, cet arc de cercle est généralement attribué

37. Voir section 2.3.6 concernant la voltammétrie cyclique pour plus de détails à propos de ce phénomène d'adsorption des ions dihydrogénophosphate.

38. Voir figure B.18 en annexe B.2.2 pour un grossissement entre 10 kHz et 500 Hz permettant de mieux visualiser le segment à 45°.

au transport protonique dans la cathode [Kul13 ; Mai11 ; Set15], mais certains l'attribuent encore à la conductivité électronique de l'anode comme cela a longtemps été fait [Lab16, p. 104 ; Ira11 ; Tan14] ;

⑤ Le deuxième arc de cercle qui est observable jusqu'à environ 3–4 Hz (variable selon les conditions opératoires : courant, surstœchiométrie), sera désigné par « arc haute fréquence ». Cet arc est généralement relié aux phénomènes d'activation [Van14, p. 20] à cause de la rapidité de ces phénomènes (arc présent au-dessus de 1 Hz). Plus exactement, il s'agirait d'un phénomène d'activation cathodique [Van14, p. 20] car l'activation anodique est considérée négligeable en comparaison (à cause de la vitesse de la réaction d'oxydation de l'H_2 qui est considérée négligeable devant celle de la réaction de réduction de l'O_2 [39]). Cette hypothèse sera confirmée par les essais présentés à la section suivante (2.3.2.2) ;

⑥ Le troisième arc de cercle, que l'on désignera par « arc basse fréquence », est généralement considéré comme une manifestation de phénomènes diffusifs liés au transport de matières dans la CD et la CA [Spr96 ; And09 ; Van14]. D'autres considèrent que cela intègre également une oscillation de la pression des gaz dans les canaux d'alimentation [Mar12 ; Mai10 ; Sch07a ; Sch07b ; Van14] et/ou l'impact de l'oxydation du Pt qui peut engendrer une boucle inductive (partie imaginaire positive) à basse fréquence [Mat08 ; Roy07 ; Set15 ; Tog18] (comme c'est également le cas avec l'oscillation des gaz dans les canaux). Cet arc peut donc être la manifestation d'une combinaison de ces différents phénomènes (diffusion dans la CD, oscillation dans les canaux, oxydation du Pt) ;

⑦ L'impédance du point à partie imaginaire nulle à basse fréquence (inférieure à 500 mHz), sera nommée « résistance basse fréquence (R_{BF}) ». Cette résistance correspond idéalement à la pente de la courbe de polarisation au courant moyen auquel la SIE a été effectuée (résistance quasi-statique : R_{QS}). Cependant, en pratique, il est généralement observé un biais entre la pente de la courbe de polarisation et R_{BF} en PàCMEP-BT en H_2/air, habituellement attribué à une oscillation de la pression des gaz dans les canaux d'alimentation [Lab16, p. 128 ; Mai11 ; Set15] (comme évoqué précédemment pour l'arc basse fréquence).

Les AME PàCMEP-HT et PàCMEP-BT ont de nombreux éléments en commun (CD, CMP) donc de nombreuses observations faites en PàCMEP-BT peuvent être transposées à la PàCMEP-HT. Il convient cependant de rester prudents car la température d'utilisation et l'électrolyte sont différents en PàCMEP-HT. De plus, contrairement à la PàCMEP-BT, il n'y a pas systématiquement d'ionomère [40] présent dans la CA en PàCMEP-HT. En revanche, de l'H_3PO_4 est présent dans la CA. Il est donc important de garder à l'esprit ces différences lorsque, par manque de données publiées, nous seront amenés à transposer le savoir concernant la PàCMEP-BT vers la PàCMEP-HT.

Les équations du modèle utilisées afin d'interpréter les différents arcs de cercle sont données à la section A.6.4.1, équation (A.14), et rappelées ci-dessous :

39. Voir section 1.2.2 pour plus de détails concernant la Réaction d'Oxydation de l'H_2 (ROH) et la Réaction de Réduction de l'O_2 (RRO).

40. Comme brièvement signalé au chapitre 1, on notera cependant qu'il est fort probable que la CA soit traitée au polytétrafluoroéthylène (PTFE) en PàCMEP-HT (afin de créer une meilleure hydrophobicité), comme c'est le cas en PàCMEP-BT et en PàCAP [Sam04, p. 375], car les électrodes sont relativement similaires entre ces trois technologies [Jen10, p. 115-116]. Le PTFE peut se dégrader au cours du temps surtout s'il est soumis à une température élevée comme c'est le cas en PàCAP et PàCMEP-HT.

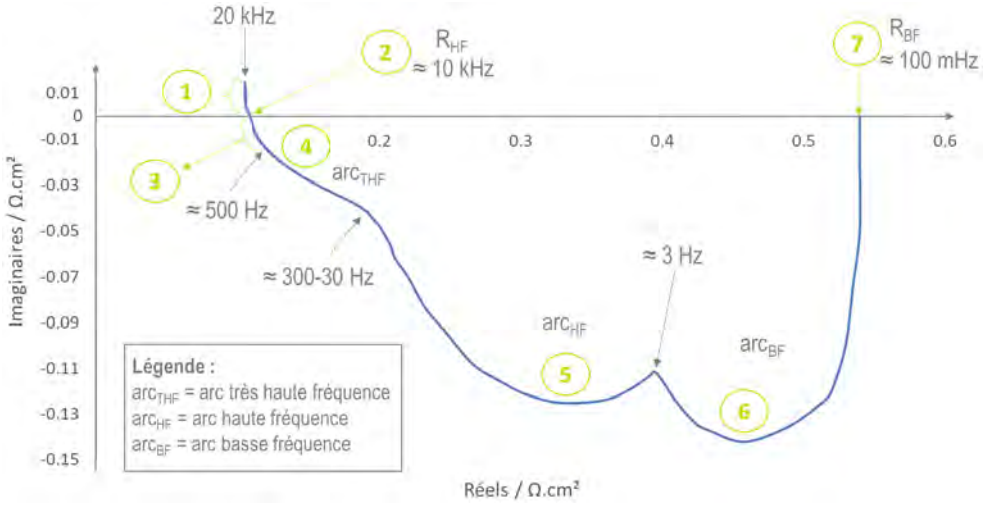


FIGURE 2.11 – Allure typique d'un spectre d'impédance, représenté dans un diagramme de Nyquist, obtenu par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) entre 20 kHz et 100 mHz avec un AME PàCMEP-HT utilisant un électrolyte en PBI/H_3PO_4.

$$\frac{\partial U_{cell}}{\partial j_{cell}} = -R_{HF} - R_{diff} - R_{act} \tag{2.1a}$$

$$\text{avec } R_{diff} = \frac{RT}{\beta nF}\frac{1}{j_{lim} - j_{cell}} \tag{2.1b}$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\frac{1}{j_{cell}} \tag{2.1c}$$

Avec :

R_{HF}	Résistance ohmique totale d'une cellule de PàC (voir section 2.3.3) [Ω.cm^2]
R_{diff}	Résistance de diffusion des gaz [Ω.cm^2]
R_{act}	Résistance d'activation [Ω.cm^2]
α	Coefficient de transfert de charge électronique global [adimensionnel]
β	Facteur de diffusion empirique [adimensionnel]
F	Constante de Faraday ($\approx 96\,485$ C.mol^{-1})
j_0	Densité de courant d'échange global à l'équilibre thermodynamique [A.cm^{-2}]
j_{cell}	Densité de courant imposée à la cellule [A.cm^{-2}]
j_{lim}	Densité de courant limite de diffusion [A.cm^{-2}]
n	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel]
R	Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1})
T	Température de la PàC [K]

2.3.2.2 Influence du courant : séparation des arcs de cercle

Le courant a un fort impact sur les arcs basse fréquence et haute fréquence. La figure 2.12 montre des spectres d'impédance obtenus en H_2/air pour l'AME Advent^{PBI} n°8 à différents courants le long d'une courbe de polarisation, avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe [41] (le comportement de R_{HF}, en fonction des conditions opératoires testées, sera traité plus en détail dans la section 2.3.3). En annexe B.2.2, certains courants ont été isolés pour plus de clarté (figure B.20 pour les courants forts, figure B.22 pour les courants faibles et figure B.21 pour les courants intermédiaires). Nous remarquons que le diamètre de l'arc basse fréquence

41. La figure B.19 en annexe, montre les mêmes spectres d'impédance mais sans soustraction de R_{HF}.

semble diminuer lorsque l'on diminue le courant entre (1,07 et 0,2 A.cm^{-2}) et n'est plus visible en dessous de 0,15 A.cm^{-2} pour les fréquences explorées ici (1 Hz minimum). L'arc semble « absorbé » par l'arc haute fréquence qui lui, possède un comportement inverse, son diamètre augmente lorsque le courant diminue. À fort courant, l'arc haute fréquence n'est ainsi quasiment pas visible car il est « absorbé » par l'arc basse fréquence. Une plage de courant de « transition » est donc présente durant laquelle les deux arcs de cercle possèdent des diamètres équivalents, entre environ 0,3 et 0,5 A.cm^{-2}. Cette phase de transition est communément observée en PàCMEP-BT [Lab16, p. 106]. Le comportement de l'arc basse fréquence est compatible avec la signature d'un phénomène diffusif. En effet, les phénomènes diffusifs sont d'autant plus limitant que le courant est élevé comme l'illustre l'équation 2.1b. L'arc haute fréquence quant à lui, est caractéristique d'un phénomène d'activation car il évolue de manière inverse à la variation du courant (cf. équation 2.1c). L'arc très haute fréquence, quant à lui, ne semble pas dépendre de la densité de courant, ce qui confirme qu'il n'est provoqué ni par un phénomène diffusif « classique » des réactifs gazeux, ni par un phénomène d'activation.

La pente de la courbe de polarisation pour chaque palier de courant présentant une SIE (résistance quasi-statique : R_{QS}), introduite dans la section précédente, est représentée sur la figure 2.12 (R_{HF} soustraite). On observe un biais significatif entre cette R_{QS} et R_{BF} car la partie réelle du point à 1 Hz est supérieure à R_{BF}, donc il est fort probable que R_{BF} soit encore davantage éloignée de R_{QS}. Il est possible que ce biais diminue lorsque le courant diminue (voir figure B.22 pour les spectres à faibles courants). Cependant, nous ne pouvons pas le vérifier véritablement car la fréquence minimale explorée ici (1 Hz) n'est pas suffisamment faible pour espérer obtenir une extrapolation pertinente du spectre afin d'estimer R_{BF}. En effet, à faible courant, l'arc basse fréquence n'est pas clairement visible donc il est impossible de dire s'il est complètement absorbé par l'arc haute fréquence ou s'il va « apparaitre » clairement pour des fréquences d'excitation plus faibles. Ce biais est significatif pour tous les courants et les conditions opératoires testées (sauf peut-être en H_2/O_2, voir section 2.3.2.5). Nous tenons également à signaler que R_{QS} doit être utilisé avec précaution car son estimation nécessite une modélisation de la courbe de polarisation afin d'en déduire sa dérivée. Ainsi, toutes imprécisions lors de la modélisation se répercute sur la dérivée et rend l'estimation peu fiable. La R_{QS} ne sera donc pas reportée systématiquement sur toutes les figures durant la suite si cela n'apporte pas davantage d'information que l'existence d'un biais systématique. Cela risque même d'induire en erreur en incitant à comparer R_{QS} avec une estimation « grossière » de R_{BF} sans avoir exploré expérimentalement des fréquences suffisamment faibles.

Il est à noter la remarquable répétabilité obtenue lors de l'aller-retour en courant sachant que les SIE sont entrelacées [42]. Les spectres se superposent de manière satisfaisante même si à fort courant (supérieur à 0,9 A.cm^{-2}), cela est moins vrai comme nous pouvons le voir sur la figure 2.12. En PàCMEP-BT, des instabilités peuvent se manifester à cause de phénomènes d'engorgements dus à de l'accumulation d'eau liquide dans les électrodes [Ral11]. L'absence d'eau liquide en PàCMEP-HT pourrait ainsi permettre une plus grande stabilité de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT.

2.3.2.3 Comparaison des AME

La figure 2.13 montre des spectres d'impédance obtenus à 160 °C pour chaque modèle d'AME (AME Advent^{PBI} n°8, AME DPS^{PBI} n°1 et AME Advent^{TPS} n°1) à différentes densités de courant (**a** : 0,8 A.cm^{-2}, **b** : 0,4 A.cm^{-2}, **c** : 0,2 A.cm^{-2}, **d** : 0,1 A.cm^{-2}), avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe [43]. Hormis leur envergure, les spectres des trois AME sont relativement similaires en termes de nombre d'arcs de cercle visuellement identifiables ainsi que

42. Voir section 2.2.2.1 pour une description de la SIE entrelacée et de la courbe de polarisation aller-retour.
43. La figure B.23 en annexe, montre les mêmes spectres d'impédance mais sans soustraction de R_{HF}.

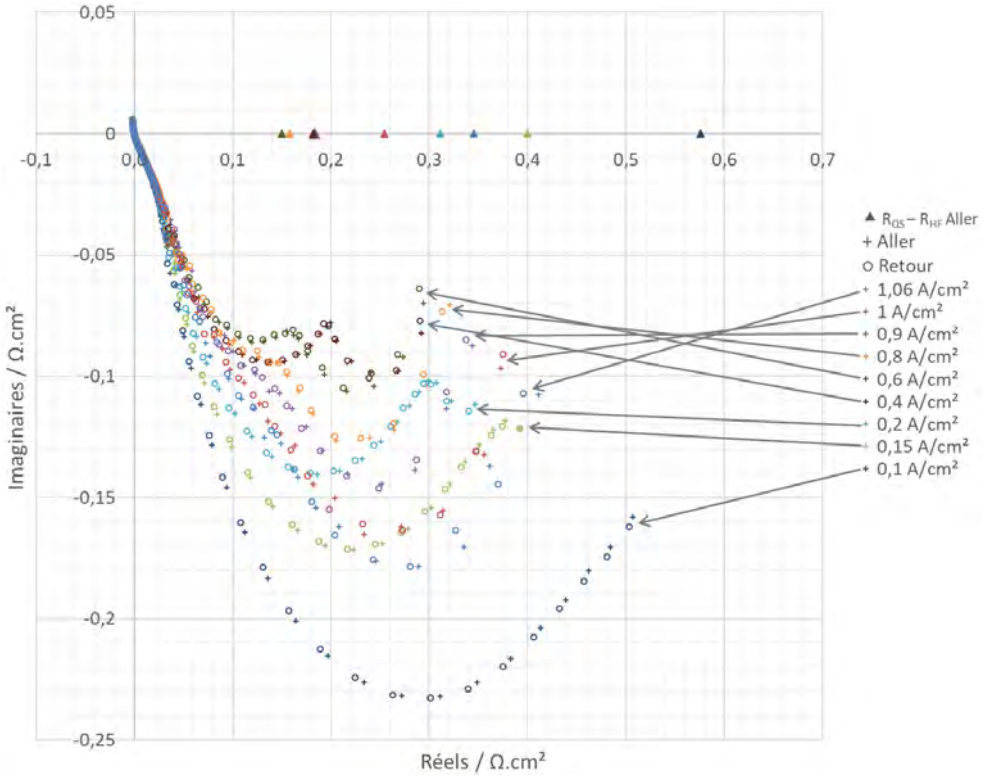


FIGURE 2.12 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant, entre 1,07 et 0,1 A.cm^{-2} (+ : Aller et ∘ : Retour), avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Une estimation de R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée, à titre indicatif, pour les courants « Aller » seulement. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

leurs formes et leurs proportions selon le courant. Néanmoins, les AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS} montrent un arc très haute fréquence plus visible que l'AME Advent^{PBI}. Le point d'inflexion présent entre l'arc très haute fréquence et l'arc haute fréquence est plus marqué avec l'AME DPS^{PBI} quel que soit le courant.

De 0,8 A.cm^{-2} à 0,1 A.cm^{-2}, les tailles des spectres des AME Advent^{PBI} et Advent^{TPS} sont proches et plus faibles que le spectre de l'AME DPS^{PBI}. Étant donné que les conditions opératoires sont censées être identiques lors de l'obtention des pertes pour les trois AME, la taille des cercles pourrait être l'image des pertes observées en « quasi-statique » via les courbes de polarisation. Cependant, les AME sont différentes en ce qui concerne les matériaux constituants l'électrolyte et les électrodes. Il est donc possible que certaines grandeurs soient différentes au niveau des sites réactifs (comme par exemple la pression partielle d'O_2 qui pourrait influencer les pertes d'activation [44]) pour des conditions opératoires identiques. À cela s'ajoute le biais significatif et quasi-systématique, entre R_{QS} et R_{BF}, évoqué dans la section précédente. Dans ce contexte, nous nous abstiendrons généralement d'utiliser les spectres d'impédance afin de déduire les variations des pertes en fonction des conditions opératoires. Nous éviterons ainsi des erreurs d'interprétation. Notons néanmoins, que l'AME Advent^{PBI} possède un spectre réduit et la plus petite R_{HF} des trois AME, ce qui est cohérent avec ses performances plus élevées.

44. Voir section 3.3.1 au chapitre 3, pour plus de détails concernant l'impact de la pression partielle d'O_2 sur les pertes d'activation

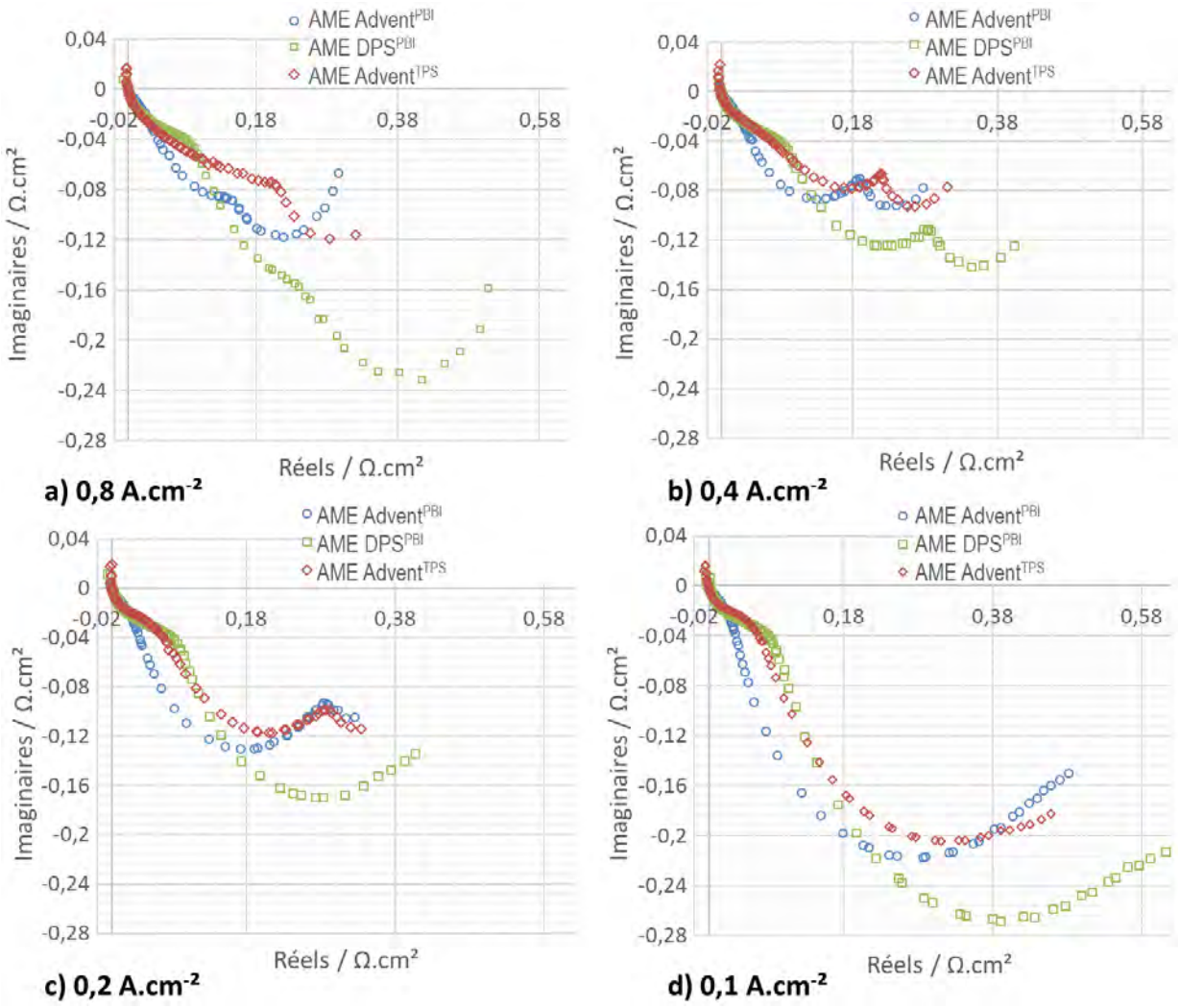


FIGURE 2.13 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (**a** : 0,8 A.cm^{-2}, **b** : 0,4 A.cm^{-2}, **c** : 0,2 A.cm^{-2}, **d** : 0,1 A.cm^{-2}) avec différents AME (○ : AME Advent^{PBI}, □ : AME DPS^{PBI}, ◇ : AME Advent^{TPS}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

2.3.2.4 Influence de la température

La figure 2.14 montre des diagrammes de Nysquit à trois courants différents (0,7 , 0,2 et 0,06 A.cm^{-2}), avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe [45] et à différentes températures de fonctionnement (180 , 160 et 140 °C). Nous observons une augmentation globale des deux arcs de cercle (haute et basse fréquence) lorsque la température diminue. Une augmentation de l'arc basse fréquence, lorsque la température diminue, indiquerait que la densité de courant limite de diffusion (j_{lim}) diminue également et que sont impact est plus important sur R_{diff} (cf. équation 2.1b) que la température (présente au numérateur dans l'équation 2.1b). Ceci est cohérent avec le comportement attendu de j_{lim} avec la température. Concernant l'arc haute fréquence, le comportement observé est inverse du comportement attendu, car R_{act} devrait diminuer lorsque la température diminue, selon l'équation 2.1c. On remarque cependant une zone, entre l'arc très haute fréquence et l'arc haute fréquence (parties réelles inférieures à 0,3 Ω.cm^2 sur la figure 2.14), où l'impact de la température semble négligeable, voire chaotique. Ces observations inattendues, concernant l'arc haute fréquence, sont difficiles à expliquer. Au vue du biais

45. La figure B.24 en annexe, montre les mêmes spectres d'impédance mais sans soustraction de R_{HF}.

significatif, observé quasi-systématiquement, entre R_{BF} et R_{QS} (cf. 2.3.2.2), il est probable que des phénomènes viennent modifier la réponse de la cellule (tel que l'oscillation des gaz dans les canaux, cf. 2.3.2.1). Cependant, ces phénomènes n'expliquent probablement pas des observations à des fréquences aussi élevées (supérieures à environ 5 Hz) [46] et présentes, même à faibles courants (0,06 A.cm^{-2}).

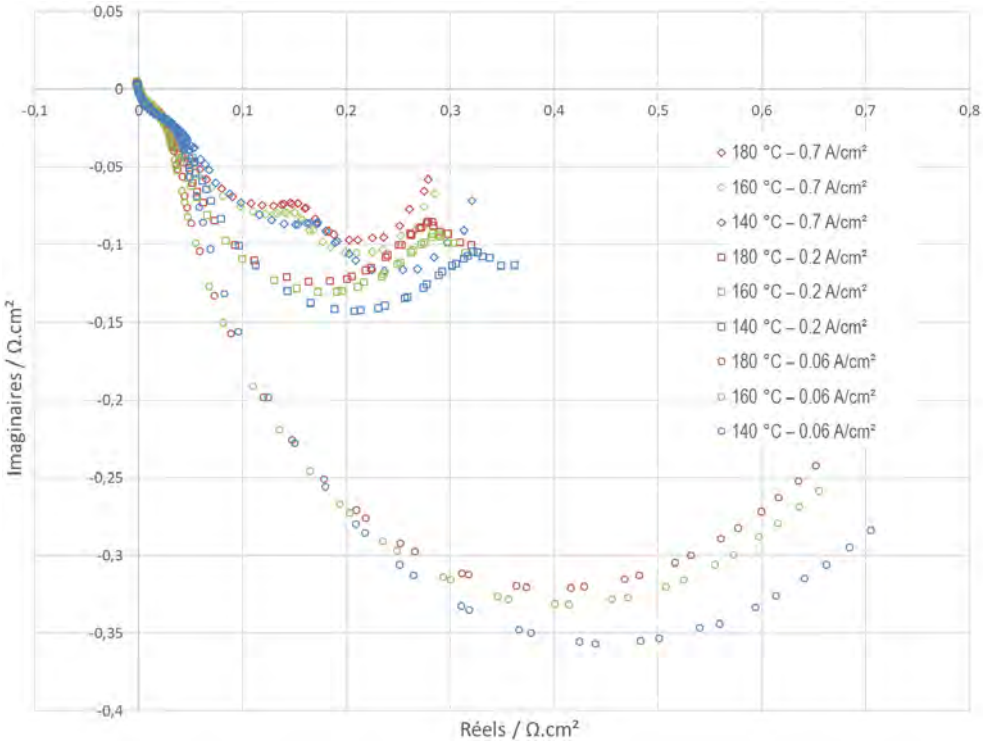


FIGURE 2.14 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes températures (rouge : 180 °C, vert : 160 °C, bleu : 140 °C) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

2.3.2.5 Influence du gaz oxydant

La figure 2.15 montre des spectres d'impédance obtenus en O_2 et en air avec l'AME Advent^{PBI} n°8. La R_{HF} a été soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe [47]. Nous observons premièrement que les arcs de cercle ont un diamètre plus faible en O_2. Or, R_{act} ne devrait pas dépendre de la pression partielle d'O_2 (voir équation 2.1c). Il est donc probable qu'un autre phénomène vient modifier la réponse de la cellule, tel que l'oscillation des gaz dans les canaux (cf. 2.3.2.1). Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'un biais entre R_{BF} et R_{QS}, existe même en H_2/O_2 et est serait accentué en H_2/air (une de R_{QS}, à 0,7 A.cm^{-2}, est représentée sur la figure 2.15). Ceci est cohérent avec le comportement attendu en présence des oscillations des gaz dans les canaux, car ces dernières, sont accentuées par la diminution de la pression partielle d'O_2 [Sch07a]. Concernant l'arc basse fréquence, sont augmentation est cohérente avec le comportement attendu de j_{lim}. En effet, j_{lim} est censé diminuer en H_2/air, à cause de la plus grande difficulté des gaz à diffuser en présence d'azote.

Nous remarquons également que seulement deux arcs de cercle sont visibles en O_2. Le premier semble être l'arc très haute fréquence car son diamètre est indépendant du courant. Ceci confirme qu'il ne s'agit pas de la manifestation d'un phénomène d'activation, ce qui est également le cas

46. Le phénomène d'oscillation des gaz dans les canaux semble être observé à partir de 2,4 Hz [Lab16, p. 219].
47. La figure B.25 en annexe, montre les mêmes spectres d'impédance mais sans soustraction de R_{HF}.

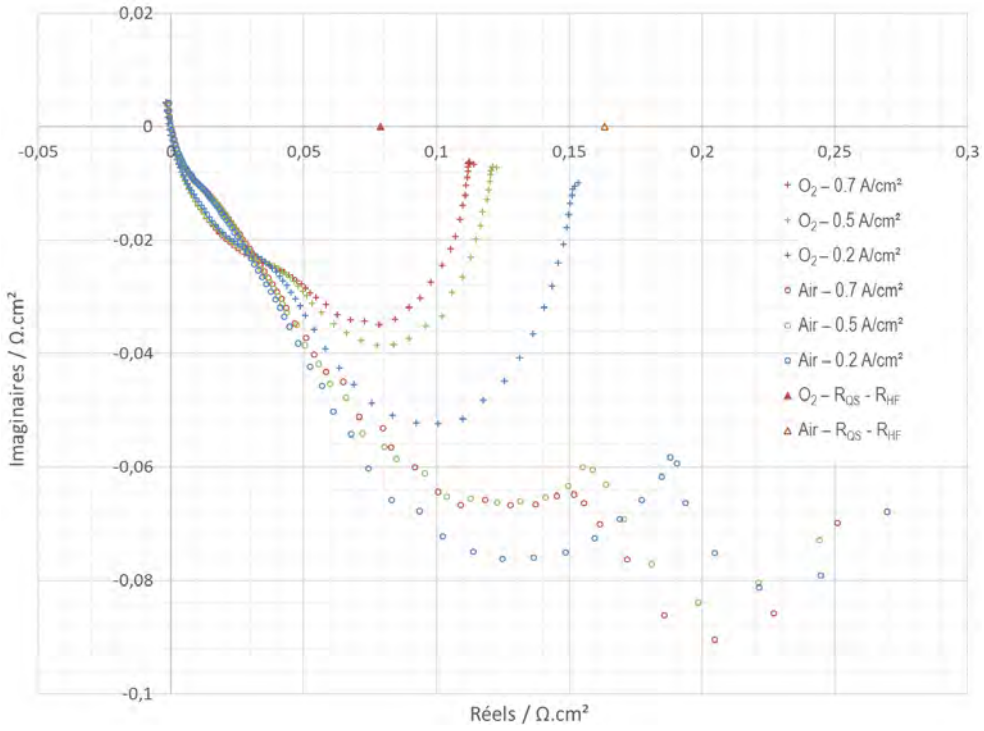


FIGURE 2.15 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air (∘) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Une estimation de R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲ et △ pour H_2/O_2 et H_2/air respectivement) est représentée, à titre indicatif, pour 0,7 A.cm^{-2} seulement. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

avec la PàCMEP-BT. Reste à déterminer si l'arc très haute fréquence est lié à la conduction des protons H^+ comme en PàCMEP-BT. Quant au second arc de cercle, son diamètre augmente lorsque le courant diminue, ce qui impliquerait qu'il s'agit d'un phénomène d'activation (arc haute fréquence).

L'arc basse fréquence ne semble pas visible, l'activation est donc probablement prépondérante en H_2/O_2 même à fort courant, comme c'est communément observé en PàCMEP-BT [Lab16, p. 106]. De plus, nous remarquons que le segment à 45° (largement confondue avec l'arc très haute fréquence) est plus long en O_2 qu'en air ou bien que l'arc très haute fréquence est plus grand en O_2. En PàCMEP-BT, un segment à 45° plus long implique une plus mauvaise conductivité protonique de la cathode [Lab16, p. 106 ; Eik99 ; Mai11]. En supposant que ce résultat soit transposable en PàCMEP-HT, nous en concluons que le fonctionnement en O_2 engendrerait une conductivité protonique plus faible. Ce résultat est difficile à interpréter, d'autant plus que le comportement est inverse dans le cas de l'AME DPS^{PBI} [48] (le segment à 45° semble plus long en air). De plus, il ne semble pas y avoir de différences de longueur entre O_2 et air pour l'AME Advent^{TPS} [49] car l'arc très haute fréquence n'est quasiment pas visible. Dans le cas de l'AME DPS^{PBI}, un segment à 45° plus long en air pourrait signifier que les débits 5 fois plus grands utilisés en air entraînent un assèchement de la CA et donc une diminution de la conductivité protonique de cette couche. Ceci est cohérent avec le fait que la R_{HF} est plus grande en air qu'en O_2 pour les trois AME (voir figure 2.15 et tableau 2.7 à la section 2.3.3 pour une comparaison des R_{HF} obtenues en O_2 et en air). Cependant, le fait que le comportement du segment à 45° soit inverse pour l'AME Advent^{PBI} ne permet pas de conclure. Nous noterons néanmoins que l'AME Advent^{PBI} possède une charge en H_3PO_4 plus grande que l'AME DPS^{PBI} donc il est possible que cela ait un impact

48. Voir figure B.26 en annexe B.2.2.
49. Voir figure B.27 en annexe B.2.2.

sur la conductivité protonique de la CA (en supposant que le segment à 45° à très haute fréquence représente bien un phénomène lié à la conduction protonique dans la CA).

Notons que toutes ces observations faites sur l'AME Advent^{PBI}, hormis concernant l'arc très haute fréquence, sont similaires pour les trois modèles d'AME.

2.3.2.6 Influence de la surstœchiométrie de gaz

Les observations faites concernant l'impact de la surstœchiométrie d'H_2 *sont confirmées par les spectres d'impédance pour les trois modèles d'AME. Nous nous contenterons ici d'illustrer cette cohérence par le biais de quelques graphes non exhaustifs.*

2.3.2.6.1 Cas de la surstœchiométrie d'H_2

La surstœchiométrie d'H_2 a un impact négligeable sur les spectres obtenus [50] avec les trois AME. En effet, les spectres sont remarquablement superposés avec les AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}, ce qui est cohérent avec l'impact négligeable sur les performances observées durant les courbes de polarisation. On notera un impact plus important de la surstœchiométrie d'H_2 en ce qui concerne les spectres d'impédance de l'AME Advent^{TPS}.

2.3.2.6.2 Cas de la surstœchiométrie d'air

La figure 2.16 montre des diagrammes de Nysquit à 160 °C et trois courants différents (0,7 , 0,2 et 0,06 A.cm^{-2}) et à différentes surstœchiométries d'air ($\lambda_{air} = 2{,}5$, $\lambda_{air} = 2$ et $\lambda_{air} = 1{,}5$) concernant l'AME Advent^{PBI} à $\lambda_{H2} = 1{,}2$ (avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe). Nous remarquons que l'arc basse fréquence augmente lorsque λ_{air} diminue. Ceci est cohérent avec le comportement attendu de j_{lim}. En effet, j_{lim} est censé diminuer lorsque la surstœchiométrie d'air diminue, à cause, notamment, de la plus faible pression partielle d'O_2 le long des canaux d'alimentation.

L'arc haute fréquence est également impacté et ce, même à 0,06 A.cm^{-2}. Ceci pourrait être dû, encore une fois, à des oscillations des gaz dans les canaux, car ces dernières, sont accentuées par la diminution de la surstœchiométrie d'air [Lab16, p. 220-222 ; Mar12]. En deçà de 0,2 A.cm^{-2}, un effet de saturation semble apparaitre au-delà de $\lambda_{air} = 2$, car les spectres sont proches entre $\lambda_{air} = 2$ et $\lambda_{air} = 2{,}5$. Les observations faites sur les AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS} [51] sont similaires.

Ainsi, les observations faites sur les spectres d'impédance montrent la présence de phénomènes parasites qui rendent très difficile l'exploitation des spectres. Le comportement de ces phénomènes parasites par rapport au changement de gaz oxydant et de surstœchiométrie d'air, indiquerait la présence d'oscillations des gaz dans les canaux. Une modélisation de l'impact de ces oscillations sur les spectres pourrait permettre de renforcer cette hypothèse.

Nous retiendrons également qu'il aurait été difficile d'envisager autant la présence d'oscillations des gaz, sans la réalisation d'SIE à plusieurs courants et plusieurs conditions opératoires. Ceci permet de séparer les différents phénomènes au sein de la PàC. En effet, selon le courant et les conditions opératoires, des phénomènes différents sont sollicités, ce qui permet de faciliter leur séparation. Une méthodologie de séparation systématique des paramètres peut être envisagée grâce à une modélisation simultanée des courbes de polarisation et des spectres d'impédance avec un seul jeu de paramètres, comme cela a déjà été fait au LAPLACE en PàCMEP-BT [Lab16 ; El 20]*. Cette méthode pourrait s'avérer fort utile dans le cas du suivi de l'état de santé de la PàC.*

50. Voir figures B.28, B.29 et B.30 en annexe B.2.2 concernant les AME Advent^{PBI}, DPS^{PBI} et Advent^{TPS} respectivement.

51. Voir figure B.31 et B.32 en annexe B.2.2 concernant les AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS} respectivement.

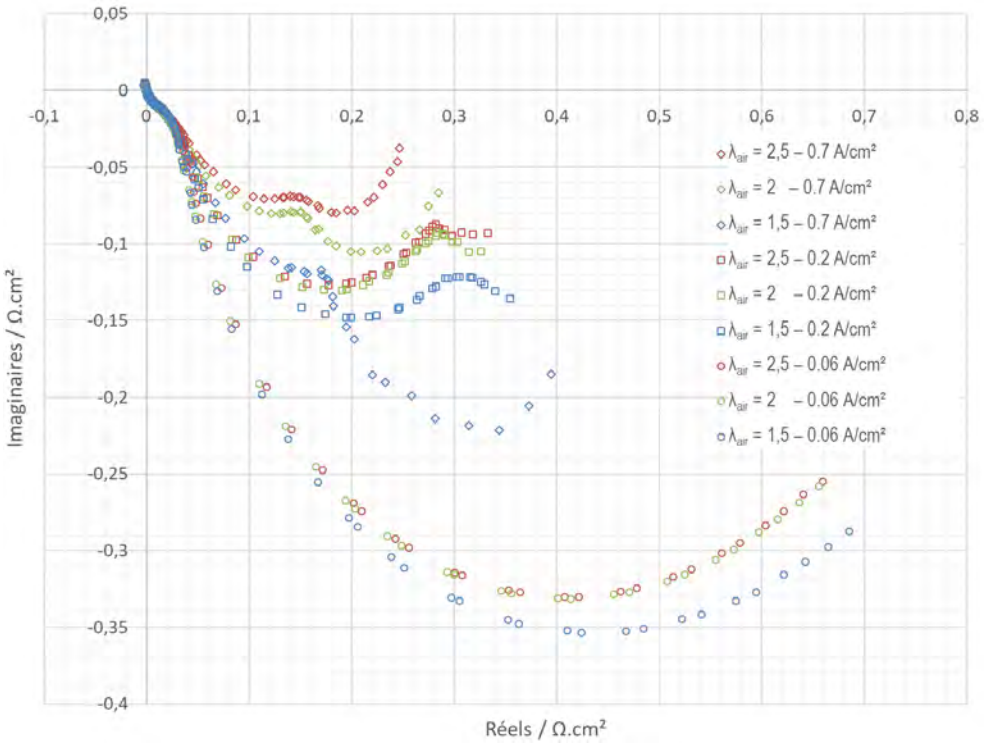


FIGURE 2.16 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}.

Nous noterons également la remarquable stabilité des spectres obtenus en PàCMEP-HT qui est probablement due à l'absence d'eau liquide.

La section suivante présentera des observations faites concernant la résistance totale d'une MC PàCMEP-HT qui est un paramètre pouvant être obtenu par SIE.

2.3.3 Observations concernant la résistance totale de la cellule

Dans cette section, nous nous concentrerons sur des observations faites concernant la résistance totale de la cellule estimée par SIE. Les influences respectives de la température, du gaz oxydant et des surstœchiométries de gaz seront abordées pour les trois modèles d'AME testés (AME Advent^{PBI} n°8, AME DPS^{PBI} n°1 *et* AME Advent^{TPS} n°1) *à l'aide des résultats issus de l'étude de sensibilité aux conditions opératoires.*

La résistance totale de la cellule comprend différentes résistances :

- résistance électrique de contact due aux interfaces entre les différentes couches de la cellule comme par exemple l'interface plaque collectrice/électrode ou encore l'interface plaque d'écoulement/plaque collectrice ;
- résistance électronique des matériaux comme la résistance des électrodes en graphite ;
- résistance ionique de l'électrolyte (due à la conduction des protons H^+). En PàCMEP-BT, elle a longtemps été considérée prépondérante par rapport aux résistances électroniques (somme des résistances électroniques des électrodes et des résistances de contact). Cependant, les membranes PàCMEP-BT devenant de plus en plus fines au fil des années, leur résistance ohmique s'est vue diminuer jusqu'à devenir du même ordre de grandeur que la

résistance électronique (qui pourrait représenter entre 35 et 50 % de la résistance totale de la MC selon le montage et l'épaisseur de la membrane en Nafion [Nit08 ; Net13]).

Cette résistance peut-être estimée par SIE car elle correspond à la partie réelle de l'impédance complexe lorsque la partie imaginaire est nulle à « haute fréquence » (voir le point ② sur la figure 2.11 à la section 2.3.2.1), d'où l'appellation de résistance haute fréquence (R_{HF}).

Nous signalons que durant les courbes de polarisation, la densité de courant minimale pour laquelle la R_{HF} a été estimée est de 0,03 A.cm^{-2}. La densité de courant maximale est comprise entre 0,7 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} selon le modèle d'AME utilisé et des conditions opératoires afin que la tension soit supérieure à 0,25 V. Pour rappel, les courbes de polarisation sont obtenues par paliers de courants décroissants et les débits de gaz sont figés à la valeur correspondant à 0,05 A.cm^{-2} en dessous de cette densité de courant [52], ce qui entraîne une augmentation des surstœchiométries de gaz.

2.3.3.1 Influence de la température

La figure 2.17 présente la R_{HF} en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour les trois modèles d'AME testés.

Nous remarquons que les trois modèles d'AME montrent des R_{HF} sensiblement différentes. Par exemple, à 160 °C et à surstœchiométrie de 1,2/2, la valeur moyenne de la R_{HF} en fonction du courant est de :

- 69 mΩ.cm^2 pour l'AME Advent^{PBI} ;
- 109 mΩ.cm^2 pour l'AME DPS^{PBI} ;
- 207 mΩ.cm^2 pour l'AME Advent^{TPS}.

L'AME Advent^{TPS} possède donc les plus grandes pertes ohmiques, l'AME DPS^{PBI} en possède quasiment moitié moins et l'AME Advent^{PBI} trois fois moins. Il ne nous est pas possible de comparer les électrolytes seuls car ceci nécessite de séparer la résistance ionique des résistances électroniques de la R_{HF} (comme cela est étudié dans les travaux de thèse de Kamil Mrozewski [Mro19]). Or, certains AME n'ont pas le même fabricant ou pas les mêmes CD donc nous ne pouvons pas supposer en première approximation que leurs résistances électroniques sont similaires et imputer les différences de R_{HF} à l'électrolyte seulement.

Malgré cela, nous pouvons tout de même observer que la plus grande R_{HF} de l'AME Advent^{TPS} est cohérente avec le fait que cet AME possède un électrolyte renforcé mécaniquement (d'après le fabricant). Il est donc possible que le matériau de renfort utilisé entraine une plus grande résistance protonique de l'AME. L'AME DPS^{PBI} possède, quant à lui, une R_{HF} plus élevée que celle de l'AME Advent^{PBI}. Ceci semble cohérent avec son électrolyte en PBI imbibé qui montre généralement une conductivité plus faible que le PBI APP utilisé par l'AME Advent^{PBI} (due au niveau de dopage significativement plus grand du PBI APP [53]).

Nous remarquons également, que la température a un impact significatif sur les R_{HF} seulement dans le cas de l'AME Advent^{TPS}. Concernant les autres AME, ce n'est pas le comportement attendu, en considérant que l'évolution de la conduction ionique de l'électrolyte évolue sensiblement selon une loi de type Arrhenius [54].

2.3.3.2 Influence du courant de PàC

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.18, l'AME Advent^{PBI} montre un comportement similaire de R_{HF} en fonction du courant quel que soit λ_{air} : R_{HF} diminue globalement avec

52. Voir partie 2.2.2.1 concernant les caractérisations pour plus de détails concernant la mise en œuvre de l'obtention des courbes de polarisation avec SIE.
53. Voir section 1.2.4.1 au chapitre 1 pour plus de détails concernant les méthodes de dopage de du PBI/H_3PO_4.
54. Voir annexe A.5.3.2.2 concernant la conductivité du PBI/H_3PO_4

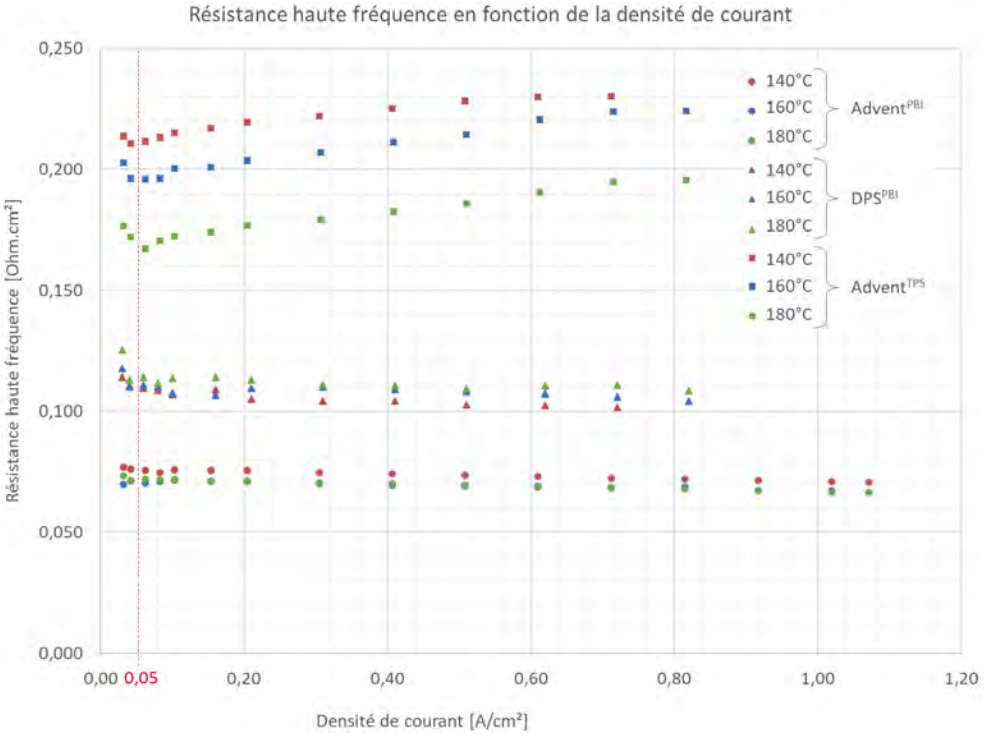


FIGURE 2.17 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour plusieurs modèles d'AME et différentes températures de fonctionnement : 140, 160 et 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

l'augmentation du courant. Nous observons le même comportement [55] avec l'AME DPS^{PBI}. Ceci pourrait s'expliquer en grande partie par le fait qu'à fort courant, une plus grande hydratation de l'électrolyte peut être atteinte grâce à la plus grande production d'eau, ce qui augmenterait la conductivité du milieu [56]. Ceci semble être cohérent avec l'augmentation de la résistance en dessous de 0,05 $A.cm^{-2}$ car la surstœchiométrie augmente et provoque, a priori, un assèchement de l'électrolyte (l'impact de la surstœchiométrie sur la R_{HF} sera abordé à la section suivante).

Dans le cas de l'AME $Advent^{TPS}$, R_{HF} croît avec l'augmentation du courant (voir figure 2.19). Ce phénomène est difficile à expliquer sans information concernant l'électrolyte utilisé. Néanmoins, il semble lié à l'hydratation de l'électrolyte comme dans le cas du PBI/H_3PO_4. En effet, nous observons une augmentation de la résistance en dessous de 0,05 $A.cm^{-2}$ ce qui est cohérent avec un assèchement comme dans le cas des AME $Advent^{PBI}$ et DPS^{PBI} (l'impact de la surstœchiométrie de gaz sera traité dans la section suivante).

Remarque : la R_{HF} estimée par SIE, au courant minimal pour $\lambda_{air} = 2$ sur la figure 2.18, semble anormale. Il est possible qu'il y ait eu une erreur de mesure puisque l'estimation de R_{HF} est relativement sensible à l'environnement électromagnétique proche, à cause des fréquences utilisées (≈ 10 kHz). C'est pourquoi l'estimation de R_{HF} est généralement moyennée sur un grand nombre de périodes de la sollicitation sinusoïdale (supérieur à 100 périodes). Ceci n'engendre pas une augmentation du temps de mesure visible à l'échelle humaine étant donné la fréquence, de la sollicitation sinusoïdale, à laquelle la R_{HF} est estimée. Malgré cela, la sensibilité de l'estimation de R_{HF} à l'environnement nous encourage à rester prudents quant à l'exploitation quantitative des valeurs mesurées. De fait, les mesures hors des tendances globales seront rarement commentées

55. Voir figure B.34 en B.
56. Voir figure A.19 en annexe A.5.3.2.2.4 montrant le lien entre conductivité et hydratation de l'électrolyte.

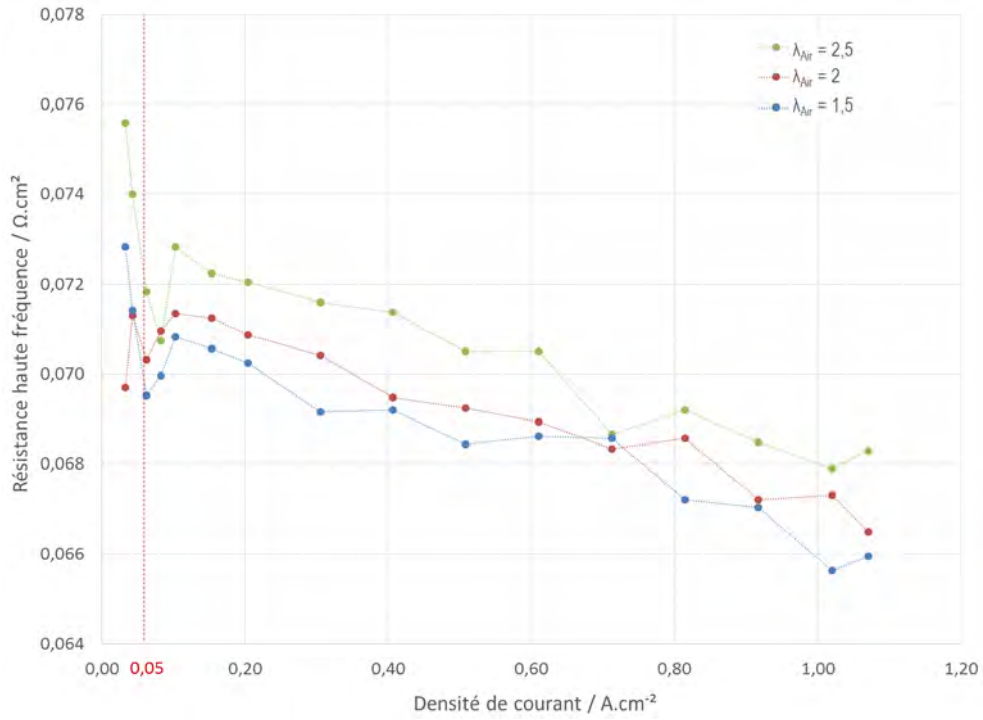


FIGURE 2.18 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

durant la suite.

2.3.3.3 Influence de la surstœchiométrie de gaz

La figure 2.19 montre la R_{HF} pour différentes surstœchiométries d'air pour l'AME Advent^{TPS}. Nous remarquons que la R_{HF} est sensiblement plus faible à une surstœchiométrie d'air (λ_{air}) de 1,5, ce qui est cohérent avec l'hypothèse que l'électrolyte de l'AME Advent^{TPS} est sensible à l'hydratation. On remarque cependant une différence faible entre 2 et 2,5 de λ_{air}, ce qui est probablement dû à un effet de saturation de l'impact de l'assèchement.

Dans le cas des AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}, l'impact de la surstœchiométrie d'air[57] est bien moins marqué que dans le cas de l'AME Advent^{TPS}, à l'instar des différences qui ont été constatées concernant l'impact de la température également bien moindre. Il n'y a pas de tendances très claires. Le cas $\lambda_{air} = 1{,}5$ est globalement favorable pour minimiser la R_{HF}, mais le cas de l'AME Advent^{PBI} à 180 °C invite à la prudence d'interprétation car las résultats pour $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 sont très proches. Dans le cas de l'AME DPS^{PBI}, à 180 °C, c'est même le cas $\lambda_{air} = 2$ qui est le plus défavorable et non le cas $\lambda_{air} = 2{,}5$. Tout comme pour le comportement face à des températures différentes (figure 2.17), il est très délicat d'apporter des explications ici sur le comportement hydrique pour les électrolytes PBI/H_3PO_4. Retenons malgré tout que, comme pour la température, l'impact de λ_{air} est assez faible sur R_{HF}.

On notera également que l'impact de λ_{H2} sur R_{HF} est négligeable comparé à l'impact de λ_{air} (comme on peut le voir, dans le cas de l'AME Advent^{PBI}, sur la figure B.37 en annexe B.2.3).

57. Voir figure B.33 et B.34 en annexe B.2.3, respectivement, pour l'AME Advent^{PBI} et l'AME DPS^{PBI} à 180 °C et la figure 2.18 pour l'AME Advent^{PBI} à 160 °C.

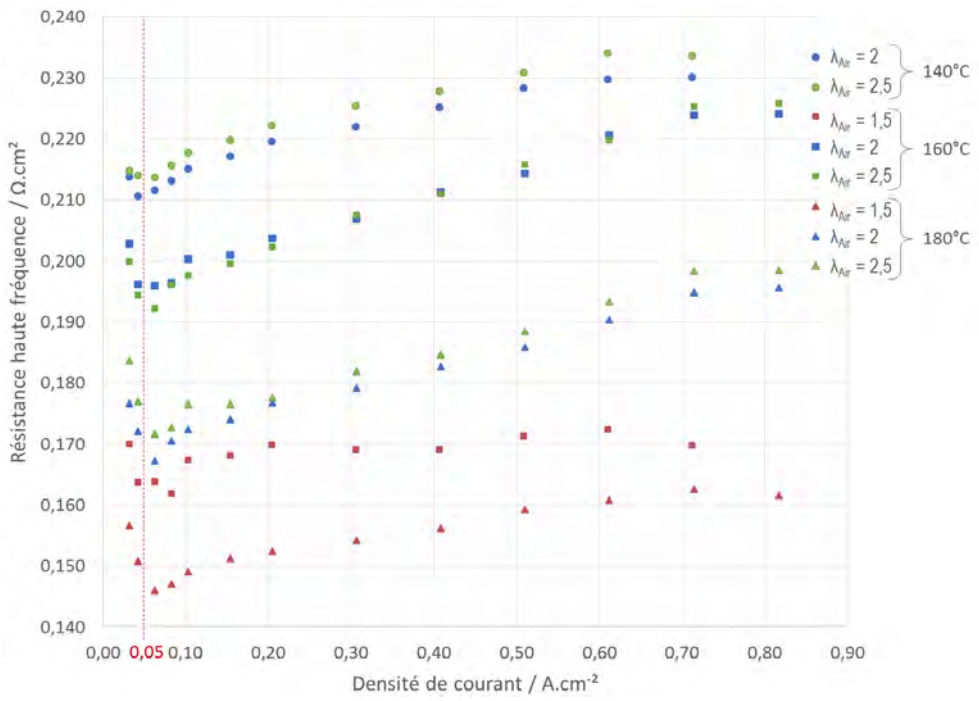


FIGURE 2.19 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour un AME Advent^{TPS} et différentes températures (● : 140 °C, ■ : 160 °C et ▲ : 180 °C) et λ_{air} (rouge : 1,5[a], bleu : 2 et vert : 2,5). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.
a. La courbe correspondant à 140 °C et $\lambda_{air} = 1{,}50$ n'est pas présente sur la figure car cet essai n'a pas été effectué avec cet AME suite à un arrêt prématuré des essais causé par une dégradation de l'AME.

2.3.3.4 Influence du gaz oxydant

Globalement, la R_{HF} est plus faible en O_2 qu'en air pour les trois modèles d'AME comme nous pouvons le voir sur le tableau 2.7 qui donne l'écart de R_{HF} entre O_2 pur et air pour deux densités de courant : 0,2 et 0,7 A.cm^{-2}. Le débit 5 fois plus faible utilisé en O_2 pourrait expliquer ce résultat car l'électrolyte serait ainsi moins asséché.

TABLEAU 2.7 – Résistance haute fréquence (R_{HF}) à 0,2 et 0,7 A.cm^{-2} observée lors de l'aller des courbes de polarisation obtenues pour différents modèles d'AME avec différents gaz oxydants (O_2 et Air). Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

		0,2 A/cm²			0,7 A/cm²		
		R_HF [Ω/cm²]	Ecart Relatif / AME Advent PBI [%]	Ecart Relatif / O2 [%]	R_HF [Ω/cm²]	Ecart Relatif / AME Advent PBI [%]	Ecart Relatif / O2 [%]
O2	Advent PBI	0,067	N/A	N/A	0,067	N/A	N/A
	DPS PBI	0,106	58	N/A	0,103	54	N/A
	Advent TPS	0,191	184	N/A	0,205	207	N/A
Air	Advent PBI	0,070	N/A	3,5	0,068	N/A	0,8
	DPS PBI	0,112	61	5,1	0,108	60	5,3
	Advent TPS	0,208	198	8,8	0,244	261	18,8

La figure 2.20 montre la R_{HF} de l'AME Advent^{TPS} en O_2 et en air. Nous remarquons que le phénomène de croissance de R_{HF} avec l'augmentation du courant est également présent en H_2/O_2. Néanmoins ce phénomène semble moins marqué en H_2/O_2 qu'en H_2/air. De plus, l'écart entre l'aller (courant décroissant) et le retour (courant croissant) est plus prononcé en H_2/air également. La croissance de R_{HF} en fonction du courant semble donc être liée au débit de gaz

(gaz oxydant dans ce cas précis). Cependant, la surstœchiométrie restant constante au-dessus de 0,05 A.cm^{-2}, seul le débit de gaz dans les canaux augmente. Il est possible que la vapeur d'eau soit davantage évacuée lorsque le débit augmente, ce qui provoquerait un assèchement de l'électrolyte. Ceci est cohérent avec l'écart entre l'aller et le retour à fort courant puisque l'AME est laissé à 0,8 A.cm^{-2} durant 15 min avant la SIE, ce qui laisserait plus de temps pour assécher l'électrolyte. Cet écart est encore plus marqué en H_2/air où les débits de gaz sont plus élevés. Ces phénomènes d'assèchement n'étant pas observés avec les AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}, on peut supposer qu'ils sont dus au matériau d'électrolyte qui est différent dans le cas de l'AME Advent^{TPS}.

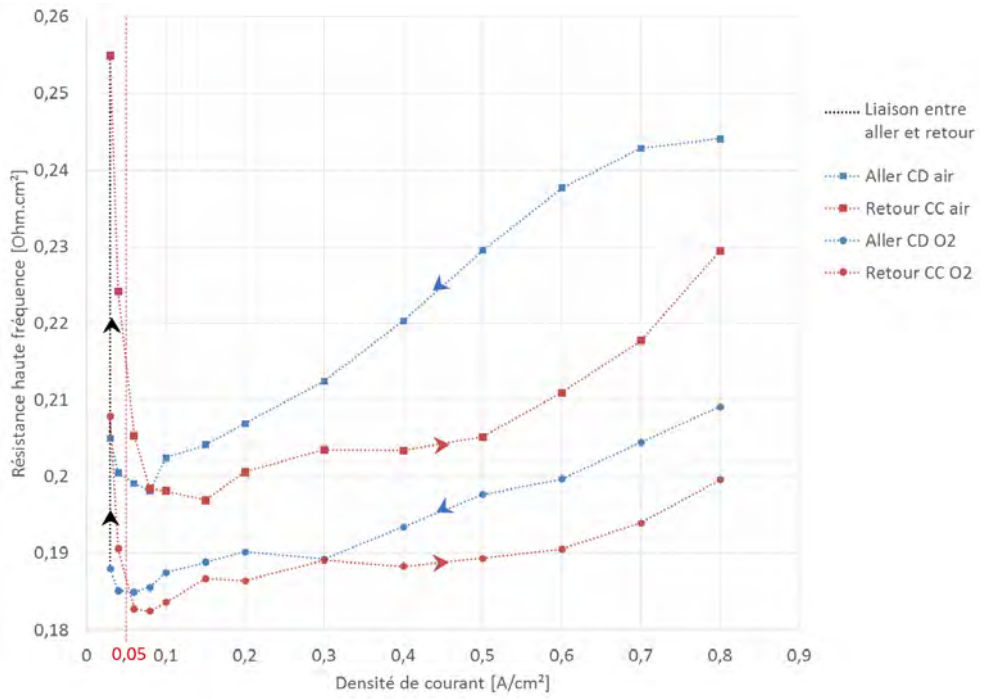


FIGURE 2.20 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME Advent^{TPS} à 160 °C et avec différents types de gaz oxydant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

Remarque concernant l'assèchement à faible courant : durant le tracé d'une courbe de polarisation, les paliers de courant les plus faibles (en dessous de 0,05 A.cm^{-2}, soient les paliers de 0,03 à 0 A.cm^{-2}) ne comportent pas de SIE. De plus, les débits de gaz sont maintenus constants en dessous de 0,05 A.cm^{-2} (donc la surstœchiométrie augmente lorsque le courant diminue) et il y a un passage d'une minute à vide (à courant nul) où il n'y a pas d'eau produite par la PàC. Tout ceci entraîne un assèchement de l'électrolyte qui expliquerait le fort écart de R_{HF} entre l'aller et le retour sur la figure 2.20. Cet écart, même s'il est bien moins prononcé, est également présent pour les AME Advent^{PBI} (écart faible) et DPS^{PBI} (écart un peu plus grand). Voir figure B.35 et B.36 en annexe B.2.3 respectivement.

Le comportement des trois AME en ce qui concerne l'évolution du R_{HF} en fonction des conditions opératoires est globalement complexe à appréhender. Les deux AME mettant en œuvre du PBI/H_3PO_4 ont des comportements relativement proches dans le sens où ils sont au final assez peu impactés (au plus 12 %) par la température, le courant et les surstœchiométries des gaz. Leurs R_{HF} suivent les mêmes tendances à l'exception du cas de l'impact de la température. L'AME

DPS^{PBI} est, malgré tout, assez nettement plus sensible aux conditions opératoires que l'AME $Advent^{PBI}$.

L'AME $Advent^{TPS}$ en revanche, montre un comportement différent qu'il ne nous a pas été possible d'expliquer assurément comme notamment l'augmentation de R_{HF} avec le courant. Davantage de connaissances concernant la structure de l'électrolyte pourraient permettre d'apporter des éléments de réponse. L'AME $Advent^{TPS}$ est, en effet, très clairement beaucoup plus sensible aux conditions opératoires comparé aux deux autres : typiquement des variations de 15 à 20 % sont observées alors que l'ordre de grandeur est typiquement de 5 à 10 % pour les deux autres.

2.3.4 Observations concernant le rodage

Après fabrication, une phase de rodage est généralement préconisée pour les AME PàCMEP avant leur utilisation (voir la mise en œuvre utilisée à la section 2.2.3.2). Les conditions opératoires sont généralement maintenues constantes (courant ou tension, température, débits, pressions) durant cette phase et une augmentation de la tension est couramment observée.

Cette section a pour objet l'observation expérimentale du comportement d'AME PàCMEP-HT lors de la phase de rodage. Il est cependant à noter que les résultats présentés ici sont issus de diverses campagnes d'essai n'ayant pas pour but l'étude du rodage[58]*. C'est pourquoi une certaine inhomogénéité est présente dans les protocoles de test (durée du rodage et caractérisation après rodage).*

La figure 2.21 montre la tension à 0,2 $A.cm^{-2}$ durant le rodage de 11 AME à 160 °C (AME $Advent^{PBI}$ et DPS^{PBI}) et 180 °C (AME $Advent^{TPS}$). Concentrons-nous sur les AME $Advent^{PBI}$, dans un premier temps, dont le fabricant préconise 100 h de rodage à 160 °C. Nous remarquons que les AME $Advent^{PBI}$ du lot n°1 montrent différentes allures de tension lors du rodage. Les AME $Advent^{PBI}$ n°4, 5 et 7 semblent avoir un comportement similaire lors du rodage et différent des AME $Advent^{PBI}$ n°1 et 3 dont la tension est globalement plus élevée. L'AME $Advent^{PBI}$ n°2, quant à lui, semble isolé avec une tension plus faible.

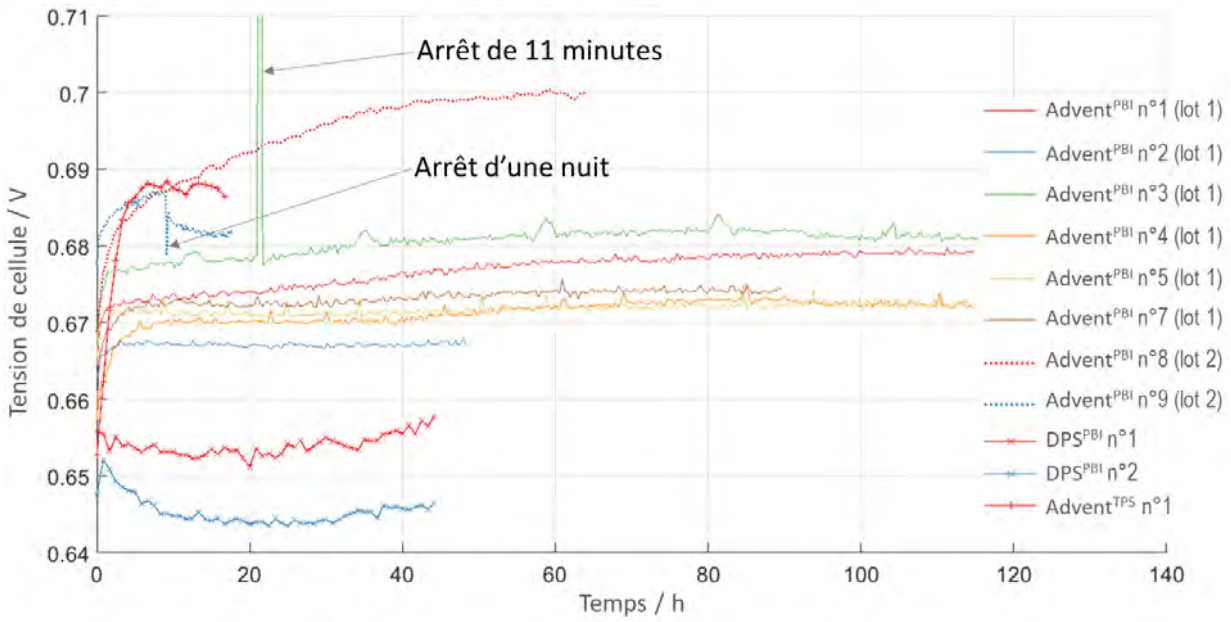


FIGURE 2.21 – Tension de cellule en fonction du temps durant la phase de rodage de différents AME à 0,2 $A.cm^{-2}$. L'arrêt d'une nuit, le cas échéant, n'est pas représenté sur le graphe (les tensions de rodage avant et après l'arrêt ont été jointes bout à bout). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C (AME $Advent^{PBI}$ et DPS^{PBI}) et 180 °C (AME $Advent^{TPS}$) - Pressions : P^*_{atm}.

58. Voir section 2.2.3 pour un aperçu des différentes campagnes réalisées durant ces travaux.

En revanche, lorsque l'on regarde l'augmentation de la tension par rapport à la tension initiale[59], présentée sur la figure 2.22, les observations sont différentes. En effet, les AME Advent^{PBI} n°1, 3, 4 et 7 montrent un comportement similaire avec environ 2 % d'augmentation de tension contre 1 %, voire moins, pour les AME Advent^{PBI} n°2 et 5. Au regard de l'augmentation relative de tension, les AME Advent^{PBI} semblent montrer une certaine homogénéité pour 4 AME sur 6 contrairement à ce que laissait penser l'observation de la tension absolue.

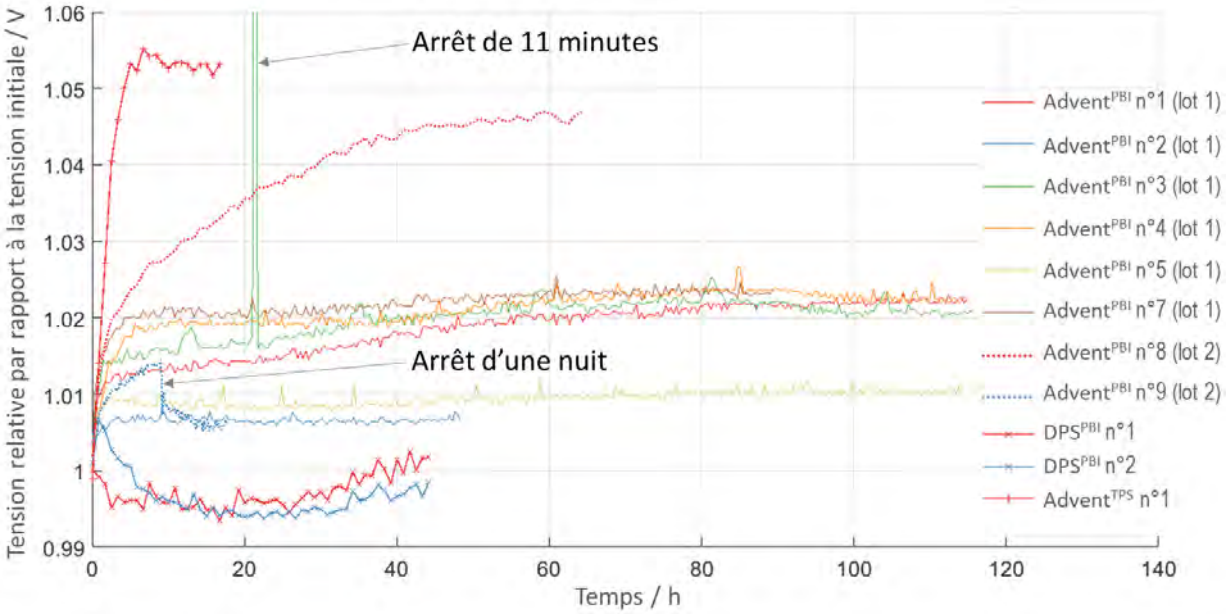


FIGURE 2.22 – Tension de cellule relative par rapport à la tension initiale[59] en fonction du temps durant la phase de rodage de différents AME à 0,2 A.cm^{-2}. L'arrêt d'une nuit n'est pas représenté sur le graphe (les tensions de rodage avant et après l'arrêt ont été jointes bout à bout). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C (AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}) et 180 °C (AME Advent^{TPS}) - Pressions : P^*_{atm}.

À l'inverse, les AME du lot n°2 (AME Advent^{PBI} n°8 et 9) semblent montrer une certaine homogénéité de tension en début de rodage, ce qui n'est pas visible sur la tension relative par rapport au début du rodage. Nous signalons également que l'interruption du rodage de l'AME Advent^{PBI} n°9 durant la nuit (avec inertage sous azote) a perturbé le rodage et la tendance initiale à l'augmentation de la tension est devenue une tendance à la diminution. Ceci n'a pas été observé lors d'un arrêt de sécurité survenu durant le rodage de l'AME Advent^{PBI} n°3 après 20,5 h d'une durée de 11 min (2 min à vide puis 9 min de rampe de courant de démarrage). En effet, pour cet AME, une modification de l'allure de la tension est observée durant les trois premières heures après la reprise du rodage. Passé cette période, la tension semble reprendre sa trajectoire initiale. Cependant, l'arrêt n'a été que de quelques minutes dans ce cas et avec un inertage azote côté anode seulement.

Concernant les AME DPS^{PBI}, le comportement est plus atypique pour une PàC car la tension décroît en début de rodage pour croître ensuite. Dans le cas de l'AME DPS^{PBI} n°1, la tension a fini par devenir quasi-équivalente à celle de début de rodage. Un rodage plus long aurait été nécessaire pour savoir si une stagnation avait été atteinte. Il en est de même pour l'AME DPS^{PBI} n°2 dont la tension est légèrement plus faible en fin de rodage qu'au début (moins de 0,5 % plus faible). On notera que le fabriquant préconise 48 h de rodage et que nous n'en avons effectué que

59. La tension relative par rapport à la tension initiale est calculée à chaque instant grâce à la tension de la cellule divisée par la moyenne de la tension lors de la première minute après que le courant de rodage soit établi. Ainsi, la tension relative n'est définie qu'après une minute de rodage. Ce choix de moyenner sur 1 minute est arbitraire et il a pour but de « lisser » les disparités entre AME inhérentes aux mises en gaz manuelles lors des démarrages.

44 h pour les deux AME DPS^{PBI}.

L'AME Advent^{TPS} n°1 est le seul a avoir été rodé à 180 °C (nous rappelons que 180 °C est la température nominale de fonctionnement préconisée par le fabricant pour l'AME Advent^{TPS}). La tension relative est significativement plus haute que pour les autres modèles d'AME et le temps de rodage semble également significativement plus court : moins de 9 h avant d'atteindre un maximum de tension sachant que le fabricant conseille 14 h de rodage à cette température.

De manière générale, l'augmentation de la tension semble faible durant le rodage car elle est de 2 % maximum pour l'AME Advent^{PBI}, quasi-nulle pour l'AME DPS^{PBI} (rodage plus long nécessaire pour conclure) et de 5 % pour l'AME Advent^{TPS}. Cependant, si l'on considère la fin de vie d'une PàC après une perte de 10 % [Sou10a] de performances au cours de sa vie, alors gagner 2 % en début de vie semble important.

La figure 2.23 montre la tension en fin de rodage pour chaque AME, la tension après la première caractérisation et également la tension relative en fin de rodage. Il est à noter que les caractérisations sont différentes pour chaque AME mais contiennent *a minima* une courbe de polarisation. On notera également que la mesure de tension est faite après 1 minute à 0,2 A.cm^{-2} après le tracé de la courbe de polarisation, les performances sont donc similaires aux performances obtenues lors d'une courbe de polarisation. En effet, durant les courbes de polarisation, la tension est mesurée après 1 min sur chaque palier de courant [60]. Cette mesure de tension n'est donc pas faite dans des conditions identiques à celles du rodage (hydratation de l'électrolyte, pressions des gaz, température, état d'oxydation du catalyseur [Tog18]). Nous observons sur la figure 2.23 que la tension après caractérisation est plus élevée que la tension en fin de rodage pour la majorité des AME, utilisant du PBI/H_3PO_4, sauf pour les AME Advent^{PBI} n°3 (0,29 % plus élevée), 8 (2,6 % plus élevée) et 9 (0,27 % plus élevée). Cependant, l'écart relatif [61] est inférieur à 1 % en valeur absolue sauf pour l'AME Advent^{PBI} n°8 (2,6 %) et l'AME Advent^{TPS} n°1 (5 %). Concernant les AME Advent^{PBI} du lot n°1, la tension de fin de rodage est en moyenne de 674 mV contre 676 mV après caractérisation soit 0,2 % d'écart. De plus, les tensions de fin de rodage sont relativement proches (1 % d'écart) pour les AME Advent^{PBI} de ce lot. Les AME Advent^{PBI} du lot n°1 montrent donc une certaine homogénéité de tension malgré des profils de rodage différents.

Concernant les AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS}, nous ne possédons les résultats que pour un seul AME de chaque modèle (car un seul AME Advent^{TPS} a été testé et un seul AME DPS^{PBI} a subi des caractérisations après rodage). Nous ne pouvons donc pas chercher une tendance de comportement après une première période de caractérisation pour ces deux modèles d'AME.

Le rodage d'un seul AME (AME Advent^{PBI} n°2) a fait l'objet d'une étude plus poussée, via le tracé de SIE toutes les heures de 50 kHz à 1 Hz. Les résultats de cette étude ont été placés en annexe B.2.4.2, pour le lecteur intéressé, car cet AME semble peu représentatif, puisqu'il possède un comportement différent des autres (en matière d'évolution de tension). De plus, aucune tendance marquée ne se dégage de cette étude.

Nous retenons qu'une homogénéité apréciable des résultats est obtenue avec les AME Advent^{PBI} du lot n°1 grâce à un certain nombre d'essais effectués à l'aide d'un protocole de test similaire. Ce résultat est surprenant car la phase de rodage pourrait, à première vue, sembler relativement aléatoire avec les nombreux phénomènes complexes et interdépendants mis en jeu (mouvements d'impureté de fabrication, redistribution de l'électrolyte [Qi06, p. 1130-1131 ; Sch09, p. 205]*, ré-organisation des particules de catalyseur les moins stables, évacuation d'eau* [Hen10]).

60. Voir partie 2.2.2.1 concernant les caractérisations pour plus de détails concernant la mise en œuvre de l'obtention des courbes de polarisation avec SIE.

61. Le tableau B.3 en annexe B.2.4.1 donne les valeurs des écarts relatifs entre la tension en fin de rodage et la tension lors de la première caractérisation.

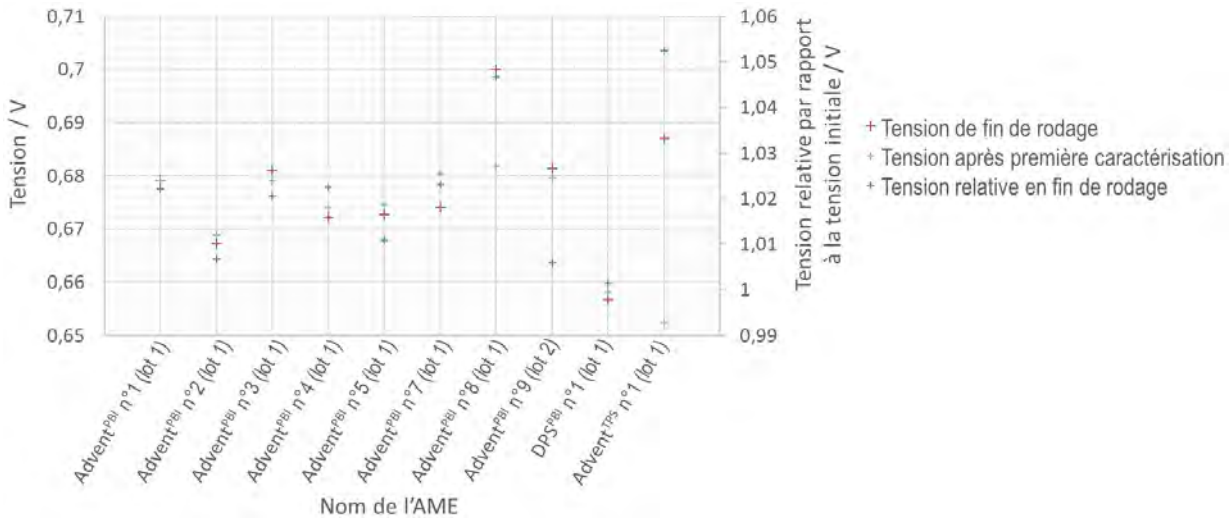


FIGURE 2.23 – Tension de cellule en fin de rodage et après une première caractérisation (axe de gauche) et tension relative par rapport à la tension initiale[59] (axe de droite) pour différents AME à 0,2 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C (AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI}) et 180 °C (AME Advent^{TPS}) - Pressions : P^*_{atm}.

Nous notons également que l'interruption du rodage peut avoir des conséquences significatives sur l'évolution de la tension. Le principe de précaution nous incite donc à effectuer le rodage sans interruption comme le préconise le fabricant. Il serait tout de même intéressant d'étudier plus profondément l'impact d'un arrêt sur le rodage selon des conditions différentes (arrêt avec ou sans inertage, avec ou sans refroidissement, durée de l'arrêt). Pour finir, nous manquons également de données concernant le rodage des AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS}, il serait donc intéressant d'effectuer au moins une dizaine de rodages sur chaque technologie afin d'espérer dégager une tendance. L'utilisation de la SIE tout au long du rodage perpétrait, également, d'apporter des éléments de compréhension concernant les phénomènes mis en jeu lors du rodage.

2.3.5 Observations concernant le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude

Le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude, ou simplement « balayage », est décrit à la section 2.2.2.1. Cette caractérisation est quasi-absente de la littérature PàCMEP en général et n'a pas été rencontrée dans la littérature PàCMEP-HT consultée au cours de ces travaux de thèse. Les essais présentés ici ont donc seulement pour but de montrer la faisabilité de ces essais en PàCMEP-HT en termes de reproductibilité et d'entrevoir la richesse de ce type de caractérisation. Cependant, la modélisation des balayages permettant une exploitation plus fine sort du cadre de ces travaux et nous ne donnerons ici que quelques pistes d'exploitations possibles.

La figure 2.24 montre cinq balayages obtenus avec un AME Advent^{PBI} à cinq fréquences différentes (0,001 , 0,1 , 0,5 , 1 et 10 Hz). Une courbe de polarisation obtenue juste avant les balayages est également représentée sur le graphe (le balayage 1 mHz et la courbe de polarisation sont isolés sur la figure B.40 en annexe B.2.5).

La mise en œuvre n'a pas été la même pour tous les balayages. En effet, le balayage 1 mHz et la courbe de polarisation ont été effectués à surstœchiométries constantes (à l'aide d'un asservissement du débit au courant de PàC) alors que les autres balayages ont été effectués avec un débit constant et égal au débit correspondant au courant maximum (50 A soit 1,1 A.cm^{-2}). En effet, il a été constaté lors de certains essais non présentés ici, qu'au dessus de 100 mHz, la régulation de débit n'était pas assez rapide pour assurer une reproductibilité acceptable des balayages. La lenteur de la régulation semblait provoquer une pénurie de gaz au niveau des sites réactifs à forts

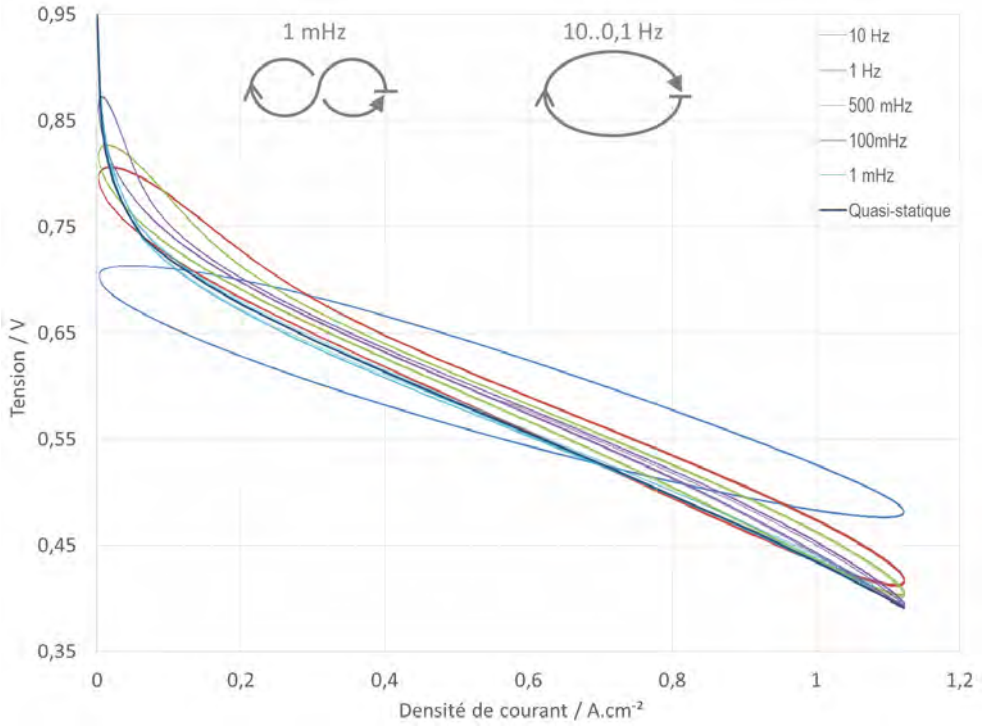


FIGURE 2.24 – Balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude à différentes fréquences (10 , 1 , 0,5 , 0,1 et 0,001 Hz) et courbe de polarisation obtenue par paliers de courant décroissant (Quasi-statique) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le symbole constitué d'une flèche se refermant sur elle-même est utilisé afin d'indiquer le sens de variation de la tension lors de l'aller-retour en courant dans un plan tension-courant. Le sens de variation du courant est également indiqué par les symboles de début et de fin de la flèche. De plus, le symbole permet de représenter un croisement de la tension entre l'aller et le retour (cas du 1 mHz). Ce symbole est inspiré de la thèse de Marwan Zeidan [Zei11].

courants, ce qui provoquait une chute significative des performances mais seulement à partir de la seconde période de balayage sinusoïdal. Nous sommes ainsi parvenus à la conclusion qu'au-delà de 100 mHz (inclus), le débit doit être fixé à la valeur maximale atteinte lors du balayage (correspondant à l'amplitude maximale du sinus de courant : 50 A soit 1,1 A.cm^{-2}) afin d'obtenir une reproductibilité acceptable.

Il est donc cohérent que les performances obtenues lors du balayage 1 mHz et de la courbe de polarisation soient plus faibles que celles obtenues pour les autres balayages qui ont ainsi été obtenus à des surstœchiométries plus élevées. Notons la remarquable reproductibilité des balayages car pour chacun d'eux, plusieurs périodes de sinus en courant sont tracées (de 4 à 20 périodes selon la fréquence de balayage) sans que l'on observe une variation significative des performances même à fort courant.

Pour les fréquences élevées, nous remarquons que les balayages « tournent dans le sens des aiguilles d'une montre » lorsque l'on part des forts courants vers les faibles courants. Ceci a déjà été observé en PàCMEP-BT au-delà de 1 Hz et ce serait caractéristique de la capacité de double couche [62] qui est majoritairement sollicitée à ces fréquences (les phénomènes diffusifs étant trop

62. Le phénomène de double couche électrochimique est présent lorsqu'on met en contact deux matériaux conducteurs de charges différents. À l'interface entre les deux matériaux, il y a accumulation de charges et transfert de charges entre les deux matériaux [Lar03, p. 61-63]. Dans le cas des PàCMEP, par exemple, à l'interface entre l'anode (conducteur électronique) et l'électrolyte (conducteur ionique), des électrons (charges négatives) vont s'accumuler côté électrode et des protons H^+ (charge positive) côté électrolyte. Ceci sera équivalent à un condensateur appelé condensateur de double couche électrochimique [Lar03, p. 61-63 ; Fon05, p. 45]. Ce phénomène est bien connu en PàCMEP-BT, mais il est moins documenté en PàCMEP-HT. Les électrodes de ces deux technologies étant similaires, des capacités de double couche du même ordre de grandeur seraient attendues à moins que la quantité de protons H^+ à l'interface CA/électrolyte soit significativement différente (ce qui est possible étant donné les différences entre les deux technologies au niveau de la CA et de l'électrolyte).

lents pour ce manifester à des fréquences aussi élevées) [Zei11, p. 216]. L'allure de la courbe s'explique par le fait que la fréquence est trop élevée pour laisser le temps à la capacité de double couche de se charger et de se décharger complètement lors d'une période de balayage. La tension oscille donc autour d'un point correspondant à un certain état de charge du condensateur de double couche. Pour des fréquences encore plus élevées, l'hystérésis deviendra de plus en plus faible car la capacité de double couche aura de moins en moins de temps pour se charger et se décharger. À l'extrême, la tension mesurée sera une droite dont la pente correspond à la R_{HF} car la capacité de double couche sera d'impédance proche de zéro à haute fréquence [Ral11, p. 164].

À 1 mHz sur la figure 2.24, nous observons un croisement de la courbe[63] aux alentours de 0,01 A.cm^{-2}. Ce type de croisement est attribué en PàCMEP-BT aux phénomènes diffusifs [Phl19 ; Zei11], à la conductivité protonique des électrodes [Zei11, p. 216], à l'hydratation de l'électrolyte [Zei11, p. 161] ou encore à l'oxydation du catalyseur [Tog18].

La R_{HF} a été estimée par SIEC tout au long du balayage 1 mHz (toutes les 2 s environ) et la figure 2.25 donne un aperçu des résultats obtenus. Nous remarquons que la R_{HF} augmente fortement aux alentours de 0 A.cm^{-2}. Ceci est probablement dû à un assèchement provoqué par les fortes surstœchiométries présentes en dessous de 0,05 A.cm^{-2} comme nous l'avons évoqué à la section 2.3.3 traitant d'observations faites sur R_{HF}. Notons également que la R_{HF} est plus élevée lors de l'aller (courant décroissant) que lors du retour (courant croissant). Ceci semble cohérent avec les observations faites durant les courbes de polarisation puisque la R_{HF} semble d'autant plus faible que le courant est élevé en quasi-statique[64]. En dynamique, ce phénomène est censé être exacerbé, donc cela semble cohérent.

Il a été vérifié que la variation de R_{HF} ne permetait pas d'expliquer le croisement de la courbe vers 0,01 A.cm^{-2}. Nous avons également observé une variation de la température (mesurée dans les plaques d'écoulement des gaz) lors du balayage 1 mHz, qui n'est pas identique à l'aller et au retour[65]. L'écart entre l'aller et le retour est de l'ordre de 1,5–2° maximum pour la densité de courant moyenne (0,5 A.cm^{-2}). La température étant plus faible lors de l'aller (courant décroissant) que lors du retour (courant croissant) ce qui est cohérent avec la variation de la R_{HF}[66]. Cette variation ne permet pas en revanche d'éxpliquer le croisement de la courbe. De plus, les autres conditions opératoires (pressions, débits) ne montrent pas d'écart entre aller et retour. En plus de la variatoin de température, nous supposons donc que l'hystérésis (de l'ordre de 4 ± 1 mV à 0,4 A.cm^{-2}) est dû à d'autres phénomènes comme par exemple l'oxydation du Pt [Tog18] ou encore l'adsorption des ions dihydrogénophosphate sur le catalyseur qui pourrait avoir une dépendance au potentiel d'électrode comme c'est le cas de l'oxydation du Pt.

En revanche, à 100 mHz le phénomène d'hystérésis est plus marqué et la variation de R_{HF} ne permet d'en expliquer qu'une faible proportion. À fort courant (au-delà de 0,6 A.cm^{-2}), il est fort probable que le phénomène d'hystérésis soit dû à la diffusion des gaz dans les électrodes qui agissent comme un réservoir tampon et peuvent ainsi créer une dynamique à basse fréquence (*i.e.* en dessous de 1 Hz environ) [Fon05]. En revanche, en dessous de 0,2 A.cm^{-2}, c'est probablement la capacité de double couche qui explique majoritairement le phénomène d'hystérésis observé, par analogie avec la PàCMEP-BT [Fon05 ; Phl19 ; Zei11]. En effet, à faible courant, les phénomènes de diffusion ont peu d'impact, ce qui n'est pas le cas des phénomènes d'activation qui, couplées avec la capacité de double couche, peuvent entraîner un phénomène d'hystérésis à fiable courant [Ral11 ; Phl19].

Selon la fréquence de balayage choisie, il est donc possible de mettre en exergue certains phénomènes et ainsi de dissocier les différentes pertes. L'identification paramétrique avec un modèle dynamique de la PàC permettrait d'estimer la capacité de double couche et les capacités de diffusion (liées aux couches de diffusion : CA, CD) par exemple [Zei11 ; Ral11 ; Fon05]. *L'accès à*

63. Voir figure B.41 en annexe B.2.5 pour un grossissement du balayage 1 mHz à faible courant.
64. Voir figure B.35 en annexe B.2.3.
65. Voir figure B.42 en annexe B.2.5.
66. Voir figures B.43 et B.44 en annexe B.2.5 concernant la variation de R_{HF} lors du balayage.

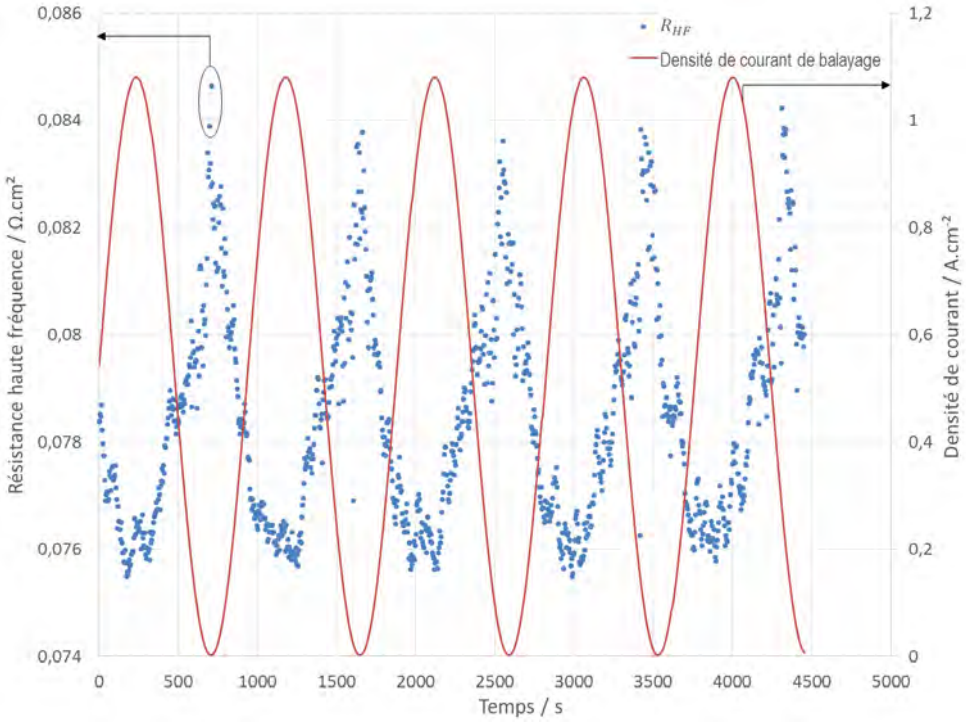


FIGURE 2.25 – Densité de courant d'un AME Advent^{PBI} (axe de droite) et résistance haute fréquence (R_{HF}) estimée par SIEC (axe de gauche) tout au long d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

ces capacités peut être intéressant pour le suivi de l'état de santé de la PàC. Le balayage sinusoïdal en courant serait donc l'une des rares caractérisations permettant d'accéder à ces deux paramètres de la PàC simultanément (avec la SIE notamment).

La section suivante présentera des observations faites concernant la voltammétrie cyclique en MC PàCMEP-HT.

2.3.6 Observations concernant la voltammétrie cyclique

Dans cette section, nous aborderons la voltammétrie cyclique en PàCMEP-HT[67]*. Nous tenterons d'interpréter les différences entre les technologies PàCMEP-HT et PàCMEP-BT et entre les différents modèles d'AME PàCMEP-HT testés. De plus, la dépendance du voltammogramme à la température sera également abordée. Durant ces travaux, la voltammétrie cyclique est vue seulement comme un outil permettant d'estimer le courant de perméation d'*H_2 *et la SEA de catalyseur cathodique, ce qui sera fort utile pour le suivi de l'état de santé de la PàC au chapitre 4 lors d'essais d'endurance. Une interprétation fine des voltammogrammes sort donc du cadre de ces travaux sachant qu'elle est délicate puisque la littérature PàCMEP-HT est encore relativement pauvre concernant cette caractérisation comparé à la littérature PàCMEP-HT.*

La figure 2.26 donne l'allure d'un voltammogramme typique en H_2/N_2[68] (obtenu par voltammétrie cyclique réalisée à l'aide d'un Autolab[69]) d'une PàCMEP-HT utilisant du PBI/H_3PO_4. Nous rappellons que nous avons utilisé une tension triangulaire[70] pour l'obtention des voltamogrammes entre 0,04 V et 0,8 V. Nous remarquons, comme en PàCMEP-BT, un pic de désorption et d'adsorption des protons H^+ sur le catalyseur (numéro ① et ③[71] sur

67. Voir section 2.2.2.1 pour plus de détails concernant la mise en œuvre de cette caractérisation.
68. Signifie que l'anode est alimentée en H_2 et la cathode en N_2.
69. Voir section 2.2.2.2 pour plus de détails concernant l'Autolab.
70. Voir figure B.5 en annexe B.1 pour une illustration du profil de tension triangulaire.
71. Notons que la zone ③ est également la conséquence d'une production d'H_2 à la cathode à cause du potentiel

la figure respectivement). Le courant de perméation d'H_2 est estimé en calculant la moyenne des deux plateaux aller et retour (numéro ⑤) [Lab16] dont l'écart est dû à la capacité de double couche qui se charge (tension croissante) et se décharge (tension décroissante) [Gén16, p. 25]. Les zones d'oxydation et de réduction du platine sont reconnaissables au-delà de 0,6 V [Tog18] (numéro ⑥). Le « pic » visible au numéro ④ sera traité dans le paragraphe suivant.

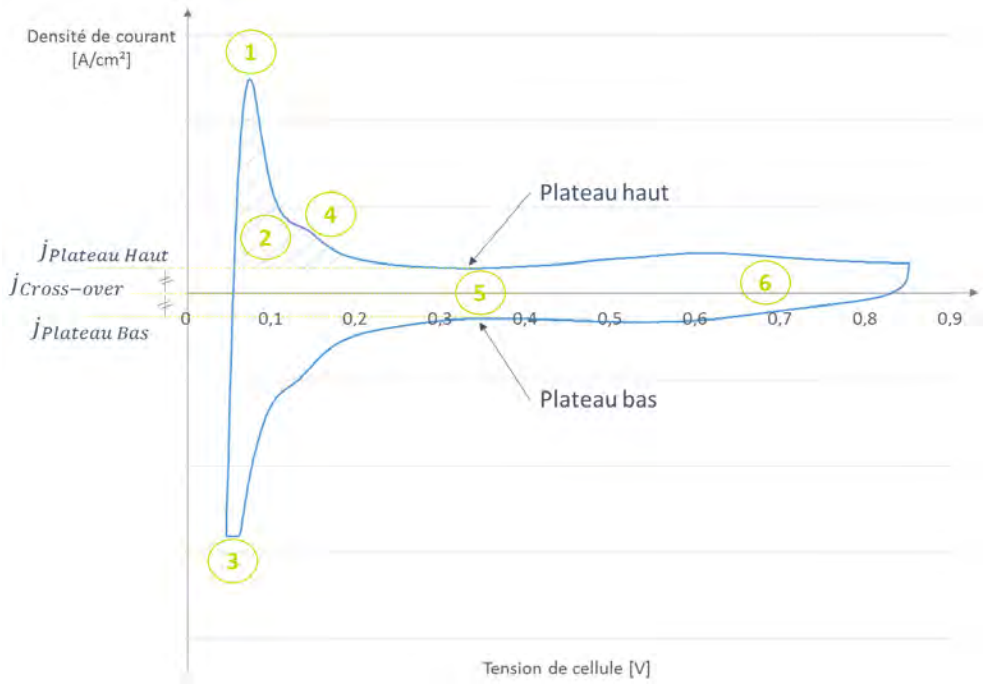


FIGURE 2.26 – Allure typique d'un voltammogramme (obtenu par voltammétrie cyclique à une vitesse de 50 $mV.s^{-1}$) avec un AME PàCMEP-HT utilisant un électrolyte en PBI/H_3PO_4 avec illustration de la mesure du courant de perméation d'H_2 : moyenne du plateau haut et du plateau bas (dans cet exemple, le courant de perméation est quasiment nul.

A la différence de la PàCMEP-BT, nous n'observons pas les deux pics liés à des impuretés [72] et à la désorption des protons H^+ (numéro ①) sur le plan cristallographique 110 des particules de platine [Gén16, p. 21 ; Ger10, p. 60]. En revanche, nous observons une distorsion du pic de désorption des protons H^+ entre 0,1 et 0,2 V (numéro ④). Ceci serait dû à la désorption des ions dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) de la surface des particules de catalyseur [Gal13, p. 6477].

En effet, dans le cas de l'acide pur (« concentré à 100 % ») et donc sans eau, l'autodissociation de l'acide phosphorique (H_3PO_4) anhydre se produit spontanément selon deux réactions [Ma04, p. A13] :

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2PO_4^- \tag{2.2}$$

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O \tag{2.3}$$

La réaction (2.2) est la réaction de dissociation de l'H_3PO_4 due au caractère acide de l'H_3PO_4. La réaction (2.3) forme de l'acide pyrophosphorique (ou acide diphosphorique : $H_4P_2O_7$) qui est un moins bon conducteur ionique que l'H_3PO_4. Lorsqu'on laisse reposer de l'H_3PO_4 pur, fraichement formé, la conductivité chute lentement jusqu'à stagner lorsqu'un équilibre est atteint entre les espèces d'H_3PO_4 et d'acide pyrophosphorique. La réaction (2.3) est beaucoup plus lente que la réaction de dissociation de l'H_3PO_4 (2.2) [Ma04, p. A13]. En outre, la présence d'eau

imposé qui est suffisamment faible [Ger10, p. 60].

72. Notons que le pic lié aux impuretés semble souvent interprété comme étant la manifestation de la désorption des protons H^+ qui se ferait sur un plan cristallographique 111 des particules de platine.

favoriserait la formation d'ions $H_2PO_4^-$ (2.4) [Li04, p. 152] :

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \tag{2.4}$$

Il y a donc toujours présence d'ions dihydrogénophosphate dans un électrolyte en PBI/H_3PO_4 possédant un excès d'H_3PO_4 (niveau de dopage supérieur à 2, cf. 1.2.4.1). L'adsorption de ces ions impacte le voltammogramme et donc l'estimation de la SEA obtenue en calculant l'aire du pic de désorption des protons H^+ au dessus du plateau haut (numéro ②). En PàCMEP-HT, il convient donc de rester prudent vis-à-vis de l'estimation de la SEA dans le but de la comparer à d'autre technologie de PàC. Même la comparaison entre deux PàCMEP-HT n'est pas évidente puisque selon ce que la PàC a vécu, il peut y avoir différentes quantités d'ions dihydrogénophosphate au niveau des sites réactifs.

Notons que le pic de désorption des ions dihydrogénophosphate (numéro ④) semble impacté par la température avec les AME Advent^{PBI}, comme on peut le voir sur la figure 2.27. Lorsque la température décroit, on observe un décalage du pic vers les plus hauts potentiels : au voisinage de 0,2 V (même observation concernant le pic de désorption des protons H^+, numéro ① : de 0,09 V à 0,15 V). En revanche, la hauteur du pic (*i.e.* le courant généré par la réaction) varie moins avec la température que dans le cas de la désorption des protons H^+. On peut donc conclure que l'activité du catalyseur vis-à-vis de l'adsorption/désorption des ions dihydrogénophosphate est faiblement dépendante de la température comparée à l'activité vis à vis de l'adsorption/désorption des protons H^+. De plus, la température semble accentuer le décalage de potentiel entre la désorption (courant positif) des ions dihydrogénophosphate et leur adsorption (courant négatif). Ceci indique que l'adsorption/désorption des ions dihydrogénophosphate peut engendrer un phénomène d'hystérésis sur des courbes de polarisation aller-retour. On retiendra également que la pic d'adsorption/désorption des protons H^+ varie sensiblement avec la température, ce qui est le comportement attendu étant donné la dépendance de l'activité catalytique vis-à-vis de la température.

Nous observons également que la densité de courant des deux plateaux ne varie pas, ce qui est cohérent car c'est caractéristique d'une capacité de double couche indépendante de la température [Gén16]. Le pic lié à l'oxydation du Pt semble augmenter lorsque la température augmente et le potentiel de la réaction semble diminuer, ce qui est cohérent avec un phénomène d'oxydation car la température accélère les réactions chimiques. On notera que la réduction de l'oxyde ne semble pas impactée par la température, le phénomène est peut être trop lent pour être visible sur un balayage à 50 mV.s^{-1} car il est plus lent que l'oxydation [Tog18]. Il ne nous est malheureusement pas possible de conclure vis-à-vis de la dépendance du courant de perméation à la température car celui-ci est trop faible pour être mesuré avec l'AME testé ici. Pour finir, la température semble impacter la production d'H_2 cathodique (numéro ③).

Lorsque nous comparons les voltammogrammes obtenus à 50 mV.s^{-1} avec les trois modèles d'AME, nous observons que l'AME Advent^{TPS} ne présente pas de pic d'adsorption/désorption des ions dihydrogénophosphate ④ (cf. figure 2.28). Cependant, il est peut-être « masqué » par le pic de désorption des protons H^+. Cet AME ne possède pas un électrolyte en PBI, néanmoins le polymère utilisé est dopé à l'H_3PO_4. Il est possible que l'interaction entre ce polymère et l'H_3PO_4 impacte la quantité d'ions dihydrogénophosphate présents dans la CA. Par exemple, s'il y a moins de molécules d'acide libres (non liées au polymère, cf. 1.2.4.1) que dans le PBI/H_3PO_4, il y aura moins de dissociation de l'acide (cf. équations (2.2) et (2.4)). Nous remarquons également que le courant de perméation est significativement plus visible avec cet AME, comparé aux deux autres.

Nous retiendrons que les voltammogrammes sont sensiblement différents en PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT au niveau des pics d'adsorption/désorption des protons H^+ *mais similaires en ce qui concerne les autres phénomènes* (*courant de perméation, oxydation du Pt*).

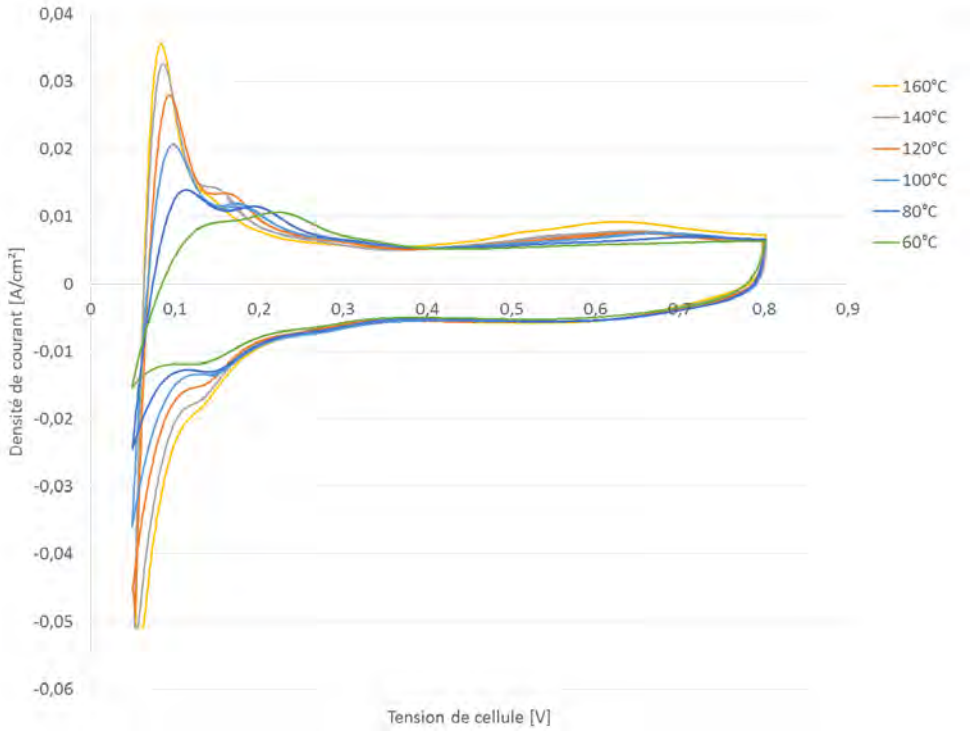


FIGURE 2.27 – Voltammogrammes à différentes températures (60, 80, 100, 120, 140 et 160 °C) d'un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 50 mV.s^{-1} – Pas de mesure : 1 mV.

Cependant, l'estimation de la SEA semble plus délicate en PàCMEP-HT à cause de l'adsorption des ions dihydrogénophosphate à la surface du catalyseur. Nous restons également prudents quant à la mesure du courant de perméation d'H_2 *car il est rare que nous mesurions un courant de perméation avec les technologies testées. Il est possible que l'*H_3PO_4 *ait un effet protecteur vis-à-vis de la création de « sténopé*[73] *». L'interprétation des voltammogrammes est donc plus difficile car les connaissances sont moindres qu'en PàCMEP-BT. Une tentative de modélisation des voltammogrammes permettrait peut-être d'en apprendre davantage sur les phénomènes mis en jeu et une meilleure estimation de la SEA pourrait ainsi être envisagée. Le modèle de voltammogramme PàCMEP-BT proposé dans la thèse de Malik Tognan* [Tog18] *pourrait être un point de départ intéressant.*

2.4 Conclusion du chapitre

Les principales observations présentées dans ce chapitre nous montrent que les trois modèles d'AME PàCMEP-HT testés ont une sensibilité à la température au premier ordre, devant la surstœchiométrie d'air. En comparaison, l'impact de la surstœchiométrie d'H_2 *semble négligeable dans la plage étudiée. Ainsi, la PàCMEP-HT semble pouvoir fonctionner à des surstœchiométries d'*H_2 *relativement faibles* (1,05) *sans que les performances instantanées ne soient impactées en MC. Le fonctionnement à des surstœchiométries d'air relativement faibles n'entraîne pas un comportement instable* (*i.e. non reproductible*) *à fort courant comme ce serait le cas lors d'un engorgement des électrodes possible en PàCMEP-BT. L'absence d'eau liquide semble ainsi éviter les engorgements, ce qui serait intéressant à l'échelle d'un système PàC complet. En effet, les faibles surstœchiométries utilisées peuvent permettre de réduire le dimensionnement de certains auxiliaires de la PàC comme le système de compression d'air ou le système de recirculation côté* H_2. *De plus, l'utilisation de faibles surstœchiométries d'air génère de l'air appauvri en* O_2 *en*

73. Trous de dimension micrométrique dans la membrane, en anglais *pinhole* (trou d'épingle).

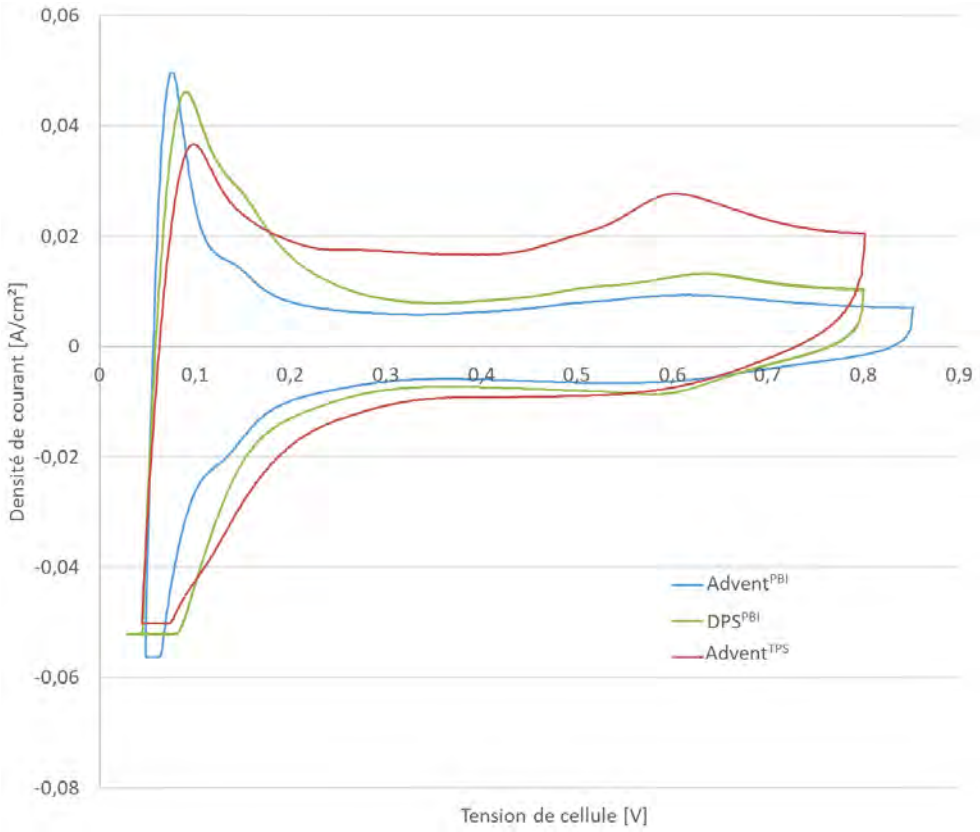


FIGURE 2.28 – Voltammogrammes des trois modèles d'AME testés. Conditions opératoires : 160 °C - H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 50 mV.s^{-1} – Pas de mesure : 1 mV

sortie de la PàC qui pourrait être de qualité suffisante afin d'inerter les réservoirs d'un avion de ligne par exemple (l'inertage des réservoirs étant obligatoire pour les avions de ligne à partir d'un certain niveau de remplissage).

Nous retiendrons également la remarquable stabilité et reproductibilité des spectres d'impédance en PàCMEP-HT. Ceci fait de la PàCMEP-HT un bon candidat pour en apprendre davantage sur les spectres d'impédance en PàCMEP. Cette stabilité permettrait également à la SIE d'être une caractérisation suffisamment fiable pour être utilisée afin d'effectuer du diagnostic en ligne.

La R_{HF} est un précieux indicateur des pertes ohmiques au sein de la MC. La SIEC permet une mesure de cet indicateur lors de nombreuses caractérisations (courbe de polarisation, balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude), ce qui peut s'avérer utile pour le suivi de l'état de santé et pour du diagnostic en ligne nécessitant des mesures de l'ordre de la seconde.

En outre, une certaine homogénéité concernant la période de rodage a été constatée avec des AME Advent^{PBI} grâce à un nombre suffisant d'essais effectués à l'aide d'un protocole de test similaire. L'étude de cette période complexe de la vie d'une PàC nécessite donc un nombre conséquent d'essais afin d'espérer dégager une tendance.

Dans ce chapitre, nous avons introduit le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude en PàCMEP-HT qui semble être l'une des rares caractérisations (avec la SIE notamment) permettant d'accéder à deux paramètres dynamiques de la PàC simultanément : la capacité de double couche et les capacités de diffusion liées aux couches de diffusion (CA, CD). La puissance de cette caractérisation associée à la stabilité de la PàCMEP-HT semble être un moyen prometteur d'accéder aux paramètres dynamiques de l'AME de manière fiable.

Il est important de garder à l'esprit que les résultats présentés ici sont issus d'une étude de sensibilité qui a provoqué des dégradations sur les AME (voir section 3.5 du chapitre 3). Chaque campagne a été menée de la même façon, donc chaque AME a vu les mêmes conditions

opératoires dans un ordre chronologique identique. Cependant, les vitesses de dégradation de chaque AME étant différentes, cela peut fausser les comparaisons. Malgré ceci, les conclusions concernant les AME Advent^{PBI} et DPS^{PBI} semblent cohérentes par rapport à ce qui est attendu vis-à-vis de la littérature et des fabricants. Seul l'AME Advent^{TPS} montre un comportement différent sachant que son électrolyte est différent et peu documenté dans la littérature. Une meilleure connaissance de la structure de cet AME et des matériaux utilisés (catalyseur, électrolyte, électrodes) nous permettrait probablement d'apporter des éléments de réponse concernant le comportement atypique de cet AME.

Tout au long de ce chapitre, nous avons souligné qu'une analyse plus fine des résultats serait possible par le biais d'une modélisation de la tension PàC. Le chapitre suivant se concentrera donc sur la modélisation de certains résultats issus de l'étude de sensibilité présentée dans ce chapitre.

Références bibliographiques du chapitre

[And09] S. J. Andreasen, J. L. Jespersen, E. Schaltz et S. K. Kær. "Characterisation and Modelling of a High Temperature PEM Fuel Cell Stack Using Electrochemical Impedance Spectroscopy". en. In : *Fuel Cells* 9.4 (août 2009), p. 463-473.

[Che06b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane". In : *Energy Conversion and Management* 47.11–12 (juill. 2006), p. 1490-1504.

[Che07b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel Cells 32.7 (mai 2007), p. 832-841.

[Eik99] M. Eikerling et A. A. Kornyshev. "Electrochemical Impedance of the Cathode Catalyst Layer in Polymer Electrolyte Fuel Cells". In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475.2 (oct. 1999), p. 107-123.

[El 20] S. El Aabid. "Méthode basée 'modèle' pour le diagnostic de l'état de santé d'une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance". Thèse de doct. INP Toulouse, 2020.

[Fon05] G. Fontès. "Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques". Thèse de doct. 2005.

[Gal13] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno et R. Marchesi. "Degradation in Phosphoric Acid Doped Polymer Fuel Cells : A 6000 h Parametric Investigation". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.15 (mai 2013), p. 6469-6480.

[Gén16] T. Génevé. "Méthodes de Diagnostic Des Piles à Combustible". Thèse de doct. Fév. 2016.

[Ger10] M. Gerard. "Fuel Cell/System Interaction Study to Optimize a Fuel Cell Generator : -Fuel Cell/Compressor Interactions- -Fuel Cell/Electrical Converter Interactions-". Theses. Université de Franche-Comté, oct. 2010.

[Hen10] C. Hensche. *Celtec-P series membrane electrode assembly technical information brochure*. BASF Fuel Cells GmbH, 2010.

[Ira11] A. Iranzo, M. Muñoz, F. J. Pino et F. Rosa. "Non-Dimensional Analysis of PEM Fuel Cell Phenomena by Means of AC Impedance Measurements". In : *Journal of Power Sources*. CONAPPICE 2010 196.9 (mai 2011), p. 4264-4269.

[Jen10] Q. L. J. O. Jensen. "Ongoing Efforts Addressing Degradation of High Temperature PEMFC". In : *Proceedings 18th World Hydrogen Energy Conference 2010-WHEC*. 2010.

[Kul13] A. A. Kulikovsky et M. Eikerling. "Analytical Solutions for Impedance of the Cathode Catalyst Layer in PEM Fuel Cell : Layer Parameters from Impedance Spectrum without Fitting". In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 691 (fév. 2013), p. 13-17.

[Lab16] I. Labach. "Caractérisation et modélisation de Piles à combustible et d'Electrolyseurs PEM à conditions opératoires variables, en vue de leur association". Thèse de doct. INP Toulouse, 2016.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Second edition. Wiley, 2003.

[Li04] Q. Li, R. He, J. Jensen et N. Bjerrum. "PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration". en. In : *Fuel Cells* 4.3 (août 2004), p. 147-159.

[Ma04] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt et R. F. Savinell. "Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 151.1 (jan. 2004), A8-A16.

[Mai10] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean et O. Lottin. “Effect of Oxygen Depletion Along the Air Channel of a PEMFC on the Warburg Diffusion Impedance”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 157.11 (jan. 2010), B1561-B1568.

[Mai11] J. Mainka. “Impédance Locale Dans Une Pile à Membrane H2/Air (PEMFC) : Études Théoriques et Expérimentales”. Thèse de doct. Nancy 1, juill. 2011.

[Mam10] M. Mamlouk, T. Sousa et K. Scott. “A High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model for Reformate Gas”. en. In : *International Journal of Electrochemistry* 2011 (déc. 2010), e520473.

[Mar12] G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas et S. Didierjean. “A Proton Exchange Membrane Fuel Cell Impedance Model Taking into Account Convection along the Air Channel : On the Bias between the Low Frequency Limit of the Impedance and the Slope of the Polarization Curve”. In : *Electrochimica Acta* 83 (nov. 2012), p. 13-27.

[Mat08] M. Mathias, D. Baker, J. Zhang, Y. Liu et W. Gu. “Frontiers in Application of Impedance Diagnostics to H2-Fed Polymer Electrolyte Fuel Cells”. en. In : *ECS Transactions* 13.13 (oct. 2008), p. 129-152.

[Moç09] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, R. Barrera et S. Ginocchio. “Long Term Testing in Continuous Mode of HT-PEMFC Based H3PO4/PBI Celtec-P MEAs for μ-CHP Applications”. en. In : *Fuel Cells* 9.4 (août 2009), p. 325-348.

[Mro19] K. Mrozewski. “Diagnostic de serrage mécanique d’une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM-BT et PEM-HT) dans les applications aéronautiques”. Thèse de doct. INP Toulouse, 2019.

[Net13] C. J. Netwall, B. D. Gould, J. A. Rodgers, N. J. Nasello et K. E. Swider-Lyons. “Decreasing Contact Resistance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells with Metal Bipolar Plates”. In : *Journal of Power Sources* 227 (avr. 2013), p. 137-144.

[Nit08] I. Nitta, O. Himanen et M. Mikkola. “Contact Resistance between Gas Diffusion Layer and Catalyst Layer of PEM Fuel Cell”. In : *Electrochemistry Communications* 10.1 (jan. 2008), p. 47-51.

[Phl19] V. Phlippoteau. “Outils et Méthodes pour le diagnostic d’un état de santé d’une pile à combustible”. Thèse INP Toulouse. Thèse de doct. 2019.

[Qi06] Z. Qi et S. Buelte. “Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBI–H3PO4 Fuel Cells”. In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1126-1132.

[Ral11] O. Rallières. “Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM”. Thèse de doct. 2011.

[Roy07] S. K. Roy, M. E. Orazem et B. Tribollet. “Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.12 (jan. 2007), B1378-B1388.

[Sam04] N. Sammes, R. Bove et K. Stahl. “Phosphoric Acid Fuel Cells : Fundamentals and Applications”. In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8.5 (oct. 2004), p. 372-378.

[Sch09] T. J. Schmidt. “High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights”. en. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. Büchi, M. Inaba et T. J. Schmidt. Springer New York, 2009, p. 199-221.

[Sch08a] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. “Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode”. In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers presented at the10th ULM ElectroChemical DaysW. Tillmetz, J. Lindenmayer10th Ulm ElectroChemical Days 176.2 (1er fév. 2008), p. 428-434.

[Sch07a] I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun et G. G. Scherer. “Oscillations in Gas Channels Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.4 (jan. 2007), B383-B388.

[Sch07b] I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun et G. G. Scherer. “Oscillations in Gas Channels II. Unraveling the Characteristics of the Low Frequency Loop in Air-Fed PEFC Impedance Spectra”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.8 (jan. 2007), B770-B782.

[Set15] B. P. Setzler et T. F. Fuller. “A Physics-Based Impedance Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Exhibiting Low-Frequency Inductive Loops”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (jan. 2015), F519-F530.

[Sou10a] T. Sousa, M. Mamlouk et K. Scott. “A dynamic non-isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. VIII symposium of the Mexican Hydrogen Society 35.21 (nov. 2010), p. 12065-12080.

[Spr96] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson et S. Gottesfeld. "Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 143.2 (jan. 1996), p. 587-599.

[Tan14] S. Tant, S. Rosini, P. .-. Thivel, F. Druart, A. Rakotondrainibe, T. Geneston et Y. Bultel. "An Algorithm for Diagnosis of Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy". In : *Electrochimica Acta* 135 (juill. 2014), p. 368-379.

[Tog18] M. Tognan. "Étude de dégradations des performances de Piles à combustible PEM BT alimentées en H2/O2 lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement". Thèse de doct. INP Toulouse, 2018.

[Van14] J. Vang. "HTPEM Fuel Cell Impedance : Mechanistic Modelling and Experimental Characterisation". English. Thèse de doct. Department of Energy Technology, Aalborg University, 2014.

[Wik18] Wikipédia. *L'encyclopédie libre*. Wikimedia Foundation, 2018.

[Yan06] Q. Yan, H. Toghiani et H. Causey. "Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) under Various Operating Conditions and Load Changes". In : *Journal of Power Sources* 161.1 (oct. 2006), p. 492-502.

[Zei11] M. Zeidan. "Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration". Theses. INP Toulouse, 2011.

Chapitre 3

Modélisation quasi-statique multicondition opératoire

Sommaire du chapitre

3.1 Introduction du chapitre 110
3.2 Modélisation quasi-statique initiale 110
3.2.1 Données expérimentales 111
3.2.2 Présentation du modèle initial 111
3.2.3 Identification paramétrique à l'aide du modèle initial 114
3.2.3.1 Algorithme d'identification paramétrique 114
3.2.3.2 Stratégies d'identifications paramétrique 115
3.2.3.3 Résultats 116
3.3 Dépendance aux conditions opératoires : perfectionnement du modèle initial 122
3.3.1 Modélisation de la densité de courant d'échange à l'équilibre (j_0) 123
3.3.1.1 Observations concernant la dépendance de j_0 aux conditions opératoires 123
3.3.1.2 Prise en compte de la dépendance à la surstœchiométrie d'air . . 125
3.3.2 Modélisation de la densité de courant limite de diffusion (j_{lim}) 129
3.3.2.1 Observations concernant la dépendance de j_{lim} aux conditions opératoires 129
3.3.2.2 Modélisation de j_{lim} dans la littérature 129
3.3.2.3 Prise en compte de la dépendance à la surstœchiométrie d'air . . 131
3.3.3 Identification paramétrique du modèle final 139
3.4 Étude de la prédictibilité du modèle final 141
3.4.1 À propos de la résistance ohmique (R_{HF}) 142
3.4.1.1 Sensibilité du modèle à des simplifications concernant la résistance ohmique (R_{HF}) 142
3.4.1.2 Discussion et choix finaux concernant la modélisation de la résistance ohmique de la cellule 143
3.4.2 Prédictibilité à l'extérieur du domaine de l'étude de sensibilité 144
3.4.3 Prédictibilité à l'intérieur du domaine de l'étude de sensibilité : réduction du domaine d'apprentissage 145
3.4.3.1 Théorie des Plans d'Expériences (PEx) fractionnaires : introduction 145
3.4.3.2 Résultats 146
3.5 Prise en compte de la dégradation engendrée par l'étude de sensibilité 150
3.5.1 Prédictibilité à l'extérieur du domaine de l'étude de sensibilité 153
3.5.2 Prédictibilité à l'intérieur du domaine de l'étude de sensibilité : réduction du domaine d'apprentissage 153

3.6 Conclusion du chapitre 155
Références bibliographiques du chapitre 156

3.1 Introduction du chapitre

La modélisation d'une PàCMEP-HT est encore peu documentée comparée à la modélisation de la PàCMEP-BT. Depuis près de vingt ans, le LAPLACE développe des modèles de PàCMEP-BT qui se veulent à la fois macroscopiques et cohérents physiquement. Un premier objectif de ce chapitre est d'obtenir une modélisation quasi-statique d'une PàCMEP-HT à partir de la modélisation développée au LAPLACE.

La modélisation quasi-statique d'une PàC permet d'accéder à certains de ses paramètres intrinsèques. Ces paramètres peuvent ensuite nous permettent de séparer et estimer différents phénomènes qui conditionnent les performances de la PàC. Cependant, la cohérence de ces paramètres est rarement garantie lorsqu'ils sont obtenus par une seule approche théorique. L'approche proposée dans ce chapitre consiste à paramétrer le modèle quasi-statique à l'aide de courbes de polarisation obtenues dans différentes conditions opératoires. Nous espérons ainsi faciliter la séparation des phénomènes qui ne réagissent pas tous de la même façon à un changement de conditions opératoires. Un second objectif de ce chapitre est donc de valider cette approche de paramétrisation multicondition opératoire.

L'obtention d'une base de données de courbes de polarisation dans différentes conditions opératoires nécessite d'effectuer une étude de sensibilité comportant de nombreux essais, ce qui peut-être long et coûteux. Il semblerait donc intéressant de posséder une modélisation de la tension de PàC qui prenne en compte la dépendance aux différentes conditions opératoires. Un tel modèle nous permettrait ainsi de prédire les performances de la PàC dans des conditions opératoires non testées. C'est pourquoi, le troisième objectif de ce chapitre est d'obtenir une modélisation quasi-statique de la tension de cellule en fonction de certaines conditions opératoires : température de la cellule, λ_{air}, λ_{H2}.

Néanmoins, un tel modèle nécessite tout de même d'être paramétré à l'aide d'un certain nombre de conditions opératoires. De nombreux essais seront donc toujours nécessaires. De fait, le quatrième objectif de ce chapitre est d'apporter des éléments concernant la faisabilité de réduire l'étude de sensibilité tout en maintenant une prédictibilité suffisante.

*Le modèle obtenu durant ce chapitre sera ensuite utilisé dans le chapitre suivant afin d'étudier le vieillissement d'un AME Advent^{PBI} lors d'un essai d'endurance à courant constant. C'est pourquoi, la validation du modèle sera faite en utilisant uniquement les courbes de polarisation concernant l'*AME Advent^{PBI} n°8 *obtenues lors de l'étude de sensibilité présentée dans le chapitre précédent.*

3.2 Modélisation quasi-statique initiale

Cette section est consacrée au modèle quasi-statique initial qui va servir de base à la modélisation quasi-statique de la PàCMEP-HT envisagée dans ce chapitre. Ce modèle à une dimension (1D) *est celui présenté dans la thèse de Guillaume Fontès* [Fon05] *et il est le fruit de plusieurs années de développement au LAPLACE. Il a depuis été amélioré afin de prendre en compte, entre autres, plusieurs couches de diffusion des gaz* (*CA et CD*)*, la diffusion des protons* H^+ *dans la CA* (*permettant de modéliser un assèchement*) [Zei11 ; Ral11] *ou encore l'oxydation du Pt* (*permettant de modéliser le doublement de la pente de Tafel*[1]) [Lab16, p. 85-86]. ***Durant ces travaux, nous nous sommes contentés d'un modèle avec une seule couche de diffusion pour cette première tentative de modélisation d'une PàCMEP-HT à l'aide de ce modèle.***

1. La pente de Tafel, qui a pour expression $^{2,303.RT}/_{\alpha nF}$, est considérée égale à 80 mV.dec^{-1} à 80 °C au-dessus de 0,8 V et égale à 140 mV.dec^{-1} au-dessous de 0,8 V pour la RRO [Lab16, p. 85-86]

*Le modèle initial sera présenté dans un premier temps. Ensuite, l'algorithme d'identification paramétrique sera explicité. Pour finir, nous chercherons à paramétrer le modèle à l'aide de données expérimentales issues de l'étude de sensibilité sur l'*AME Advent^{PBI} n°8.

3.2.1 Données expérimentales

Les données expérimentales à modéliser sont issues de l'étude de sensibilité introduite à la section 2.2.3.

Lors de cette campagne d'essais, nous rappelons au lecteur que nous avons fait varier certaines conditions opératoires (température, surstœchiométrie d'air et surstœchiométrie d'H_2) sur trois niveaux chacune. Le tableau 3.1 récapitule les valeurs des conditions opératoires explorées. **Un total de 27 combinaisons de conditions opératoires ont ainsi été testées et pour chacune d'entre elles, une courbe de polarisation a été obtenue.** De plus, quelques courbes de polarisation ont été obtenues hors du cadre de l'étude afin de valider la prédictibilité du modèle final (voir section 3.4.2).

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif des conditions opératoires explorées lors de l'étude de sensibilité.

Paramètre	Nombre de niveaux	Valeurs	Unité
T°	3	140 – 160 – 180	°C
λ_{air}	3	1,5 – 2 – 2,5	-
λ_{H2}	3	1,05 – 1,2 - 1,35	-

Nous notons que chaque combinaison de conditions opératoires sera appelée un « Point (Pnt) » de l'étude de sensibilité durant la suite de ce chapitre. Les conditions opératoires correspondantes à un Point seront données de manière concise, comme par exemple : « Pnt n°14–160–1,2/2 » pour désigner le Point n°14 à 160 °C, surstœchiométrie d'H_2 de 1,2 et surstœchiométrie d'air de 2.

3.2.2 Présentation du modèle initial

La modélisation quasi-statique est une modélisation indépendante du temps, elle est introduite à la section 1.3.1 du chapitre 1.

La cellule de PàC est modélisée comme une source de tension (U_{cell}). Cette source de tension est égale à une source de tension idéale (E_{rev}) à laquelle sont soustraites les différentes pertes dites « irréversibles », modélisées comme des chutes de tension : pertes ohmiques, pertes par diffusion des gaz et pertes d'activation (voir figure 3.1). Les relations modélisant chaque perte seront présentées ci-dessous et explicitées en annexe C.2. Les principales hypothèses sur lesquelles repose l'obtention de ce modèle sont les suivantes :

- régime permanent atteint ;
- gaz pur (pas d'impuretés) ;
- températures et pressions (concentrations) des gaz homogènes dans l'AME et dans les canaux d'alimentation en gaz ;
- pressions des gaz considérées constantes dans les canaux ;
- gaz présents uniquement en phase vapeur et assimilés à des gaz parfaits ;
- membrane isotrope, homogène et parfaitement imperméable aux gaz et isolant électronique parfait ;
- pas de limitation due à la diffusion des protons H^+ dans les couches actives (CA) ;
- électrodes considérées isotropes dans toutes les directions avec une répartition homogène des pores ;

- convection de l'O_2 dans la cathode négligée et la diffusion se fait selon une loi de Fick ;
- impacts de l'azote et de la vapeur d'eau sur la diffusion de l'O_2 dans la cathode négligés ainsi que leurs interactions mutuelles ;
- impact de la vapeur d'eau sur la tension réversible négligé ;
- réactions parasites (autres que la ROH et la RRO) négligées ;
- sens de la réduction négligé pour la demi équation redox anodique ;
- sens de l'oxydation négligé pour la demi équation redox cathodique ;
- distribution du courant homogène sur toute la surface de l'AME ;
- pertes anodiques négligées ;
- de plus, le vieillissement de l'AME durant l'étude de sensibilité sera négligé. Or, les performances de la cellule ont diminué durant l'étude de sensibilité. Cet aspect sera traité dans la section 3.5.

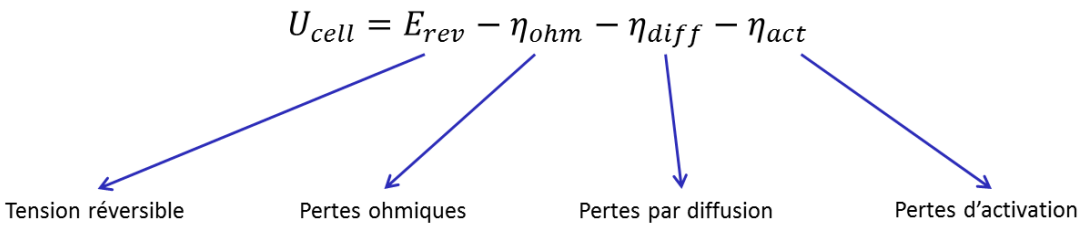


FIGURE 3.1 – Illustration du modèle quasi-statique utilisé.

Tension réversible :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(p_{H_2}(p_{O_2}{}^{1/2})\right) \tag{3.1}$$

Avec :

E_{rev}	Tension réversible de la cellule de PàC [V]
ΔG^0	Enthalpie libre de formation standard de **la vapeur d'eau** (à $p = 1$ bar) [J.mol^{-1}]
n	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel]
F	Constante de Faraday ($\approx 96\,485$ C.mol^{-1})
R	Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1})
T	Température de la PàC [K]
p_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène dans les canaux [Pa]
p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène dans les canaux [Pa]

Pertes ohmiques :

$$\eta_{Ohm} = R_{HF} \times j_{cell} \tag{3.2}$$

Avec :

η_{ohm}	Pertes ohmiques (ou chute de tension ohmique) globale [V]
j_{cell}	Densité de courant imposée à la cellule [A.cm^{-2}]
R_{HF}	Résistance ohmique totale d'une cellule de PàC (voir section 2.3.3) [Ω.cm^2]

Pertes par diffusion des gaz :

$$\eta_{diff} = -\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) \tag{3.3}$$

Avec :

η_{diff}	Pertes par diffusion des gaz (ou chute de tension de diffusion) globale [V]
β	Facteur de diffusion empirique [adimensionnel]
j_{lim}	Densité de courant limite de diffusion [A.cm^{-2}]

Pertes d'activation (approximation de Tafel de la loi de Butler-Volmer [2]) :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{3.4}$$

Avec :

η_{act}	Pertes d'activation (ou chute de tension d'activation) globale modélisées par l'approximation de Tafel [V]
α	Coefficient de transfert de charge électronique global [adimensionnel]
j_0	Densité de courant d'échange global à l'équilibre thermodynamique [A.cm^{-2}]

Le modèle global de la tension de la cellule peut ainsi s'écrire :

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF}.j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{3.5a}$$

$$\text{avec } E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(p_{H_2}(p_{O_2}{}^{1/2})\right) \tag{3.5b}$$

Les tableaux C.1 et C.2 en annexe C.1.1 donnent respectivement les valeurs des différentes constantes du modèle et les valeurs de E_{rev}. L'enthalpie libre de formation standard de l'eau (ΔG^0) dépend de la température et est calculée grâce aux capacités calorifiques des gaz [3]. De plus, la pression partielle de vapeur d'eau est normalement présente dans le calcul de E_{rev}. Cependant, les gaz n'étant pas humidifiés, nous supposons que la quantité d'eau présente est suffisamment faible pour que son impact soit négligé. En effet, la phase vapeur associée à une température supérieure à 140 °C favorise la diffusion de l'eau dans la cathode et son évacuation via les canaux d'alimentation parcourus par un débit de gaz permanent. Nous faisons donc l'hypothèse que l'activité de l'eau est égale à 1, c'est pourquoi la pression partielle de vapeur d'eau n'apparaît pas dans l'équation de la tension réversible.

Le paramètre R_{HF} quant à lui, est estimé expérimentalement par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique [4] (SIE) durant les courbes de polarisation [5]. Néanmoins, en dessous de 0,03 A.cm^{-2}, la R_{HF} n'est pas estimée durant les courbes de polarisation. Pour toutes les densités de courant en dessous de 0,03 A.cm^{-2}, la R_{HF} est considérée constante et égale à la R_{HF} estimée à 0,03 A.cm^{-2}. Malgré tout, cette hypothèse aura peu d'impact car le terme $R_{HF} \times j_{cell}$ est très faible dans cette gamme de densité de courant. Nous obtenons ainsi un jeu de 21 R_{HF} par courbe de polarisation car chaque courbe de polarisation comporte 21 paliers de courant.

Les seuls paramètres inconnus sont : α, j_0, β et j_{lim} (notés en rouge dans l'équation (3.5a)). Ils sont donc à identifier par ajustement du modèle aux données expérimentales (l'identification paramétrique est présentée dans la section suivante : 3.2.3).

Remarque concernant la modélisation de la Tension à Vide (TàV) et du courant de perméation [6] d'H_2 : il est difficile d'estimer la pression partielle de vapeur d'eau au niveau des sites réactifs avec un modèle à une dimension lorsque les gaz ne sont pas humidifiés. De plus, la modélisation de la TàV est délicate car de nombreux phénomènes sont présents comme des

2. Avec cette modélisation, les pertes d'activation ne sont pas définies pour $j_{cell} < j_0$ car sinon elles seraient négatives. L'approximation de Tafel a été choisie pour la modélisation des pertes d'activation car il est probable que la densité de courant d'échange (j_0) soit suffisamment faible, comme nous l'avons vu à la section 1.3.1.2 du chapitre 1 (voir également cette section pour une description des différentes relations généralement utilisées afin de modéliser les pertes d'activation), même si encore peu de données sont présentes dans la littérature concernant les valeurs de j_0 en PàCMEP-HT.

3. Voir annexe C.2.1.1 pour plus de détails concernant les relations utilisées afin de lier les capacités calorifiques des gaz à la température.

4. Voir section 2.2.2.1 pour plus d'informations concernant la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE).

5. Voir section 2.3.3 traitant d'observations faites sur cette résistance R_{HF} pour plus de détails.

6. Courant de *cross-over* en anglais : passage de gaz entre deux compartiments de la cellule (anodique ou cathodique) à travers l'électrolyte. Il est appellé « courant » car, dans le cas des gaz actifs, un débit de gaz peut être considéré comme l'image d'un courant grâce à la relation liant le courant d'une PàC au débit de gaz (cf. (1.5) page 32 dans le cas de l'H_2) [Lar03].

courants de perméation de gaz [Lab16 ; Gén16] et des réactions parasites (corrosion du carbone, oxydation du Pt) qui viennent modifier la TàV de la cellule [Lab16]. En outre, le fonctionnement à vide est fortement déconseillé en PàCMEP-HT à cause des fortes dégradations qu'il engendre, comme nous allons le voir dans le chapitre 4. **Pour ces raisons, nous avons décidé de ne pas modéliser la TàV dans une première approche. Les courbes de polarisation présentées dans ce chapitre seront donc tronquées en dessous de** 0,004 A.cm^{-2}**.** En outre, les pertes d'activation ne sont pas définies pour $j_{cell} < j_0$ dans la modélisation envisagée ici. Le fait de ne pas modéliser la TàV nous permet donc d'obtenir une modélisation valide des pertes d'activation via l'approximation de Tafel sur toute la plage de densité de courant considérée [7]. Au LAPLACE, le paramètre J_n est généralement introduit et sommé à j_{cell} afin que les pertes d'activation soient définies sur toute la plage de fonctionnement : $\frac{RT}{\alpha n F} ln\left(\frac{j_{cell}+J_n}{j_0}\right)$ [Lab16, p. 93]. Ce paramètre J_n est difficile à interpréter car, bien que représentatif du courant de perméation d'H_2, il prend également en compte tous les phénomènes engendrant une différence entre E_{rev} et la TàV mesurée expérimentalement. D'autant plus qu'il nous a été difficile voire impossible de mesurer un courant de perméation avec les AME PàCMEP-HT testés en MC (voir section 4.3.2.4 au chapitre suivant).

3.2.3 Identification paramétrique à l'aide du modèle initial

L'algorithme d'identification paramétrique va être présenté ici ainsi que la méthode d'identification multicourbe de polarisation. Ensuite, des premières tentatives d'identification à l'aide de ce modèle initial seront discutées.

3.2.3.1 Algorithme d'identification paramétrique

La figure 3.2 illustre l'algorithme d'identification utilisé :

1. Génération d'un jeu de paramètres initial en choisissant chaque paramètre aléatoirement à l'intérieur de son domaine de variation fixé arbitrairement. Le domaine de variation est défini, pour chacun des paramètres, par des « bornes » minimale et maximale de variation ;
2. Calcul de la tension à l'aide du modèle de tension de PàC en utilisant le jeu de paramètres initial ;
3. Calcul de l'erreur quadratique globale entre la tension mesurée et la tension modélisée calculée à l'aide du jeu de paramètres initial ;
4. Si l'erreur est satisfaisante ou qu'une stagnation est atteinte, alors l'identification est terminée et le jeu de paramètres est récupéré ;
5. Si l'erreur n'est pas satisfaisante et qu'il n'y a pas stagnation, alors l'algorithme d'optimisation modifie les valeurs des paramètres et un nouveau jeu de paramètres est utilisé à l'étape 3 pour le calcul de la tension modélisée.

Nous avons utilisé le logiciel MATLAB associé à l'algorithme d'optimisation CMA-ES qui est un algorithme évolutionnaire et libre d'utilisation (licence publique générale GNU GPL). Plusieurs algorithmes d'optimisation proposés par MATLAB ont été testés et c'est, sans conteste, CMA-ES qui nous a permis d'obtenir les meilleurs résultats.

Pour chaque identification paramétrique, plusieurs jeux de paramètres initiaux (points de départ) choisis aléatoirement sont testés et la meilleure solution est conservée. Selon le nombre de paramètres à identifier, nous avons pris entre 100 et 500 points de départ afin d'augmenter les chances d'obtenir l'optimum global de notre fonction objectif (l'erreur quadratique globale).

7. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que les j_0 obtenues par identification sont de l'ordre de 10^{-7}–10^{-5} A.cm^{-2}, ce qui est inférieur à la densité de courant minimale considérées pour la modélisation (0,004 A.cm^{-2}). Donc les pertes d'activation, modélisée par l'approximation de Tafel, sont bien définies puisque nous avons toujours : $j_{cell} > j_0$.

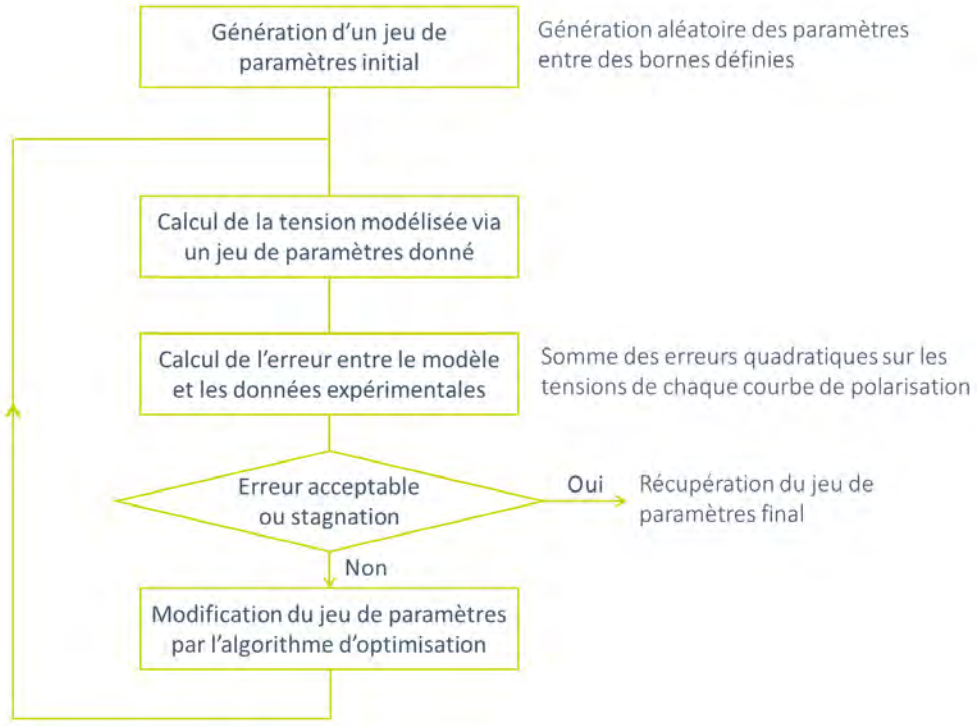


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de l'algorithme d'identification.

3.2.3.2 Stratégies d'identifications paramétrique

Dans le cadre de ces travaux, l'identification des paramètres du modèle a été réalisée à l'aide d'une méthode d'identification multicourbe de polarisation : un seul jeu de paramètres utilisé afin de modéliser plusieurs courbes de polarisation. L'intérêt est de mieux séparer les phénomènes engendrant des pertes car, en fonction des conditions opératoires, ils peuvent répondre différemment à une même sollicitation. En faisant varier les conditions opératoires, nous espérons ainsi pouvoir mieux séparer les pertes au sein de la PàC.

Certains paramètres peuvent tout de même être différents d'une courbe de polarisation à l'autre selon les conditions opératoires. En effet, comme cela est illustré sur la figure 3.3, les pertes d'activation impactent majoritairement l'allure de la courbe à faible courant. De la même façon, à fort courant, ce sont les pertes par diffusion qui impactent majoritairement l'allure de la courbe. Ainsi, lorsque l'on cherchera à modéliser des différences entre deux courbes de polarisation, nous ferons varier les pertes d'activation et de diffusion.

Les pertes d'activation comportent deux paramètres à identifier : α et j_0. Nous avons fait le choix d'utiliser le paramètre j_0 afin de modéliser certaines variations de tension selon les conditions opératoires à faible courant. De la même façon, c'est j_{lim} qui sera utilisé pour ajuster le modèle à fort courant. Les paramètres α et β seront communs à toutes les courbes de polarisation car on les considère indépendants des conditions opératoires (en première approximation) et dépendants des composants de l'AME : en particulier le matériau utilisé comme catalyseur et le matériau des couches de diffusion des gaz concernant α et β respectivement.

D'autres part, les paramètres communs à toutes les courbes de polarisation (aussi appelés paramètres globaux) peuvent être fixés à une valeur constante et donc non identifiés par la méthode. Ce type de variante sera notamment étudiée en ce qui concerne α afin de voir l'impact sur la précision obtenue et les valeurs des autres paramètres lorsqu'il est fixé à $0{,}5$ (valeur recommandée dans le cas d'un catalyseur en Pt en PàCMEP-BT [Lab16, p. 86]).

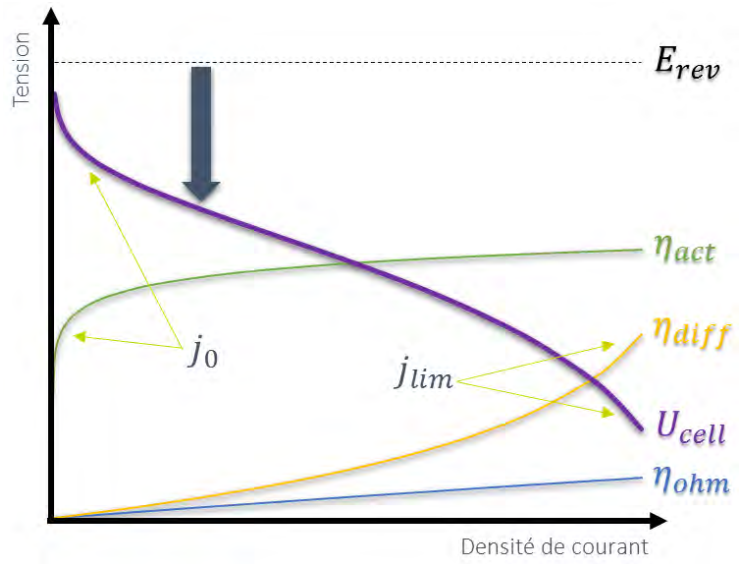


FIGURE 3.3 – Illustration de la contribution des trois pertes modélisées en quasi-statique (figure adaptée de [El 20]).

3.2.3.3 Résultats

Une première identification paramétrique a été effectuée identifiant un j_0 et un j_{lim} par courbe de polarisation, soit 27 paramètres j_0 et 27 paramètres j_{lim} à identifier[8]. À cela s'ajoutent les 2 paramètres communs à toutes les courbes de polarisation : α et β. Soit un total de $27j_0+27j_{lim}+1\alpha+1\beta = 56$ paramètres à identifier. Cette identification sera désignée par la notation suivante[9] : « Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ » pour « identification n°3.1 sur le Modèle Initial (Mod^{init}) avec 27 j_0 et 27 j_{lim} à identifier » (le numéro « 3 » correspond au numéro du présent chapitre afin de différencier ces identifications de celles effectuées dans le chapitre 4). La liste suivante présente les six indicateurs de la précision globale obtenue dont les valeurs sont données dans le tableau 3.2 pour cette identification paramétrique n°3.1 :

- $Er_{moy,glob}$: moyenne des 27 écarts relatifs absolus moyens[10] (Er_{moy}) obtenus sur les 27 courbes de polarisation (en %) ;
- $Er^{j_{min}}_{moy,glob}$: similaire à l'$Er_{moy,glob}$ mais uniquement pour les faibles densités de courants : entre 0,004 et 0,06 A.cm^{-2} (en %) ;
- $Er^{j_{max}}_{moy,glob}$: similaire à l'$Er_{moy,glob}$ mais uniquement pour les fortes densités courants : entre 0,6 et 1,1 A.cm^{-2} (en %) ;
- $Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$: similaire à l'$Er_{moy,glob}$ mais uniquement pour les densités de courants intermédiaires : entre 0,06 et 0,6 A.cm^{-2} (en %) ;
- $Er_{max,glob}$: le plus grand écart relatif absolu (Er) obtenu à une densité de courant parmi les 27 courbes de polarisation : pour chaque courbe de polarisation, on cherche l'écart relatif absolu maximal (Er_{max}) en calculant l'Er à chaque densité de courant. L'$Er_{max,glob}$ est le plus grand des 27 Er_{max} obtenus (en %) ;
- R^2 : coefficient de détermination global parfois utilisé afin d'évaluer la précision d'une régression linéaire : plus il est proche de 100 % et plus le modèle est proche de la mesure.

8. Nous rappelons que nous disposons de 27 courbes de polarisation à identifier issues de l'étude de sensibilité.
9. Le tableau C.3 en annexe C.1.1 récapitule les notations utilisées pour chacune des identifications présentées durant ce chapitre.
10. L'écart relatif absolu moyen (Er_{moy}) est la moyenne des écarts relatifs absolus (Er) entre la tension mesurée (U_{exp}) et la tension modélisée (U_{mod}) obtenus à chaque densité de courant (j) d'une courbe de polarisation : $Er(j) = 100 \times \left|\frac{U_{exp}(j)-U_{mod}(j)}{U_{exp}(j)}\right|$ (en %).

Durant ces travaux, R^2 a été calculé comme suit, avec la tension mesurée ($U_{exp}(j)$) à chaque densité de courant (j), la tension modélisée ($U_{mod}(j)$) et la moyenne des tensions mesurées ($\overline{U}_{exp}$) : $R^2 = 100 \times \left(1 - \frac{\sum_j \left(U_{exp}(j) - U_{mod}(j)\right)^2}{\sum_j \left(U_{exp}(j) - \overline{U}_{exp}\right)^2}\right)$. Dans notre cas, le modèle n'est pas linéaire mais cet indicateur peut s'avérer assez parlant lorsqu'on a l'habitude de le manipuler en cas de régression linéaire (en %).

Les 27 courbes de polarisation modélisées sont présentées en annexe C.1.1 :

- Point n°1 à 6 sur la figure C.1 (180 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°4 à 9 sur la figure C.2 (180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°10 à 15 sur la figure C.3 (160 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°13 à 18 sur la figure C.4 (160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°19 à 24 sur la figure C.5 (140 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°22 à 27 sur la figure C.6 (140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$).

Tableau 3.2 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,72 %	0,77 %	0,50 %	0,89 %	2,55 %	99,84 %

La figue 3.4 montre deux courbes de polarisation expérimentales avec la tension modélisée et les pertes reconstituées associées. Les courbes de polarisation présentant les meilleures et les plus faibles performances sont représentées : Pnt n°1–180–1,35/2,5 (3.4.a) et Pnt n°25–140–1,35/1,5 (3.4.b) respectivement. Nous observons que les pertes d'activation sont significativement plus élevées que les deux autres pertes sur toute la plage de destiné de courant explorée. Pour le Pnt n°1–180–1,35/2,5, les pertes par diffusion et les pertes ohmiques semblent proches comparé au cas du Pnt n°25–140–1,35/1,5 où les pertes par diffusion sont significativement plus élevées. Peu de pertes reconstituées sont présentées dans la littérature PàCMEP-HT (voir section 1.3.1.5) et les pertes ohmiques sont parfois annoncées comme étant inférieures aux pertes par diffusion. Nous voyons ici que tout dépend des conditions opératoires utilisées. Les pertes d'activation sont généralement considérées prépondérantes devant les autres pertes, ce qui est également le cas dans nos travaux.

La figue 3.5 montre deux courbes de polarisation expérimentales avec la tension modélisée associée. La courbe verte (Pnt n°10–160–1,35/2,5) est celle pour laquelle la précision est la plus faible (Er_{moy} de 1,43 %) parmi les 27 courbes de polarisation et la courbe bleu (Pnt n°7–180–1,35/1,5) est celle pour laquelle nous avons obtenu la meilleure précision (Er_{moy} de 0,17 %). L'écart relatif concernant le Point n°10 atteint un maximum de 2,41 % à 0,7 A.cm^{-2} et celui du Point n°7 un maximum de 0,44 % à 0,06 A.cm^{-2}. La forme en cloche de l'écart relatif obtenu avec la courbe de polarisation du Point n°10 est quasi-systématique (21 courbes de polarisation sur 27). Ceci nous indique que le modèle ne possède pas de degré de liberté afin de corriger la tension pour des densités de courants intermédiaires. Pour ce faire, nous pourrions identifier la R_{HF} de la cellule[11]. Cependant, cela rajouterait encore des paramètres à identifier, c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser la R_{HF} estimée par SIE durant les courbes de polarisation. Ce choix sera discuté à la section 3.4.1.

L'$Er_{moy,glob}$ obtenu sur les 27 courbes de polarisation est de 0,72 %. C'est la meilleure précision que nous avons obtenuf sur ce jeu de données expérimentales. Cette précision est probablement

11. La question se poserait alors d'utiliser une R_{HF} moyenne ou une R_{HF} en fonction du courant.

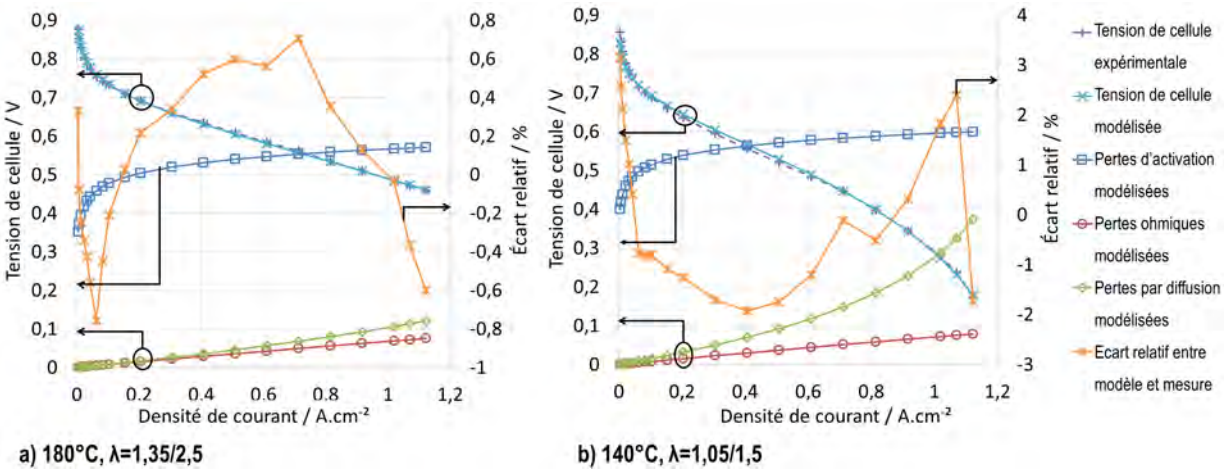


FIGURE 3.4 – Courbes de polarisation, du Pnt n°1–180–1,35/2,5 (**a**) et du Pnt n°25–140–1,35/1,5 (**b**), expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) avec pertes reconstituées (□ : activation, ○ : ohmiques et ◇ : diffusion) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

due à la multimodalité du problème traité. En effet, le modèle possède deux degrés de liberté par courbe (j_0 et j_{lim}) afin d'ajuster la tension. Cette première identification paramétrique servira donc de référence afin de comparer les modèles développés dans ce chapitre.

Notons également que la bande d'incertitude [12] en tension (±2 mV) est représentée sur la figure 3.5 pour la courbe de polarisation du Point n°10 (courbe bleu sur la figure) via sa borne maximale (trait discontinu rouge sur la figure) et sa borne minimale (trait discontinu violet). L'incertitude de mesure étant faible devant la précision minimale du modèle (Point n°7), nous ne la représenterons pas systématiquement afin d'alléger les graphes.

Le tableau 3.3 montre les paramètres obtenus lors de cette identification. Nous observons que le paramètre α est de 0,45, ce qui est différent de la valeur théorique de 0,5 avec un catalyseur en Pt en PàCMEP-BT [Lab16, p. 86]. Cependant, la température peut modifier le coefficient de transfert de charge [Dan09, p. 6879 ; Kri94, p. 138]. D'après Kriksuno et al. [Kri94, p. 138], le coefficient de transfert de la RRO (en milieu acide avec une catalyse platine) varie de 0,5 à plus de 1 lorsque la température varie de 20 à 300 °C. De plus, il est couramment admis en PàCMEP-BT que le coefficient de transfert passe de 0,5 à 0,25 en dessous de 0,8 V (phénomène appelé « doublement de la pente de Tafel ») [Lab16, p. 86 ; Mai14 ; Mal09 ; Son07 ; Sub12]. On notera également que le catalyseur n'est pas en Pt pur avec l'AME Advent^{PBI}. Il est donc possible que le coefficient de transfert « moyen » le long d'une courbe de polarisation soit inférieur à 0,5 en PàCMEP-HT. De plus, les ions dihydrogénophosphate [13] s'adsorbent à la surface du catalyseur, ce qui pourrait également influencer la valeur de α.

Le paramètre β est de 0,11, ce qui est cohérent avec des valeurs obtenues en PàCMEP-BT : entre 0,12 et 0,19 [Lab16, p. 198 et 227] et entre 0,12 et 0,22 [Ral11, Tab. III-4, p. 124]. Cependant, aucune donnée n'est présente en PàCMEP-HT concernant ce paramètre dont l'utilisation est propre au LAPLACE. De plus, même en PàCMEP-BT, il est difficile à interpréter puisqu'il dépend à la fois du coefficient de transfert (α) et de l'ordre de la réaction (γ) qui dépendent eux-mêmes du mécanisme réactionnel [14]. De plus, le paramètre β tient compte, avec j_{lim}, de

12. Voir section 2.2 au chapitre 2 pour plus de détails concernant les incertitudes de mesure des appareils utilisés.
13. Voir section 2.3.6 concernant la voltammétrie cyclique pour plus de détails à propos de ce phénomène d'adsorption des ions dihydrogénophosphate.
14. Voir annexe C.2.2.1 pour un aperçu de l'obtention de β ou la thèse de Marwan Zeidan [Zei11, p. 129-129] pour une démonstration de l'obtention de β à partir de la loi de Butler-Volmer prenant en compte les ordres des réactions anodique et cathodique.

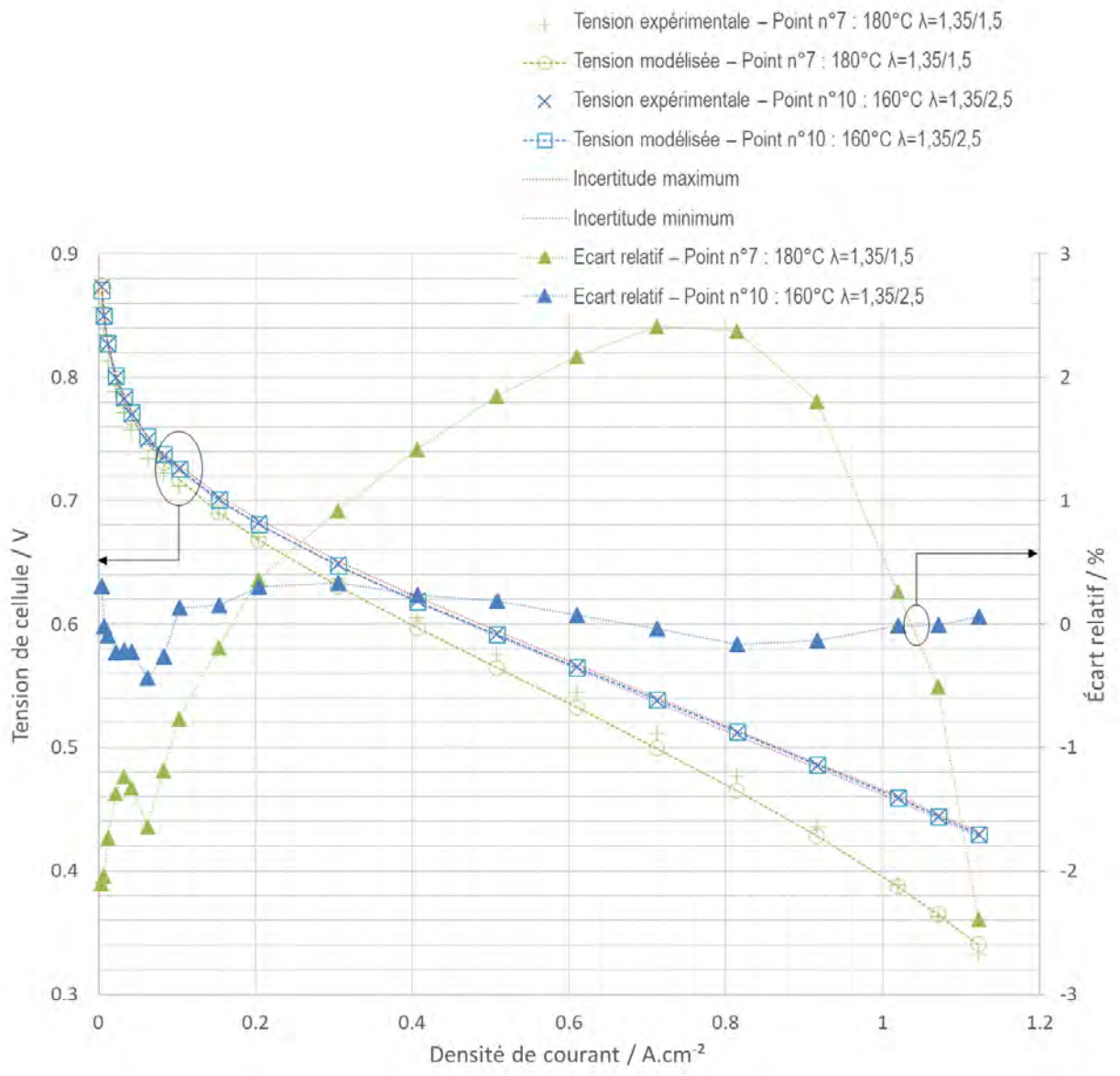


FIGURE 3.5 – Courbes de polarisation expérimentales (croix) et modélisées (cercle ou carré) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres. Précision la plus élevée obtenue sur une courbe de polarisation (Pnt n°7–180–1,35/1,5 : vert) et la plus faible (Pnt n°10–160–1,35/2,5 : bleu). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

l'inhomogénéité de la répartition de courant sur la surface de la cellule qui dépend du matériau d'électrode et notamment de sa porosité [Lab16, p. 90].

Les paramètres j_0 sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} A.cm^{-2}, ce qui est cohérent avec des valeurs obtenues en PàCMEP-BT [Lab16, p. 198 et 227 ; Ral11, Tab. III-4, p. 124]. En PàCMEP-HT, le peu de données publiées donnent des valeurs très disparates : de $2{,}1 \times 10^{-5}$ A.cm^{-2} à 0,1 A.cm^{-2} [Che06b ; Sha10]. Il n'est malheureusement pas possible de savoir si j_0 est censé être plus ou moins élevé en PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT [15] car la température permet d'augmenter j_0 (accélération des réactions chimiques) mais l'adsorption des ions dihydrogénophosphate a l'effet inverse.

En ce qui concerne les valeurs de j_{lim}, elles semblent cohérentes puisque les valeurs ne dépassent pas 2,5 A.cm^{-2} environ, même lorsque les courbes de polarisation ne montrent pas de

15. Voir section 1.3.1.2 pour plus de détails concernant j_0 en PàCMEP-HT.

TABLEAU 3.3 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$. Mise en évidence des regroupements possibles de j_0 par des couleurs.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	j_0	β	j_{lim}
1	180	1,35	2,5	0,45	1,36E-05	0,11	2,36
2		1,2	2,5	0,45	1,34E-05	0,11	2,45
3		1,05	2,5	0,45	1,25E-05	0,11	2,54
4		1,35	2	0,45	1,53E-05	0,11	1,99
5		1,2	2	0,45	1,48E-05	0,11	2,05
6		1,05	2	0,45	1,49E-05	0,11	2,06
7		1,35	1,5	0,45	1,06E-05	0,11	1,57
8		1,2	1,5	0,45	1,12E-05	0,11	1,53
9		1,05	1,5	0,45	1,10E-05	0,11	1,50
10	160	1,35	2,5	0,45	6,83E-06	0,11	1,99
11		1,2	2,5	0,45	6,80E-06	0,11	2,04
12		1,05	2,5	0,45	6,57E-06	0,11	1,99
13		1,35	2	0,45	6,45E-06	0,11	1,85
14		1,2	2	0,45	6,33E-06	0,11	1,88
15		1,05	2	0,45	6,22E-06	0,11	1,85
16		1,35	1,5	0,45	5,01E-06	0,11	1,40
17		1,2	1,5	0,45	4,65E-06	0,11	1,41
18		1,05	1,5	0,45	4,53E-06	0,11	1,39
19	140	1,35	2,5	0,45	2,01E-06	0,11	1,69
20		1,2	2,5	0,45	2,04E-06	0,11	1,69
21		1,05	2,5	0,45	2,00E-06	0,11	1,68
22		1,35	2	0,45	1,98E-06	0,11	1,55
23		1,2	2	0,45	2,00E-06	0,11	1,56
24		1,05	2	0,45	1,97E-06	0,11	1,54
25		1,35	1,5	0,45	1,61E-06	0,11	1,25
26		1,2	1,5	0,45	1,66E-06	0,11	1,33
27		1,05	1,5	0,45	1,62E-06	0,11	1,31
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^{-3}	5.10^{-1}	22,12

« coude de diffusion [16] » à fort courant. En effet, il est généralement difficile d'obtenir un j_{lim} si faible ($< 5\,\text{A.cm}^{-2}$) lors de la modélisation d'une seule courbe de polarisation présentant un comportement « linéaire » à fort courant car les paramètres j_{lim} et β sont corrélés (un β faible pourra ainsi compenser un j_{lim} élevé). Dans ce cas, on préfèrera l'utilisation d'un seul paramètre modélisant la diffusion, comme une résistance de diffusion par exemple (toujours dans l'hypothèse où la courbe présente un comportement linéaire à fort courant) [Fon05]. Le fait d'avoir un β commun à toutes les courbes de polarisation nous permet vraisemblablement de le décorréler de j_{lim}.

Nous observons également sur le tableau 3.3 que le paramètre j_0 semble peu impacté par la variation de λ_{H2} au regard de l'impact de λ_{air} ou de la température. Néanmoins, entre $\lambda_{air} = 2$ et 2,5, les différences entre les j_0 obtenus ne sont pas significatives. Nous pouvons ainsi regrouper les j_0 proches en 6 groupes (voir couleur sur le tableau). Il en est de même pour j_{lim} pour lequel nous avons identifié 9 groupes car j_{lim} semble davantage impacté par la surstœchiométrie d'air. Nous pouvons ainsi effectuer trois nouvelles identifications paramétriques [17] : a) avec 6 j_0 et 27 j_{lim} (identification n°3.2), b) 27 j_0 et 9 j_{lim} (identification n°3.3) et c) 6 j_0 et 9 j_{lim} (identification n°3.4). Lors de ces identifications, les paramètres j_0 (et/ou les j_{lim}) sont communs à plusieurs courbes de polarisation. Par exemple, dans le cas n°3.2, 3 j_0 sont communs à 6 courbes de

16. Le coude de diffusion désigne une allure courbée à fort courant par opposition avec une allure « linéaire » (voir section 1.2.6 et notamment la figure A.3) en annexe A.1).

17. Les valeurs des paramètres issus de ces identifications sont données en annexe C.1.1 dans les tableaux C.4, C.5 et C.6 pour les identifications n°3.2, n°3.3 et n°3.4 respectivement.

polarisation chacune (isotempérature et λ_{air} = 2 et 2,5) et 3 j_0 sont communs à 3 courbes de polarisation chacune (isotempérature et λ_{air} = 1,5). Les indicateurs de précision concernant ces trois identifications sont donnés dans le tableau 3.4.

TABLEAU 3.4 – Indicateurs de précision pour les identifications n°3.2 – $Mod^{init}_{6j_0,27j_{lim}}$, n°3.3 – $Mod^{init}_{27j_0,9j_{lim}}$ et n°3.4 – $Mod^{init}_{6j_0,9j_{lim}}$.

a) Id n°3.2 – $Mod^{init}_{6j_0,27j_{lim}}$:

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,74 %	0,77 %	0,52 %	0,92 %	2,53 %	99,83 %

b) Id n°3.3 – $Mod^{init}_{27j_0,9j_{lim}}$:

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,87 %	0,89 %	0,69 %	1,04 %	10,03 %	99,77 %

c) Id n°3.4 – $Mod^{init}_{6j_0,9j_{lim}}$:

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,93 %	1,12 %	0,52 %	1,16 %	18,69 %	99,79 %

Étonnamment, l'identification n°3.2 – $Mod^{init}_{6j_0,27j_{lim}}$ avec 6 j_0 a donné des $Er^{j_{max}}_{moy,glob}$ et $Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$ plus grands qu'avec 27 j_0 alors que $Er^{j_{min}}_{moy,glob}$ est identique. L'$Er_{max,glob}$ a même diminué et donc également le R^2. En revanche, l'$Er_{moy,glob}$ a augmenté de 2,8 % relativement par rapport à l'identification avec 27 j_0 (n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$), avec 37,5 % moins de paramètres (35 contre 56 précédemment). Dans les cas n°3.3 et n°3.4, tous les indicateurs augmentent et surtout l'$Er_{max,glob}$ à cause des trois courbes de polarisation à 140 °C et λ_{air} = 1,5 (Point n°25, n°26 et n°27). En effet, lors de l'identification n°3.1 avec 27 j_{lim}, le Point n°25 montre un j_{lim} significativement différent des deux autres Points (voir tableau 3.3). Le jour des essais concernant ce Point, il avait été remarqué que la tension était anormalement basse [18] comparée à la tension des deux autres points à 140 °C et λ_{air} = 1,5 : Pnt n°26 et n°27. En effet, ces deux points montrent des tensions à fort courant proches et plus élevées [19] que celle du Point n°25–140–1,35/1,5 (respectivement 243 mV et 229 mV à 1,1 A.cm^{-2} pour les Points Pnt n°26 et n°27 contre 175 mV pour le Point n°25) alors que les conditions opératoires ne présentaient pas d'anomalie. Il est possible qu'il y ait eu un phénomène intrinsèque à l'AME et réversible, comme un « bouchon » d'acide dans la CD par exemple. Or, ces trois courbes de polarisation à 140 °C et λ_{air} = 1,5 montrent un fort coude de diffusion à fort courant, donc une erreur sur j_{lim} impacte davantage la précision que dans le cas d'un comportement « linéaire ». Les j_{lim} étant forcés à être identiques dans les cas n°3.3 et n°3.4, l'optimiseur a cherché à modifier les j_0, ce qui n'a pas été suffisant et ce qui explique la plus grande $Er_{max,glob}$ lorsque les j_0 ont également été forcés (cas n°3.4). **Ainsi, les regroupements ne sont pas aussi évidents pour j_{lim} que pour j_0.**

Notons également que nous avons testé une identification en fixant α à 0,5 (Id n°3.5 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}\Big|_{\alpha=0,5}$) et l'écart relatif global [20] est 7 % plus élevé relativement par rapport à l'identification n°3.1 (0,78 % contre 0,72 % avec l'identification n°3.1) avec une augmentation de 11 % de α (0,45 à 0,5). **Le modèle semble donc significativement sensible à la variation**

18. Cette anomalie a déjà été évoquée au chapitre 2, dans la note 28 en bas de la page 76, sans qu'il ne soit donné plus de détails que dans la présente section.

19. Voir figure B.10 en annexe B.2.1 montrant les courbes de polarisation pour ces trois Points.

20. Les indicateurs de précision concernant cette identification (Id n°3.5 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}\Big|_{\alpha=0,5}$) sont présentés en annexe C.1.1 dans le tableau C.7 et les paramètres dans le tableau C.8.

de α.

Ces premières tentatives d'identifications paramétriques sur le modèle initial nous ont permis de valider le modèle initial qui a été développé en PàCMEP-BT et non en PàCMEP-HT. Au chapitre 1, nous avions émis quelques craintes concernant la possibilité de modéliser la diffusion des gaz dans l'acide phosphorique présent dans la CA. Il semblerait que ce phénomène soit pris en compte dans j_{lim} sans qu'il ne soit nécessaire de séparer la diffusion dans les différentes couches de l'électrode (CD et CA), comme cela peut être fait en PàCMEP-BT également [Ral11 ; Fon05]*. À ce stade, nous constatons donc que le modèle PàCMEP-BT semble directement transposable à la PàCMEP-HT, ce qui n'était pas trivial de prime abord.*

De plus, nous avons validé notre méthode d'identification multicourbe de polarisation. En effet, les paramètres semblent relativement cohérents contrairement à ce qui est généralement obtenu lorsque l'on effectue une identification sur une seule courbe de polarisation. Le grand nombre de paramètres et leur corrélation mutuelle impliquent que de nombreux jeux de paramètres différents peuvent permettre de modéliser une courbe de polarisation avec une erreur similaire [Lab16 ; Phl19]*. La méthode multicourbe de polarisation semble résoudre partiellement cette multimodalité en décorrélant certains paramètres via leur mutualisation entre plusieurs courbes de polarisation obtenues à différentes conditions opératoires.*

L'approche semble donc prometteuse et nous a permis d'obtenir un modèle avec une erreur acceptable qui nous servira de référence par la suite. Néanmoins, le modèle initial présente un nombre conséquent de paramètres (jusqu'à 56). Nous avons donc cherché à réduire le nombre de paramètres en effectuant des regroupements des paramètres j_0 et j_{lim} selon les conditions opératoires. Dans le cas de j_0, cette méthode permet d'obtenir une précision similaire avec une réduction du nombre de paramètres remarquable. Il serait donc intéressant d'automatiser la méthode afin de détecter numériquement les j_0 à regrouper. Cependant, durant ces travaux nous avons choisi une autre stratégie afin de minimiser le nombre de paramètres car nous souhaitons obtenir un modèle davantage dépendant des conditions opératoires. Cette approche sera traitée dans la section suivante.

3.3 Dépendance aux conditions opératoires : perfectionnement du modèle initial

Le modèle initial présenté dans la section précédente ne prend pas en compte la dépendance à certaines conditions opératoires comme la surstœchiométrie de gaz. De plus, la dépendance à la température semble insuffisante afin de modéliser les variations de performances observées au chapitre 2. C'est pourquoi nous allons chercher à modifier le modèle initial.

La partie 2.3.1.3.3 au chapitre 2 traite de l'impact de la surstœchiométrie d'air sur les courbes de polarisation. Dans cette partie, nous avons observé un impact de la surstœchiométrie d'air même à faible courant. Nous en avons conclu que les pertes d'activation (qui régissent majoritairement l'allure de la courbe à faible courant, mais sont également les phénomènes prépondérants le long de la courbe de polarisation) sont impactées par la surstœchiométrie d'air. Il est connu que la température a un impact sur les pertes d'activation. Dans la section précédente, nous avons fait le choix de prendre en compte ces variations des pertes d'activation grâce au paramètre j_0 et non pas α qui est un paramètre commun à toutes les courbes de polarisation. ***Dans cette partie, nous allons aller plus loin en cherchant une relation liant j_0 à la température et aux surstœchiométries de gaz.***

De la même façon, à fort courant, les impacts respectifs de la surstœchiométrie de gaz et de la température seront modélisés par le paramètre j_{lim}. ***Nous allons donc également chercher une relation liant j_{lim} à la température et aux surstœchiométries de gaz.***

Ensuite, une identification paramétrique du modèle final obtenu sera réalisée.

3.3.1 Modélisation de la densité de courant d'échange à l'équilibre (j_0)

Dans cette section, nous cherchons une relation liant j_0 à la température et aux surstœchiométries de gaz.

Dans la littérature PàCMEP-BT, PàCMEP-HT et PàCOS, la relation (3.6) est souvent utilisée afin de prendre en compte la dépendance de j_0 à la température et à la pression partielle d'O_2 selon une loi d'Arrhenius [21] [Lab16, p. 130 ; Cos04 ; Mam10 ; Kim14b, p. 44]. On notera que, telle qu'elle est énoncée, cette relation s'applique uniquement à la cathode.

$$j_0 = \frac{i_{0,ref}}{S_{cell}} \left(\frac{p^*_{O_2}}{P_{tot}} \right)^{\gamma} exp\left[-\frac{E_a}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \tag{3.6}$$

Avec :

γ	Ordre de la réaction cathodique [adimensionnel]
E_a	Paramètre empirique représentant l'énergie d'activation de la réaction cathodique [J.mol^{-1}]
$i_{0,ref}$	Paramètre représentant le courant d'échange cathodique de référence à l'équilibre (indépendant de la température) [A]
j_0	Densité de courant d'échange cathodique à l'équilibre [A.cm^{-2}]
P_{tot}	Pression totale du compartiment cathodique dans les canaux [bar]
$p^*_{O_2}$	Pression partielle de l'oxygène au niveau des sites réactifs [bar]
S_{cell}	Surface active géométrique de la cellule [cm^2]
T	Température de la cellule [K]
T_{ref}	Température de référence de la PàC (égale ici à la température intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : $160 + 273{,}15 = 433{,}15$ K) [K]

Certains auteurs utilisent cette relation sans le rapport $p^*_{O_2}/P_{tot}$ et donc sans l'ordre de la réaction γ [Jia11, p. 573 ; Chi12 ; Par12].

La relation (3.6) servira de base à notre recherche de modèle liant j_0 aux conditions opératoires. Pour ce faire, nous allons regarder l'impact des conditions opératoires sur j_0 dans la section suivante.

3.3.1.1 Observations concernant la dépendance de j_0 aux conditions opératoires

Afin d'étudier l'impact des conditions opératoires sur j_0, nous allons utiliser les résultats de l'identification sur le modèle initial à 56 paramètres présentés à la section 3.2.3.3. La figure 3.6 montre les paramètres j_0 obtenus lors de cette identification en fonction de la température. Nous observons que les courbes de tendance en exponentielle, obtenues à l'aide du logiciel Excel, semblent décrire convenablement l'évolution de j_0 en fonction de la température pour $\lambda_{H2} = 1{,}2$. De plus, nous remarquons que les coefficients obtenus sont relativement proches selon la surstœchiométrie d'air, ce qui est encourageant pour notre démarche visant à modéliser la variation de j_0 par une relation unique.

La figure 3.7 montre les paramètres j_0 obtenus lors de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27_{j_0},27_{j_{lim}}}$ en fonction des surstœchiométries de gaz. Nous observons que la surstœchiométrie d'H_2 a significativement moins d'impact sur j_0 que la surstœchiométrie d'air. Ceci est cohérent avec les observations faites sur les courbes de polarisation à faible courant à la section 2.3.1.3. Nous observons que les courbes de tendance en logarithme et en puissance semblent décrire convenablement l'évolution de j_0 en fonction de la surstœchiométrie d'air. La précision obtenue est proche car la fonction puissance est seulement 0,7 % plus précise en moyenne sur les R^2. De plus, nous remarquons que les coefficients obtenus sont relativement proches selon la température

21. Une démonstration de cette relation est donnée dans la thèse de Rémi Saïsset [Saï04, p. 113-115].

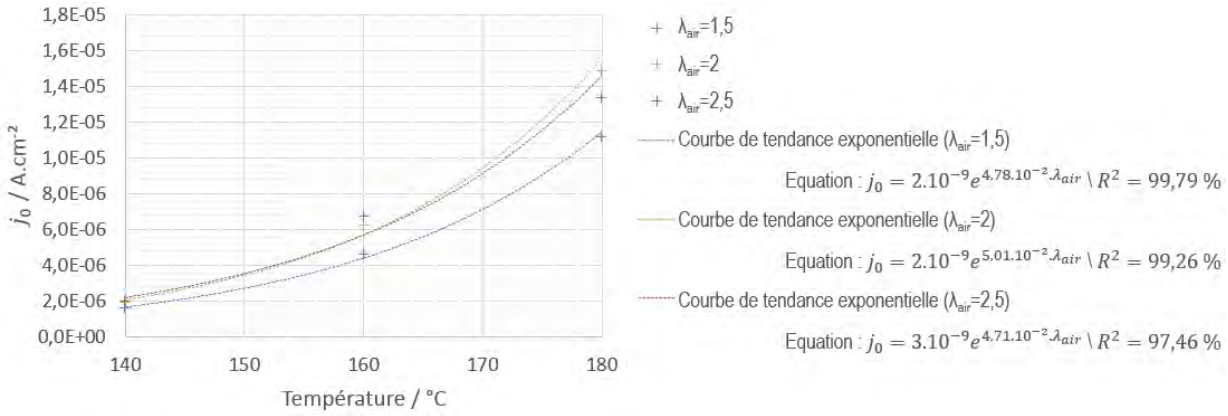


FIGURE 3.6 – j_0 en fonction de la température issus de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ (+) et courbes de tendance associées (trait discontinu) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : $\lambda_{air} = 1,5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, rouge : $\lambda_{air} = 2,5$) et à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2.

sauf à 180 °C.

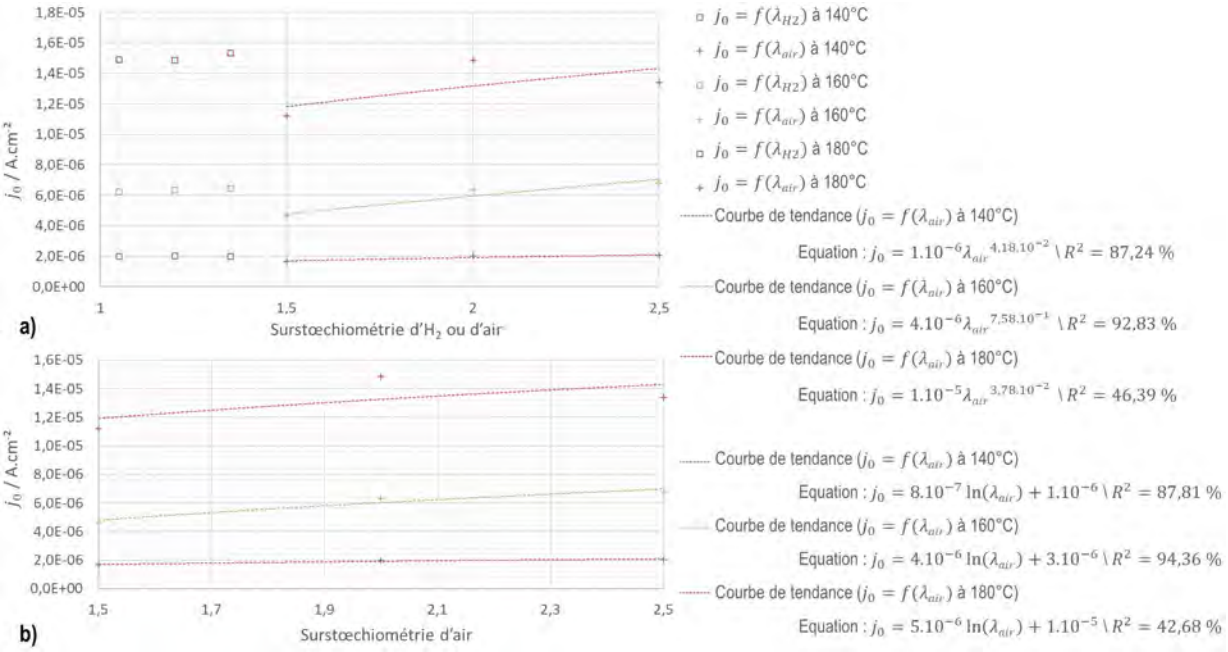


FIGURE 3.7 – j_0 en fonction de la surstœchiométrie de gaz issus de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ (+ ou □) et courbes de tendance associées (trait discontinu) pour trois températures différentes (bleu : 140 °C, vert : 160 °C, rouge : 180 °C). Figure 3.7.a avec j_0 en fonction de λ_{air} à $\lambda_{H2} = 1,2$ (+) et de λ_{H2} à $\lambda_{air} = 2$ (□) sur le même graphe (l'axe des abscisse correspondant à la fois à λ_{air} et λ_{H2}) avec des courbes de tendance en puissance. Figure 3.7.b avec j_0 en fonction de λ_{air} à $\lambda_{H2} = 1,2$ seulement (+) avec des courbes de tendance de type logarithmique.

Au vu de ces observations, nous allons envisager une modélisation de la dépendance de j_0 à la température par une fonction exponentielle et de la dépendance à la surstœchiométrie d'air par une fonction logarithme ou puissance. *La dépendance à la surstœchiométrie d'*H_2 *sera, quant à elle, négligée. Ceci nous permet de négliger la variation de j_0 anodique en fonction des conditions opératoires et d'utiliser uniquement la loi de j_0 cathodique* (3.6).

3.3.1.2 Prise en compte de la dépendance à la surstœchiométrie d'air

3.3.1.2.1 Proposition d'un modèle empirique de j_0

L'équation de j_0 (3.6) utilisée dans la littérature prend en compte la dépendance à la température par une fonction exponentielle, ce qui est cohérent avec les observations précédentes. En revanche, la dépendance à la surstœchiométrie d'air n'est pas prise en compte.

Nous proposons d'introduire la surstœchiométrie d'air afin de corriger la pression partielle d'O_2 dans les canaux (p_{O_2}) avec également l'ajout d'un coefficient correctif empirique ($coef_{\lambda_{air}}$). Nous espérons ainsi obtenir une image de la pression partielle au niveau des sites réactifs ($p^*_{O_2}$) :

$$p^*_{O_2} = \frac{p_{O_2}.\lambda_{air}}{coef_{\lambda_{air}}} \tag{3.7}$$

Avec :

p_{O_2}	Pression partielle d'O_2 dans les canaux [bar]
λ_{air}	Surstœchiométrie d'air [adimensionnel]
$coef_{\lambda_{air}}$	Coefficient empirique correctif de p_{O_2} [adimensionnel]

Après substitution, la relation (3.6) devient :

$$j_0 = \frac{i_{0,ref}}{S_{cell}} \left(\frac{p_{O_2}}{P_{ref}} . \frac{\lambda_{air}}{coef_{\lambda_{air}}} \right)^{\gamma} exp\left[-\frac{E_a}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \tag{3.8}$$

Il est à noter que cette équation n'est pas physiquement cohérente car j_0 est défini à l'équilibre thermodynamique et donc pour une pression au niveau des sites réactifs égale à celle dans les canaux. Ainsi, le fait d'avoir séparé les phénomènes d'activation et de diffusion par l'approximation de Tafel de la loi de Butler-Volmer (dans laquelle ces deux phénomènes sont imbriqués), nous oblige ici à venir, en quelque sorte, insérer un phénomène lié aux pertes par diffusion dans les pertes d'activation. Le but étant de prendre en compte l'impact, avéré expérimentalement, de la surstœchiométrie d'air à basse densité de courant.

Dans cette dernière équation, la surstœchiométrie d'air est à la puissance γ qui est un paramètre à identifier. Dans la section précédente, nous avions testé deux types de courbes de tendance des j_0 en logarithme et en puissance avec une précision similaire. Le choix de la puissance pour décrire la dépendance à λ_{air} se fait ainsi naturellement avec cette approche de correction de p_{O_2}.

Notons également que nous avons remplacé la pression totale du mélange de gaz P_{tot} par une pression de référence P_{ref} égale à P_{atm}. Ces deux pressions, P_{ref} et P_{tot}, sont égales dans notre cas puisque nous fonctionnons à pression atmosphérique [22]. Néanmoins, nous avons préféré l'utilisation de P_{ref} afin d'être homogène avec l'utilisation de T_{ref} pour la température dans l'exponentielle. De plus, cette façon d'utiliser une pression de référence permet de comparer plus facilement les résultats issus d'autres travaux.

3.3.1.2.2 Validation du modèle empirique de j_0

Afin de valider la relation (3.8), nous avons effectué une identification paramétrique (Id n°3.6 – Mod^{j_0}) de cette équation sur les 27 valeurs de j_0 issues de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$.

Les paramètres à identifier sont : γ, E_a, $i_{0,ref}$ et $coef_{\lambda_{air}}$ (en rouge dans l'équation (3.8)). Les autres paramètres sont des constantes dont les valeurs sont données dans le tableau C.9 en annexe C.1.2.

22. Voir la remarque page 63 au chapitre 2 concernant la pression lors des essais pour plus de détails sur la pression au sein de la PàC.

La figure 3.8 montre les valeurs de j_0 calculées grâce aux paramètres obtenus lors de cette identification, en fonction de la température. Les indicateurs de précision [23] de cette identification n°3.6 – Mod^{j_0} sont présentés dans le tableau 3.5 et les paramètres obtenus dans le tableau 3.6.

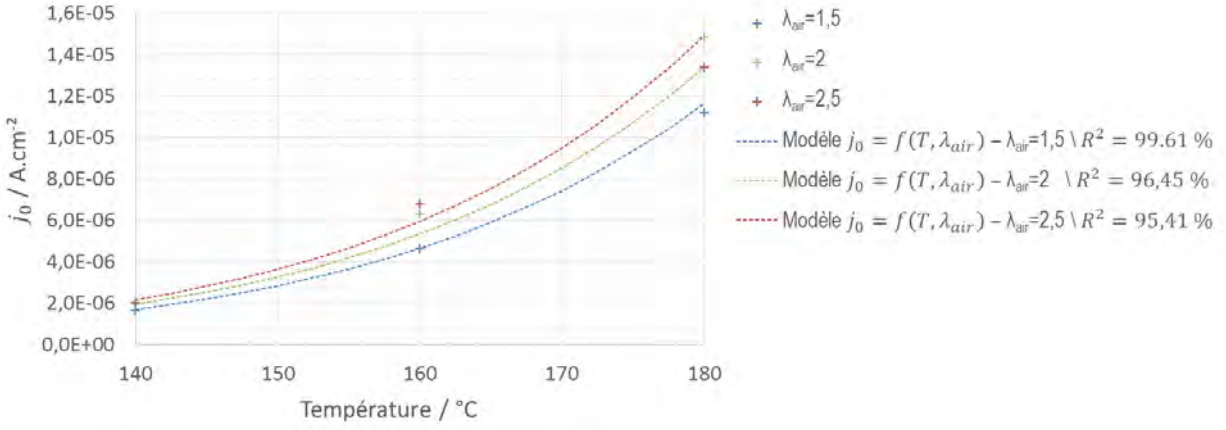


FIGURE 3.8 – j_0 en fonction de la température issus de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27_{j_0},27_{j_{lim}}}$ (+) et courbes de tendance associées (trait discontinu) à l'aide du modèle $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (équation (3.8)) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : λ_{air} = 1,5, vert : λ_{air} = 2, rouge : λ_{air} = 2,5) et à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2.

Sur la figure 3.8, nous observons que la relation (3.8) semble décrire convenablement l'évolution de j_0 en fonction de la température. Les coefficients de détermination R^2 sont plus faibles que ceux obtenus précédemment avec des courbes de tendance exponentielles sous Excel [24]. Ceci est cohérent avec le fait que nous utilisons ici une relation unique en fonction de la température et de λ_{air} alors que, précédemment, nous disposions de lois indépendantes pour chaque λ_{air}. L'$Er_{moy,glob}$ est de 6,69 %. Nous verrons l'erreur globale que cela engendrera une fois cette modélisation de j_0 intégrée dans le modèle global de la tension de cellule (3.5).

Concernant la cohérence des paramètres obtenus, aucune donnée en PàCMEP-HT n'a été rencontrée durant ces travaux. Nous allons donc comparer les paramètres au peu de données PàCMEP-BT rencontrées. Nous remarquons que le paramètre γ est proche de la valeur de 0,5 obtenue pour la RRO en PàCMEP-BT (0,37 à 0,52 [Lab16, p. 202], 0,54 [Ney06] [25], 0,56 [Sub12]). L'énergie d'activation E_a est du même ordre de grandeur que certains résultats de la littérature PàCMEP-BT ($5{,}8 \times 10^4$ J.mol^{-1} à $6{,}6 \times 10^4$ J.mol^{-1} [Lab16, p. 202], $6{,}7 \times 10^4$ J.mol^{-1} [Ney06]). De la même façon, $i_{0,ref}$ semble du même ordre de grandeur que ceux obtenus en PàCMEP-BT : $5{,}25 \times 10^{-5}$ A, $4{,}50 \times 10^{-4}$ A et $4{,}85 \times 10^{-4}$ A [Lab16, p. 203]. Le coefficient correctif $coef_{\lambda_{air}}$ n'est pas présent dans la littérature puisque nous l'avons introduit. Nous noterons qu'il est du même ordre de grandeur que la surstœchiométrie d'air. Nous pourrions donc envisager de le considérer comme une surstœchiométrie d'air de référence ($\lambda_{air,ref}$), comme cela est fait pour la pression et la température.

TABLEAU 3.5 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.6 – Mod^{j_0}.

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
6,69 %	18,20 %	98,24 %

23. Seuls les indicateurs $Er_{moy,glob}$, $Er_{max,glob}$ et R^2 sont présentés car les $Er_{moy,glob}$ à différentes densités de courant ($Er^{j_{min}}_{moy,glob}$, $Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$ et $Er^{j_{max}}_{moy,glob}$) ne sont pas applicables ici puisque l'identification est faite à l'aide des j_0 et non pas des courbes de polarisation.

24. Voir figure 3.6.

25. Les résultats γ et E_a issus de Neyerlin et al. [Ney06] ont été obtenus à l'aide de 27 courbes de polarisation sur une MC (catalyseur en Pt) en H_2/O_2 (entre 0,03 A.cm^{-2} et 0,05 A.cm^{-2}) entre 35 °C et 90 °C.

TABLEAU 3.6 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.6 – Mod^{j_0}.

Paramètre	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$
Valeur	0,45	8,2E+04	3,89E-04	8,25

3.3.1.2.3 Intégration du modèle empirique de j_0 dans le modèle initial

En intégrant la relation (3.8) dans le modèle global de la tension de la cellule (3.5), nous obtenons :

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF}.j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0(T, \lambda_{air})}\right) \tag{3.9a}$$

$$\text{avec } j_0(T, \lambda_{air}) = \frac{i_{0,ref}}{S_{cell}} \left(\frac{p_{O_2}}{P_{ref}}.\frac{\lambda_{air}}{coef_{\lambda_{air}}}\right)^{\gamma} exp\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \tag{3.9b}$$

Avec ce modèle, l'identification multicourbe de polarisation (Id n°3.7 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}$) comporte 6 paramètres communs à toutes les courbes de polarisation à identifier : α, β, γ, E_a, $i_{0,ref}$ et $coef_{\lambda_{air}}$. Seuls les j_{lim} sont différents à chaque courbe de polarisation, soit 27 j_{lim} à identifier. Au total, $27j_{lim} + 1\alpha + 1\beta + 1\gamma + 1E_a + 1i_{0,ref} + 1coef_{\lambda_{air}} = 33$ paramètres sont à identifier.

Les indicateurs de précision de cette identification n°3.7 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}$ sont présentés dans le tableau 3.7 et les paramètres globaux [26] obtenus dans le tableau 3.8. L'$Er_{moy,glob}$ est 15,3 % plus grande relativement par rapport à l'identification avec 27 j_0 (Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$) : 0,83 % contre 0,72 % pour l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ avec 41 % moins de paramètres [27]. Tous les autres indicateurs de précision ont également augmenté ce qui est cohérent avec le fait qu'il n'y a que 9 j_0 différents pour 27 courbes de polarisation car les regroupements de j_0 sont effectués à isosurstœchiométrie d'air (ceci revient à supprimer les Points à λ_{H2} différent de 1,2, ce qui laisse $3^2 = 9$ Points). De plus, la précision est également plus faible que lors de l'identification avec 6 j_0 (Id n°3.2 – $Mod^{init}_{6j_0,27j_{lim}}$) car les j_0 modélisés par une relation unique sont différents de ceux identifiés directement.

Les paramètres α et β sont identiques à ceux obtenus lors de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$. γ, E_a et $i_{0,ref}$ sont proches de ceux obtenus lors de l'identification n°3.6 – Mod^{j_0} de la relation de $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (3.8) seule sur les 27 j_0. γ, de 0,51, est même plus proche de la valeur théorique de 0,5. Les j_0 résultants sont différents de ceux obtenus lors de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$, ce qui a été partiellement compensé par les j_{lim} qui sont différents de ceux obtenus lors de l'identification n°3.1.

TABLEAU 3.7 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.7 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,83 %	0,85 %	0,68 %	0,98 %	2,61 %	99,80 %

Le coefficient correctif $coef_{\lambda_{air}}$ est encore une fois du même ordre de grandeur que la surstœchiométrie d'air. **Nous avons donc effectué une autre identification (identification n°3.8) en fixant ce paramètre à 2. Il devient ainsi une constante de référence ($\lambda_{air,ref}$) égale à la surstœchiométrie d'air intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité (de la même façon que T_{ref} dans le cas de la température). De plus, étant donné la valeur de γ obtenue proche de 0,5 nous avons également fixé γ à 0,5** durant cette

26. Les valeurs de tous les paramètres sont données dans le tableau C.10 en annexe C.1.2.
27. Voir tableau 3.2 pour les indicateurs de précision de l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$.

TABLEAU 3.8 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.7 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}$.

Paramètre	α	β	γ	E_a [J.mol-1]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$
Valeur	0,45	0,11	0,51	7,54E+04	1,01E-04	7,18

identification n°3.8 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$. Il ne reste ainsi que 4 paramètres globaux (α, β, E_a et $i_{0,ref}$), ce qui ramène le nombre total de paramètres à identifier à 31. Le modèle (3.9) reste quasiment inchangé, hormis $coef_{\lambda_{air}}$ (qui est devenu $\lambda_{air,ref}$) et γ qui ne sont plus à identifier :

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF}.j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0(T, \lambda_{air})}\right) \tag{3.10a}$$

$$\text{avec } j_0(T, \lambda_{air}) = \frac{i_{0,ref}}{S_{cell}} \left(\frac{p_{O_2}}{P_{ref}} . \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{air,ref}}\right)^{\gamma} exp^{\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{ref}}\right)\right]} \tag{3.10b}$$

Avec : $\lambda_{air,ref}$ Surstœchiométrie d'air de référence en remplacement de $coef_{\lambda_{air}}$ (égale à la surstœchiométrie d'air intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : 2) [adimensionnel]

Les tableaux 3.9 et 3.10 donnent respectivement les indicateurs de précision et les paramètres globaux [28] obtenus avec cette identification n°3.8 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$. L'$Er_{moy,glob}$ est environ 1 % plus grande relativement par rapport à l'identification précédente (n°3.7) : 0,84 % contre 0,83 % pour l'identification n°3.7 [29] avec 6 % moins de paramètres. Il est à noter que le paramètre E_a est identique à l'identification n°3.7 alors que $i_{0,ref}$ est cinq fois plus élevé. L'impact sur les j_0 et les j_{lim} résultants semble négligeable.

TABLEAU 3.9 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.8 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,84 %	0,85 %	0,68 %	0,98 %	2,63 %	99,80 %

TABLEAU 3.10 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.8 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

Paramètre	α	β	E_a [J.mol-1]	$i_{0,ref}$ [A]
Valeur	0,45	0,11	7,54E+04	5,18E-04

La relation empirique de j_0 proposée ici nous permet de modéliser l'impact de la surstœchiométrie d'air et de la température sur les pertes d'activation (l'impact de la surstœchiométrie d'H_2 *étant négligé). Le nombre de paramètres est ainsi réduit de* 41 % *avec une précision globale* 15,3 % *plus faible. De plus, le choix de fixer γ et $\lambda_{air,ref}$ permet de réduire encore le nombre de paramètres sans perte de précision significative.*

Dans la section suivante, nous allons effectuer une démarche similaire à celle développée dans cette section afin d'obtenir une modélisation de j_{lim} dépendante des conditions opératoires.

28. Les valeurs de tous les paramètres sont données dans le tableau C.11 en annexe C.1.2
29. Voir tableau 3.7 pour les indicateurs de précision de l'Id n°3.7 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}$.

3.3.2 Modélisation de la densité de courant limite de diffusion (j_{lim})

3.3.2.1 Observations concernant la dépendance de j_{lim} aux conditions opératoires

De la même façon que nous l'avons fait pour j_0 dans la section précédente, nous allons utiliser les résultats de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ sur le modèle initial à 56 paramètres afin d'étudier l'impact des conditions opératoires sur j_{lim}. La figure 3.9 montre les paramètres j_{lim} obtenus lors de l'identification n°3.1 en fonction de la température. Nous observons que les courbes de tendance en logarithme et en puissance, obtenues à l'aide du logiciel Excel, semblent décrire convenablement l'évolution de j_{lim} en fonction de la température pour $\lambda_{H2} = 1{,}2$. Notons également qu'une précision similaire a été obtenue avec une dépendance linéaire à la température (résultats non présentés) comme le laissaient présager les valeurs des coefficients obtenus avec la fonction puissance.

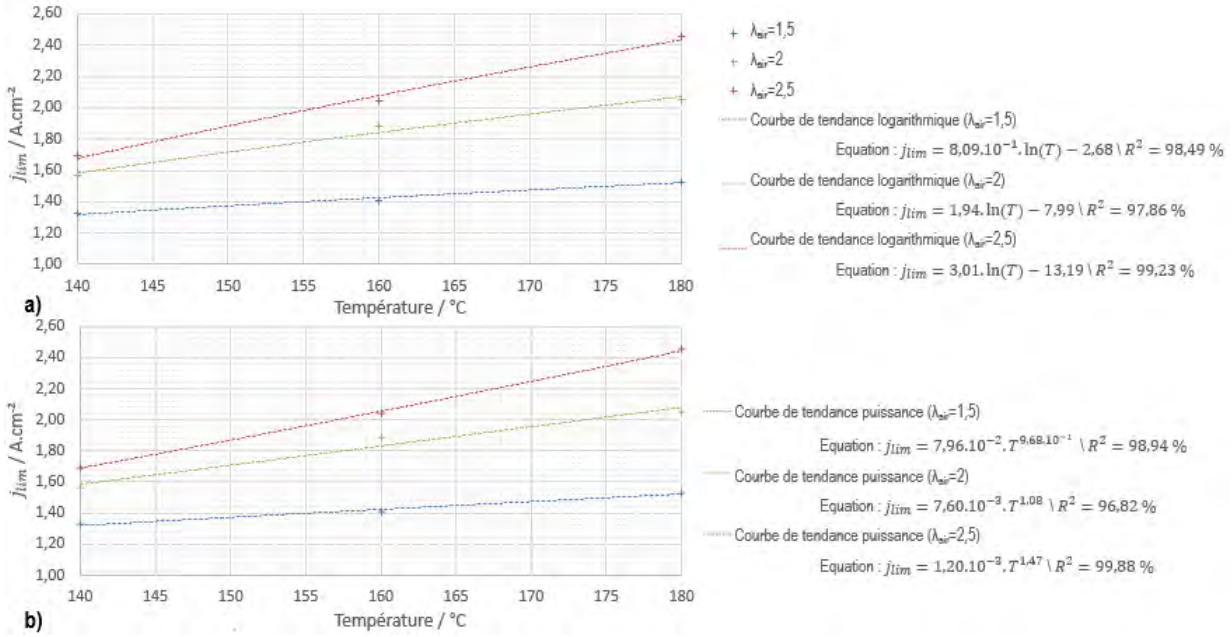


FIGURE 3.9 – j_{lim} en fonction de la température issus de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ (+) et courbes de tendance (**a** : logarithme, **b** : puissance) associées (trait discontinu) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$) et à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2.

La figure 3.10 montre les paramètres j_{lim} obtenus lors de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ en fonction des surstœchiométries de gaz. Nous observons que la surstœchiométrie d'H_2 a significativement moins d'impact sur j_{lim} que la surstœchiométrie d'air. Ceci est cohérent avec les observations faites sur les courbes de polarisation à fort courant à la section 2.3.1.3. De plus, nous observons que les courbes de tendance en logarithme semblent décrire convenablement l'évolution de j_{lim} en fonction de la surstœchiométrie d'air.

Nous allons donc envisager une modélisation de la dépendance de j_{lim} à la température par une fonction logarithme ou puissance et de la dépendance à la surstœchiométrie d'air par une fonction logarithme. La dépendance à la surstœchiométrie d'H_2 sera négligée comme dans le cas de j_0.

3.3.2.2 Modélisation de j_{lim} dans la littérature

La densité de courant limite de diffusion cathodique est définie selon la relation (3.11) en considérant que la diffusion de l'O_2 dans la cathode (CA et CD) est régie par une loi de Fick, en

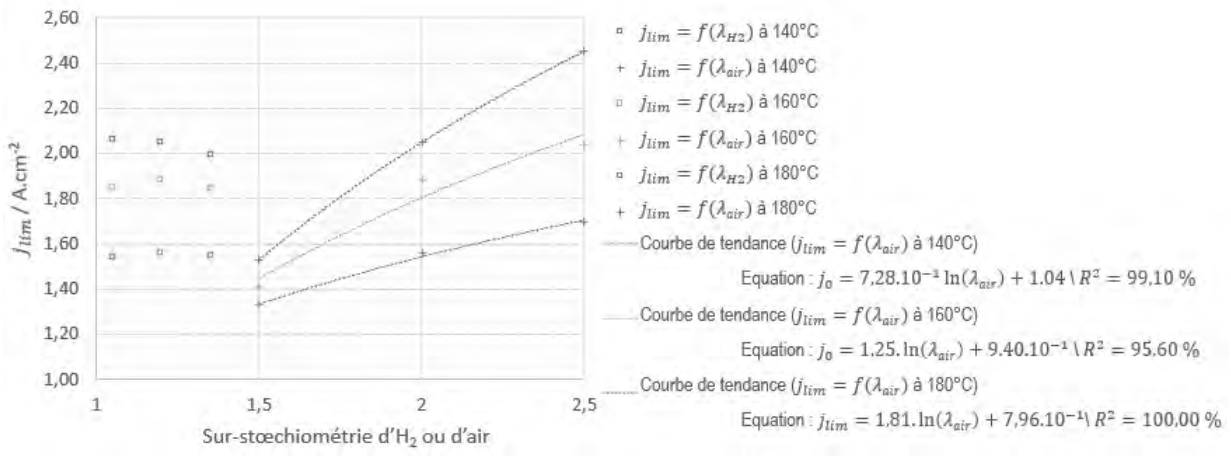


FIGURE 3.10 – j_{lim} en fonction de la surstœchiométrie de gaz (□ : λ_{H2} à $\lambda_{air} = 2$, + λ_{air} à $\lambda_{H2} = 1{,}2$) sur le même graphe (l'axe des abscisse correspondant à la fois à λ_{air} et λ_{H2}) et issus de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ et courbes de tendance associées (trait discontinu) pour trois températures différentes (bleu : 140 °C, vert : 160 °C, rouge : 180 °C).

négligeant le transport de l'O_2 par convection et également la gêne occasionnée par la présence de l'azote et de la vapeur d'eau (démonstration dans la thèse de Guillaume Fontès [Fon05, p. 52-53]) :

$$j_{lim} = \frac{nF}{\delta}.D_{eff,O_2}.[O_2] \tag{3.11}$$

Avec :

j_{lim}	Densité de courant limite de diffusion de l'O_2 [A.cm^{-2}]
δ	Épaisseur de la cathode [cm]
D_{eff,O_2}	Coefficient de diffusion effectif de l'O_2 dans la cathode [cm^2.s^{-1}]
F	Constante de Faraday ($\approx 96\,485$ C.mol^{-1})
n	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel]
$[O_2]$	Concentration d'O_2 dans les canaux d'alimentation en gaz [mol.cm^{-3}]

À l'anode, une relation similaire peut être obtenue avec D_{eff,H_2} et $[H_2]$, mais nous allons négliger l'anode (comme cela a été fait pour j_0) car, comme nous l'avons vu précédemment, la surstœchiométrie d'H_2 a un impact négligeable sur j_{lim} comparée à la surstœchiométrie d'air.

Dans la littérature PàCMEP-HT et PàCMEP-BT, le coefficient de diffusion effectif de l'O_2 (D_{eff,O_2}) est souvent modélisé par une relation prenant en compte une dépendance à la température [Van14, p. 67 ; Zei11, p. 122 ; Sco07 ; Kim14a ; Chi13 ; Par12 ; Wan08 ; Wan09]. Cette relation pourrait être énoncée, de manière simplifiée, comme suit [Wan08 ; Wan09] :

$$D_{eff,O_2} = D^0_{eff,O_2}\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{\varphi} \tag{3.12}$$

Avec :

φ	Coefficient permettant d'élever la température à une certaine puissance [adimensionnel]
D^0_{eff,O_2}	Coefficient de diffusion effectif standard (à T_{ref}) de l'O_2 dans la cathode [cm^2.s^{-1}]
T_{ref}	Température de référence de la PàC (égale à la température intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : $160 + 273{,}15 = 433{,}15$ K) [K]

Certains auteurs prennent également en compte la pression partielle d'O_2 [Van14, p. 67 ; Par12] :

$$D_{eff,O_2} = D^0_{eff,O_2}\left(\frac{P_{ref}}{p^*_{O_2}}\right)\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{\varphi} \tag{3.13}$$

Avec :
- $p^*_{O_2}$ Pression partielle de l'oxygène au niveau des sites réactifs [bar]
- P_{ref} Pression de référence (égale à P_{atm})

Généralement, l'expression de D^0_{eff,O_2} est complexe car elle est obtenue en considérant les interactions entre les différents gaz lors de leur diffusion, voire également de leur convection (équation de Darcy-Weisbach [Sco07]), à travers la CD (diffusion de Stephan-Maxwell [Van14 ; Sco07 ; Kim14a ; Chi13]) et dans les pores de la CA (diffusion de Knudsen via les corrélations de Bruggeman [Sco07 ; Kim14a ; Par12] et de Bird [Van14 ; Chi13]) [Van14, p. 67-68]. Les relations de formes semblables à la relation (3.12) sont donc le plus souvent les relations donnant les coefficients de diffusion « binaire » de la diffusion conjointe d'un gaz dans un autre [Van14 ; Sco07 ; Kim14a ; Chi13]. Le coefficient de diffusion effectif est ensuite obtenu à partir des coefficients binaires par la relation de Stephan-Maxwell. Dans notre approche macroscopique, D^0_{eff,O_2} sera un simple coefficient à identifier et les différents paramètres cinétiques dont il dépend seront implicites.

3.3.2.3 Prise en compte de la dépendance à la surstœchiométrie d'air

3.3.2.3.1 Proposition d'un modèle empirique de j_{lim}

Le modèle « physique » simplifié de j_{lim} présenté précédemment (équation (3.11)) ne prend pas en compte la dépendance à la surstœchiométrie d'air. Comme nous l'avons fait dans le cas de j_0, nous pourrions envisager de corriger la pression partielle d'O_2 dans l'équation de D_{eff,O_2} intégrant la pression (3.13).

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, j_{lim} augmente lorsque λ_{air} augmente[30]. Le fait d'amener plus de gaz permet probablement de remplacer plus rapidement le gaz consommé. Ainsi, l'augmentation de λ_{air} est censée augmenter la pression partielle moyenne au niveau des sites réactifs à un courant donné ($p^*_{O_2}$). Or, une augmentation de cette pression engendrerait une diminution de D_{eff,O_2} car la diffusion de l'O_2 serait défavorisée à cause d'une diminution de l'écart de pression entre les sites réactifs et les canaux. Ce comportement est modélisé par une pression partielle d'O_2 ($p^*_{O_2}$) au dénominateur dans l'équation (3.13).

Néanmoins, l'augmentation de p_{O_2} dans l'électrode avec l'augmentation de λ_{air} impacte également la dissolution de l'O_2 dans l'acide phosphorique (H_3PO_4) présent dans la CA [Mam10, p. 1 ; Sch08a, p. 430 ; Che06b, p. 832 ; Che07c]. La dissolution de l'O_2 dans l'H_3PO_4 est généralement modélisée par une loi de Henry de la forme [Mam10, p. 3-9 ; Che07a] :

$$[O_2]^{CA/CD}_{sol} = [O_2]^{CA/CD}_{gas}.H^{O_2}_{H_3PO_4} \tag{3.14}$$

Avec :
- $[O_2]^{CA/CD}_{sol}$ Concentration d'O_2 dissous (en solution) dans l'H_3PO_4 liquide à l'interface CA/CD (la CA étant considérée saturée en H_3PO_4) [mol.cm^{-3}]
- $[O_2]^{CA/CD}_{gas}$ Concentration d'O_2 gazeux à l'interface CA/CD [mol.cm^{-3}]
- $H^{O_2}_{H_3PO_4}$ Constante de Henry de la dissolution de l'O_2 dans l'H_3PO_4 liquide [adimensionnel]

En supposant que la CA est saturée d'H_3PO_4, l'augmentation de la pression d'O_2 à l'interface CA/CD permet d'augmenter la concentration d'O_2 dans l'H_3PO_4 et donc également au niveau des sites réactifs. Cet impact semblerait prépondérant devant l'impact de p_{O_2} sur le coefficient de diffusion étant donné que j_{lim} augmente lorsque λ_{air} augmente (en effet, comme l'indique la relation (3.13) la diffusion de l'O_2 dans l'électrode est défavorisée par l'augmentation de λ_{air}).

Afin de prendre en compte rigoureusement la dissolution de l'H_3PO_4, il serait nécessaire de considérer la diffusion dans la CA séparément de la diffusion dans la CD à l'aide de deux relations de diffusion (voir annexe A.6.1 et notamment la figure A.28, pour plus de détails concernant la modélisation à l'aide de deux couches de diffusion.). Cette seconde relation comporterait une

30. Voir la figure 3.10 montrant l'évolution de j_{lim} en fonction de λ_{air}.

densité de courant limite de diffusion dans la CA (j_{lim}^{CA}) définie pour une concentration d'O_2 nulle au niveau de l'interface CA/Electrolyte. Par analogie avec l'équation (3.11), nous pouvons montrer que :

$$j_{lim}^{CA} = \frac{nF}{\delta^{CA}}.D_{eff,O_2}^{CA}.[O_2]_{sol}^{CA/CD} \tag{3.15}$$

Avec :

j_{lim}^{CA}	Densité de courant limite de diffusion de l'O_2 dans la CA cathodique [A.cm^{-2}]
δ^{CA}	Épaisseur de la CA cathodique [cm]
D_{eff,O_2}^{CA}	Coefficient de diffusion effectif de l'O_2 dans la CA cathodique [cm^2.s^{-1}]
$[O_2]_{sol}^{CA/CD}$	Concentration d'O_2 dissous (en solution) dans l'H_3PO_4 liquide à l'interface CA/CD (la CA étant considérée saturée en H_3PO_4) [mol.cm^{-3}]

Grâce à la loi de Henry énoncée comme dans la relation (3.14), nous pouvons exprimer $[O_2]_{sol}^{CA/CD}$ en fonction de la concentration en O_2 à l'état gazeux à l'interface CA/CD ($[O_2]_{gas}^{CA/CD}$). Après substitution dans la relation (3.15), nous obtenons :

$$j_{lim}^{CA} = \frac{nF}{\delta^{CA}}.D_{eff,O_2}^{CA}.H_{H_3PO_4}^{O_2}.[O_2]_{gaz}^{CA/CD} \tag{3.16}$$

De plus, on peut montrer que $[O_2]_{gas}^{CA/CD}$ est liée à la densité courant limite de diffusion dans la CD (j_{lim}^{CD}) par la relation suivante [Fon05] :

$$[O_2]_{gaz}^{CA/CD} = [O_2]\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}^{CD}}\right) \tag{3.17}$$

Avec :

j_{lim}^{CD}	Densité de courant limite de diffusion de l'O_2 dans la CD [A.cm^{-2}]
$[O_2]$	Concentration d'O_2 dans les canaux d'alimentation en gaz [mol.cm^{-3}]

Notons que j_{lim}^{CD} est définie pour une concentration d'O_2 nulle au niveau de l'interface CA/CD. Par la relation (3.17), j_{lim}^{CA} est donc liée à j_{lim}^{CD} via $[O_2]_{gas}^{CA/CD}$.

Après substitution de la relation (3.17) dans l'équation (3.16), nous obtenons :

$$j_{lim}^{CA} = \frac{nF}{\delta^{CA}}.D_{eff,O_2}^{CA}.H_{H_3PO_4}^{O_2}.[O_2]\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}^{CD}}\right) \tag{3.18}$$

Notons que la densité de courant limite de diffusion dans la CD est de la même forme que dans le cas de j_{lim}^{CA} (3.15) :

$$j_{lim}^{CD} = \frac{nF}{\delta^{CD}}.D_{eff,O_2}^{CD}.[O_2] \tag{3.19}$$

Avec :

j_{lim}^{CD}	Densité de courant limite de diffusion de l'O_2 dans la CD [A.cm^{-2}]
δ^{CA}	Épaisseur de la CD cathodique [cm]
D_{eff,O_2}^{CA}	Coefficient de diffusion effectif de l'O_2 dans la CD cathodique [cm^2.s^{-1}]
$[O_2]$	Concentration d'O_2 dans les canaux d'alimentation en gaz [mol.cm^{-3}]

Nous avons ainsi séparé la diffusion de l'O_2 dans deux milieux (« deux couches de diffusion ») : diffusion de l'O_2 dissous dans l'H_3PO_4 de la CA et diffusion de l'O_2 gazeux dans la CD. Cette modélisation en deux couches de diffusion (CA et CD) est couramment pratiquée au LAPLACE en PàCMEP-BT [Fon05 ; Ral11 ; Zei11 ; Lab16]. La différence ici est l'hypothèse que la CA est saturé en H_3PO_4. Ceci se traduit par l'ajout d'une constante de Henry dans l'expression de j_{lim}^{CA} (3.16) lorsque l'on modélise la dissolution de l'O_2 dans l'H_3PO_4 par une loi de Henry.

Cependant, une telle modélisation n'est pertinente que lorsque la dynamique des gaz est prise en compte (par des capacités de diffusion par exemple [Fon05 ; Ral11 ; Zei11 ; Lab16]). En effet,

la vitesse de diffusion de l'O_2 sera différente selon la couche de diffusion considérée et les j_{lim} de la CA et de la CD sont directement liés.

Dans le cas d'une modélisation quasi-statique, comme celle élaborée ici, la modélisation en deux couches de diffusion n'est donc pas viable. En effet, les deux relations de la diffusion étant imbriquées, l'optimiseur ne parviendra pas à séparer correctement les paramètres, ce qui les rendra incohérents et donc difficiles à interpréter.

Néanmoins, nous pouvons nous inspirer de la relation (3.16) afin d'intégrer l'impact de la surstœchiométrie d'air en considérant une loi de la diffusion globale de la forme :

$$j_{lim} = \frac{nF}{\delta} D_{eff,O_2}.H^{O_2}_{H_3PO_4}.[O_2] \tag{3.20}$$

Remarque importante : une relation similaire à la (3.20) ci-dessus, aurait pu être obtenu directement via la relation donnant le courant limite de la CA (3.16), en négligeant la diffusion dans la CD, en posant : $[O_2]^{CA/CD}_{gaz} = [O_2]$. On ferait ainsi l'hypothèse que la diffusion des gaz est entièrement limitée par la diffusion dans l'H_3PO_4 liquide dans la CA qui serait considérée beaucoup plus lente que la diffusion dans la CD (en phase gazeuse uniquement étant donnée la température). Cette solution est plus élégante et permet d'obtenir une relation de la même forme. Néanmoins, devant le manque de données concernant la diffusion des gaz dans l'H_3PO_4 et le fait que de l'acide condense probablement dans la CD (ce qui pourrait boucher des pores et gêner la diffusion) via les fuites d'acide (depuis l'électrolyte vers les plaques bipolaires) qui peuvent êtres significative [31], nous avons fait le choix d'une relation semi-empirique globale (3.20).

Nous avons vu précédemment qu'il n'est pas cohérent de prendre en compte l'impact de λ_{air} dans le coefficient de diffusion D_{eff,O_2}. En effet, D_{eff,O_2} est censé diminuer avec l'augmentation de la $p^*_{O_2}$ (au niveau des sites réactifs) engendrée par l'augmentation de λ_{air}. Or, la dissolution de l'O_2 dans l'H_3PO_4, quant à elle, augmente lorsque p_{O_2} augmente dans la CD. À la section 3.3.2.1, nous avons vu qu'une courbe de tendance logarithmique pouvait décrire l'évolution de j_{lim} en fonction de la surstœchiométrie d'air. C'est pourquoi nous proposons de corriger directement la loi de Henry (3.14) avec la contribution de λ_{air} comme suit :

$$[O_2]^{CA/CD}_{sol} = [O_2]^{CA/CD}_{gas}.ln\left(\sigma\frac{\lambda_{air}}{\lambda_{air,ref}}\right).H^{O_2}_{H_3PO_4} \tag{3.21}$$

Avec :

$[O_2]^{CA/CD}_{sol}$	Concentration d'O_2 dissous (en solution) dans l'H_3PO_4 liquide à l'interface CA/CD (la CA étant considérée saturée en H_3PO_4) [mol.cm^{-3}]
$[O_2]^{CA/CD}_{gas}$	Concentration d'O_2 gazeux à l'interface CA/CD [mol.cm^{-3}]
λ_{air}	Surstœchiométrie d'air [adimensionnel]
$\lambda_{air,ref}$	Surstœchiométrie d'air de référence (égale à la surstœchiométrie d'air intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : 2) [adimensionnel]
σ	Coefficient empirique correctif de λ_{air} [adimensionnel]
$H^{O_2}_{H_3PO_4}$	Constante de Henry de la dissolution de l'O_2 dans l'H_3PO_4 liquide [adimensionnel]

Si nous substitution cette relation (3.21) dans l'équation (3.15), nous obtenons :

$$j^{CA}_{lim} = \frac{nF}{\delta^{CA}}.D^{CA}_{eff,O_2}.H^{O_2}_{H_3PO_4}.[O_2]^{CA/CD}_{gaz}.ln\left(\sigma\frac{\lambda_{air}}{\lambda_{air,ref}}\right) \tag{3.22}$$

31. Par exemple, comme évoqué au chapitre 1 (section 1.2.6), les plaques bipolaires ont un très fort impact sur les fuites d'H_3PO_4 et donc sur la durée de vie, car en se corrodant elles perdent leurs propriétés hydrophobes et elles se gorgent d'H_3PO_4 (qui est dissous dans l'eau) [Har11a] (voir annexe A.7.2). La présence d'acide va augmenter la corrosion, qui a son tour, va augmenter la quantité d'acide présente dans les plaques bipolaires. C'est une réaction en chaîne.

Nous pouvons désormais poser une relation donnant j_{lim} de manière globale en nous inspirant de la forme de la relation (3.22) :

$$j_{lim} = \frac{nF}{\delta} D_{eff,O_2}[O_2] ln\left(\sigma \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{air,ref}}\right) \tag{3.23a}$$

$$\text{avec } D_{eff,O_2} = D^{0\star}_{eff,O_2}\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{\varphi} \tag{3.23b}$$

$$\text{et } D^{0\star}_{eff,O_2} = D^{0}_{eff,O_2}.H^{O_2}_{H_3PO_4} \tag{3.23c}$$

Avec :

j_{lim}	Densité de courant limite de diffusion de l'O_2 [A.cm^{-2}]
δ	Épaisseur de la cathode [cm]
D_{eff,O_2}	Coefficient de « diffusion/dissolution » effectif de l'O_2 dans la cathode [cm^2.s^{-1}]
D^0_{eff,O_2}	Coefficient de diffusion effectif standard (à T_{ref}) de l'O_2 dans la cathode [cm^2.s^{-1}]
$D^{0\star}_{eff,O_2}$	Coefficient de « diffusion/dissolution » effectif standard (à T_{ref}) de l'O_2 dans la cathode [cm^2.s^{-1}]
$[O_2]$	Concentration d'O_2 dans les canaux d'alimentation en gaz [mol.cm^{-3}]
φ	Coefficient permettant d'élever la température à une certaine puissance [adimensionnel]
T_{ref}	Température de référence de la PàC (égale à la température intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : $160 + 273{,}15 = 433{,}15$ K) [K]
λ_{air}	Surstœchiométrie d'air [adimensionnel]
$\lambda_{air,ref}$	Surstœchiométrie d'air de référence (égale à la surstœchiométrie d'air intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : 2) [adimensionnel]
σ	Coefficient empirique correctif de λ_{air} [adimensionnel]
$H^{O_2}_{H_3PO_4}$	Constante de Henry de la dissolution de l'O_2 dans l'H_3PO_4 liquide [adimensionnel]

Cette dernière équation deviendra notre modèle final de j_{lim}. Nous notons que le paramètre D_{eff,O_2} englobe la constante de Henry ($H^{O_2}_{H_3PO_4}$) et le coefficient de diffusion effectif standard (D^0_{eff,O_2}) via $D^{0\star}_{eff,O_2}$. Seulement $D^{0\star}_{eff,O_2}$ sera identifié car il n'est pas possible, par identification paramétrique, de séparer deux paramètres multipliés entre eux. D_{eff,O_2} devient ainsi un coefficient de « diffusion/dissolution », mais il conserve cependant la dimension d'un coefficient de diffusion (en cm^2.s^{-1}) car la constante $H^{O_2}_{H_3PO_4}$ est adimensionnelle. Il devient donc un coefficient macroscopique empirique qu'il sera difficile d'interpréter étant donné qu'il tient compte globalement de phénomènes de dissolution, de diffusion et de convection complexes impliquant plusieurs gaz dans un milieu poreux.

Notons également que le fait de considérer une seule couche de diffusion revient à représenter l'électrode comme un milieu poreux homogène isotrope et saturé d'un liquide dans lequel la diffusivité de l'O_2 dissous serait intermédiaire entre celle dans l'air et celle dans l'H_3PO_4. Rappelons également que l'anode est négligée dans cette modélisation.

Durant la suite, $[O_2]$ sera considérée constante dans les canaux d'alimentation en gaz. Nous considérerons également que le régime permanent est atteint (équilibre thermodynamique).

3.3.2.3.2 Validation du modèle empirique de j_{lim}

Nous avons effectué une identification paramétrique (Id n°3.9 – $Mod^{j_{lim}}$) à l'aide de l'équation (3.23) sur les 27 j_{lim} issus de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ afin de valider ce modèle de j_{lim} (même les j_{lim} correspondant à des λ_{H2} différents de 1,2 sont modélisés).

Les paramètres à identifier sont : σ, $D^{0\star}_{eff,O_2}$ et φ (en rouge dans l'équation (3.23)). Les autres paramètres sont des constantes dont les valeurs sont données dans le tableau C.12 en annexe C.1.2.

La figure 3.11 illustre les résultats obtenus en montrant 9 j_{lim} (parmi les 27 obtenus lors de cette identification) en fonction de la température à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2. Les indicateurs de précision [32] de cette identification n°3.9 – $Mod^{j_{lim}}$ sont présentés dans le tableau 3.11 et les paramètres obtenus dans le tableau 3.12.

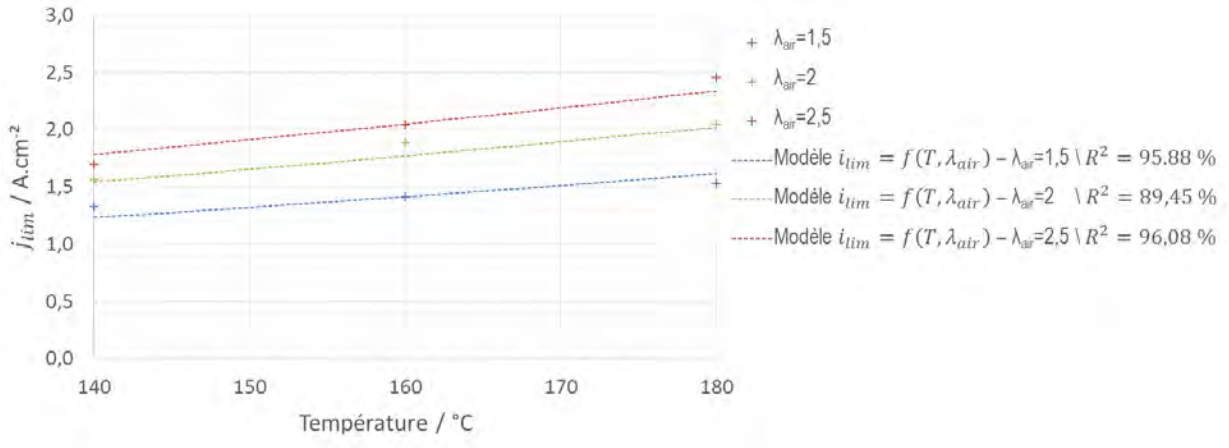


FIGURE 3.11 – j_{lim} en fonction de la température (à surstœchiométrie d'H_2 égale à 1,2) issus de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27_{j_0},27_{j_{lim}}}$ (+) et modélisation associées (trait discontinu) à l'aide du modèle $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (équation (3.23)) pour trois surstœchiométries d'air différentes (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$).

Sur la figure 3.11, nous observons que la relation (3.23) semble décrire convenablement l'évolution de j_{lim} en fonction de la température. Les coefficients de détermination R^2 sont plus faibles que ceux obtenus précédemment avec des courbes de tendances exponentielles sous Excel [33]. Ceci est cohérent avec le fait que nous utilisons ici une relation unique en fonction de la température et de λ_{air}. L'$Er_{moy,glob}$ est de 3,38 %. Nous verrons l'erreur globale que cela engendrera une fois cette modélisation de j_{lim} intégrée dans le modèle global de la tension de cellule (3.5).

Nous remarquons que le paramètre φ est de 2,93, ce qui est différent des valeurs de 1,75 [Sco07 ; Chi13] et 1,5 [Zei11, p. 122 ; Par12 ; Wan08 ; Wan09] souvent rencontrées dans la littérature PàCMEP-HT et PàCMEP-BT. Selon d'autres travaux, lorsque la relation de j_{lim} (3.13) est utilisée pour le calcul des coefficients de diffusion binaires, d'un gaz dans un autre : φ serait compris entre 1,73 et 2,07 selon le couple de gaz considéré (O_2–N_2, O_2–H_2O ou N_2–H_2O) [Van14, Tab. 4.6 p. 67].

Le coefficient correctif σ n'est pas présent dans la littérature puisque nous l'avons introduit. Nous noterons qu'il est de 4,16, soit du même ordre de grandeur que la surstœchiométrie d'air. Il n'est cependant pas possible ici d'assimiler le coefficient correctif σ et $\lambda_{air,ref}$ comme cela avait été fait dans le cas de j_0 lors de l'identification n°3.8 – $Mod^{j_0}_{27_{j_{lim}}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$. En effet, ici le ratio $\lambda_{air}/\lambda_{air,ref}$ peut être inférieur à 1, ce qui donne une valeur négative du logarithme. **La fonction première du coefficient σ est d'ajuster la dépendance de j_{lim} à λ_{air}, mais il est également nécessaire afin de garantir que l'argument du logarithme soit supérieur à 1.**

Enfin, $D^{0\star}_{eff,O_2}$ est de $5{,}76 \times 10^{-3}$ cm^2.s^{-1} et du même ordre de grandeur que D_{eff,O_2} en fonc-

32. Seuls les indicateurs $Er_{moy,glob}$, $Er_{max,glob}$ et R^2 sont présentés car les $Er_{moy,glob}$ à différentes densités de courant ($Er^{j_{min}}_{moy,glob}$, $Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$ et $Er^{j_{max}}_{moy,glob}$) ne sont pas applicables ici puisque l'identification est faite à l'aide des j_{lim} et non pas des courbes de polarisation.

33. Voir figure 3.9 montrant les courbes de tendance sous Excel.

tion de la température. L'ordre de grandeur de ce paramètre serait de $10^{-1}\,cm^2.s^{-1}$ en PàCMEP-BT [Zei11 ; Wan08 ; Wan09 ; Ber03 ; Nam09, p. 145]. En revanche, des travaux de modélisation en PàCMEP-HT ont obtenu des valeurs entre $1{,}2 \times 10^{-2}$ et $2{,}4 \times 10^{-1}\,cm^2.s^{-1}$ [Kim14b ; Sha10 ; Hu06a ; Hu06b]. L'ordre de grandeur de ce paramètre semble donc éloigné des valeurs obtenues en PàCMEP-HT. Néanmoins, trop peu de données sont disponibles en PàCMEP-HT à l'heure actuelle pour conclure. Notons également que les coefficients de diffusion obtenus en PàCMEP-HT ne semblent pas plus élevés qu'en PàCMEP-BT. Or, l'augmentation de la température devrait augmenter l'agitation moléculaire et donc D_{eff,O_2}. Cependant, la diffusion dans l'H_3PO_4, plus difficile que dans l'eau comme en PàCMEP-BT, compense peut-être cette augmentation.

TABLEAU 3.11 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.9 – $Mod^{j_{lim}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
3,38 %	8,02 %	95,19 %

TABLEAU 3.12 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.9 – $Mod^{j_{lim}}$.

Paramètre	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [$cm^2.s^{-1}$]	φ	σ
Valeur	$5{,}76.10^{-3}$	2,93	4,16

3.3.2.3.3 Intégration du modèle empirique de j_{lim} dans le modèle initial

En intégrant la relation (3.23) dans le modèle global de la tension de la cellule (3.5), nous obtenons :

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF}.j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}(T,\lambda_{air})}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{3.24a}$$

$$\text{avec } j_{lim}(T,\lambda_{air}) = \frac{nF}{\delta} D^{0\star}_{eff,O_2} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{\varphi} [O_2] ln\left(\sigma \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{air,ref}}\right) \tag{3.24b}$$

Avec ce modèle, l'identification multicourbe de polarisation (Id n°3.10 – $Mod^{j_{lim}}_{27j_0}$) comporte 5 paramètres communs à toutes les courbes de polarisation à identifier : α, β, σ, $D^{0\star}_{eff,O_2}$ et φ. Seuls les j_0 sont différents à chaque courbe de polarisation, soit 27 j_0 à identifier. Au total, $27j_0 + 1\alpha + 1\beta + 1\sigma + 1D^{0\star}_{eff,O_2} + 1\varphi = 32$ paramètres sont à identifier.

Les indicateurs de précision de cette identification n°3.10 – $Mod^{j_{lim}}_{27j_0}$ sont présentés dans le tableau 3.13 et les paramètres globaux [34] obtenus dans le tableau 3.14.

L'$Er_{moy,glob}$ est 51,4 % plus grande relativement par rapport à l'identification avec 27 j_{lim} (Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$) : 1,09 % contre 0,72 % pour l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ [35] avec 43 % moins de paramètres. Tous les autres indicateurs de précision ont également augmenté, ce qui est cohérent avec le fait qu'il n'y a que 9 j_{lim} différents pour 27 courbes de polarisation. La courbe de polarisation pour laquelle nous observons l'$Er_{max,glob}$ de 9,60 % correspond au Pnt n°25–140–1,35/1,5 et est représentée sur la figure 3.12. Rappelons au lecteur que ce Point n°25 montre des performances anormalement basses (voir section 3.2.3.3) comparé aux deux autres points à 140 °C et $\lambda_{air} = 1{,}5$ (Pnt n°26 et n°27). Ces Points n°26–140–1,2/1,5 et n°27–140–1,05/1,5 montrent également une Er_{max} supérieure à 9 %. Ces trois courbes semblent être les plus délicates

34. Les valeurs de tous les paramètres sont données dans le tableau C.13 en annexe C.1.2.
35. Voir tableau 3.2 pour les indicateurs de précision de l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$.

à modéliser ; même lors de lidentification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ avec 27 j_{lim}, elles présentaient des erreurs parmi les plus élevées (probablement à cause de leur fort « coude de diffusion »).

La modélisation issue de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ est également présente sur la figure 3.12. Nous observons que le modèle de j_{lim} engendre une sous-estimation des performances sur la quasi-totalité de la plage de fonctionnement (en dessous de 1 A.cm^{-2}) alors que le modèle initial a une tendance inverse (sur-estimation). En revanche, à fortes densités de courant, la modélisation de j_{lim} entraîne une augmentation significative de l'écart relatif.

Le paramètre β est identique à celui obtenu lors de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ (0,11). α est de 0,46 contre 0,45 pour l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$. C'est la première des 9 identifications pour laquelle nous obtenons un α différent de 0,45. D_{eff,O_2}, φ et σ sont proches de ceux obtenus lors de l'identification n°3.9 – $Mod^{j_{lim}}$ de la relation de $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (3.23) sur les 27 j_{lim}. Le paramètre γ, de 0,51, est même plus proche de la valeur théorique de 0,5. Les j_{lim} résultants sont différents de ceux obtenus lors de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ de la même façon que les j_0.

Tableau 3.13 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.10 – $Mod^{j_{lim}}_{27j_0}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,09 %	1,10 %	0,84 %	1,33 %	9,60 %	99,68 %

Tableau 3.14 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.10 – $Mod^{j_{lim}}_{27j_0}$.

Paramètre	α	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm².s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,46	0,11	5,50.10^{-3}	2,21	4,50

3.3.2.3.4 Autres pistes testées pour la modélisation empirique de j_{lim} et conclusions

De nombreuses modélisations de j_{lim} ont été étudiées sans obtenir de meilleurs résultats. Par exemple, une identification (Id n°3.11 – $Mod^{\lambda^{pow}_{air}}_{27j_0}$) à l'aide d'une loi en puissance de λ_{air} (notée λ^{pow}_{air}) a permis d'obtenir une précision comparable mais plus faible (résultats présentés en annexe C.1.2 [36]) :

$$j_{lim} = \frac{nF}{\delta} D^{0\star}_{eff,O_2} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{\varphi} [O_2] \left(\sigma \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{air,ref}}\right)^{coef^{pow}_{\lambda_{air}}} \tag{3.25}$$

De plus, nous avons testé une relation empirique liant j_{lim} à la température et à la surstœchiométrie de gaz de la forme :

$$j_{lim} = j^{moy}_{lim} + a.T + b.\lambda_{air} + c.T.\lambda_{air} \tag{3.26}$$

Cette relation se construit comme la somme des conditions opératoires (seules ou multipliées deux à deux) multipliées par un coefficient (a, b et c) et d'une densité de courant limite de diffusion moyenne j^{moy}_{lim}. Cette formulation est couramment utilisée lors d'une modélisation issue d'une méthode par Plan d'Expériences (PEx) car la construction est généralisable à un nombre de conditions opératoires suprieur à trois [Lab16]. L'avantage de ce type de relation est que les contributions des différentes conditions opératoires sont indépendantes et sommées tout en tenant

36. Les indicateurs de précision sont présentés dans le tableau C.14 et les paramètres dans le tableau C.15.

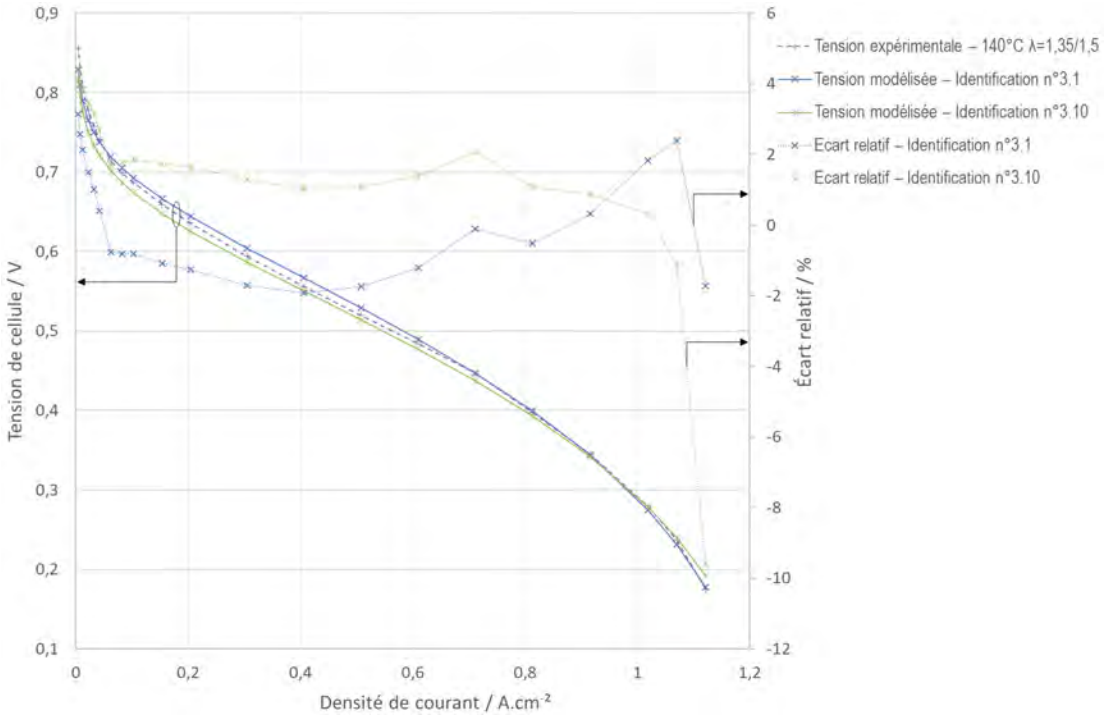


FIGURE 3.12 – Courbes de polarisation expérimentales du Pnt n°25–140–1,35/1,5 (trait discontinu), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à deux identifications paramétriques : Id n°3.1 – $Mod_{27j_0,27j_{lim}}^{init}$ du modèle initial (bleu) et Id n°3.10 – $Mod_{27j_0}^{j_{lim}}$ du modèle initial intégrant la modélisation de j_{lim} (vert). Précision la plus faible obtenue sur une courbe de polarisation (Pnt n°25–140–1,35/1,5).

compte de la corrélation entres les conditions opératoires. Cependant, la corrélation entre les conditions opératoires est uniquement modélisée par un produit et la contribution des conditions opératoires seules uniquement par une somme. De plus, cette modélisation n'étant pas basée sur des fondements physicochimiques, il n'est pas possible de déterminer certains paramètres physiques comme par exemple le coefficient de diffusion effectif.

Une identification de cette relation intégrée au modèle initial (Id n°3.12 – $Mod_{27j_0}^{j_{lim}^{PEx}}$) a été effectuée, les résultats sont présentés en annexe C.1.2 : les indicateurs de précision sont présentés dans le tableau C.16 et les paramètres obtenus dans le tableau C.17. L'$Er_{moy,glob}$ est plus faible (1,00 % contre 1,09 % pour l'identification n°3.10). En revanche, R^2 est plus grand car l'$Er_{max,glob}$ est plus grande (9,96 % contre 9,60 % pour l'identification n°3.10) toujours sur le Pnt n°25–140–1,35/1,5.

La relation (3.23) précédente donnant la dépendance de j_{lim} à la température et à la surstœchiométrie d'air, s'inspire de fondements physiques théoriques bien que sa formulation simplifiée s'en éloigne. L'utilisation de la modélisation issue des PEx n'apporte pas une précision significativement meilleure et nous priverait totalement du sens physique de j_{lim}. C'est pourquoi nous avons fait le choix d'utiliser la relation (3.23) dans la suite.

La modélisation de j_{lim} présentée ici nous a permis de réduire de 43 % le nombre de paramètres tout en intégrant une dépendance à la surstœchiométrie d'air et à la température dans les pertes par diffusion (l'impact de la surstœchiométrie d'H_2 étant négligé). Ce résultat a été obtenu au prix d'une perte de 51,4 % de précision globale par rapport à l'identification n°3.1.

3.3.3 Identification paramétrique du modèle final

Nous possédons désormais deux relations, (3.8) et (3.23), permettant de prendre en compte l'impact de la température et de la surstœchiométrie d'air sur j_0 et j_{lim} respectivement.

En intégrant ces deux relations dans le modèle global initial de la tension de cellule (3.5), nous obtenons ce que nous appellerons le modèle global final ($Mod^{Glob,fin}$) :

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF}.j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}(T,\lambda_{air})}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0(T,\lambda_{air})}\right) \tag{3.27a}$$

$$\text{avec } j_{lim}(T,\lambda_{air}) = \frac{nF}{\delta} D^{0\star}_{eff,O_2}\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{\varphi} [O_2] ln\left(\sigma \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{air,ref}}\right) \tag{3.27b}$$

$$j_0(T,\lambda_{air}) = \frac{i_{0,ref}}{S_{cell}}\left(\frac{p_{O_2}}{P_{ref}}.\frac{\lambda_{air}}{coef\lambda_{air}}\right)^{\gamma} exp^{\left[-\frac{E_a}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{ref}}\right)\right]} \tag{3.27c}$$

Une identification paramétrique a été effectuée sur ce modèle : Id n°3.13 – Mod^{fin}. Les indicateurs de précision sont présentés dans le tableau 3.15 et les paramètres globaux [37] obtenus dans le tableau 3.16.

Tableau 3.15 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.13 – Mod^{fin}.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,42 %	1,84 %	0,78 %	1,61 %	18,29 %	99,55 %

Les 27 courbes de polarisation modélisées sont présentées en annexe C.1.2 :

- Point n°1 à 6 sur la figure C.7 (180 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°4 à 9 sur la figure C.8 (180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°10 à 15 sur la figure C.9 (160 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°13 à 18 sur la figure C.10 (160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°19 à 24 sur la figure C.11 (140 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°22 à 27 sur la figure C.12 (140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$).

Les courbes de polarisation sont significativement moins bien modélisées qu'avec l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$. À 160 °C et 180 °C le modèle sous-estime globalement les performances en dessus de 0,2 A.cm^{-2} pour $\lambda_{air} = 2...2{,}5$. Ce n'est pas le cas à 160 °C, 180 °C et $\lambda_{air} = 1{,}5$ car le modèle sur-estime fortement puis sous-estime les performances, comme cela avait déjà été observé avec le modèle initial (voir figures C.1 à C.6). En revanche, le modèle semble capable de modéliser à la fois des courbes de polarisation avec et sans coude de diffusion, ce qui est encourageant pour la méthode multicondition opératoire. Le comportement est différent à 140 °C puisque le modèle sur-estime fortement les performances à $\lambda_{air} = 2...2{,}5$. Néanmoins les allures des courbes de polarisation à $\lambda_{air} = 1{,}5$ (hors Pnt n°25–140–1,35/1,5) sont fidèlement restituées par le modèle alors que ce sont les points présentant les plus forts coudes de diffusion.

L'$Er_{moy,glob}$ a été quasiment doublée par rapport à l'identification de référence avec 27 j_{lim} et 27 j_0 (Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$) : 1,42 % contre 0,72 % pour l'identification n°3.1. L'$Er_{max,glob}$ est de 18,29 % contre 2,55 % pour l'identification n°3.1 à cause du Pnt n°25–140–1,35/1,5, comme c'était le cas dans les identifications précédentes (la figure 3.13 donne un aperçu de la courbe de polarisation correspondante au Point n°25–140–1,35/1,5 présentant l'$Er_{max,glob}$). En revanche, le modèle compte 6 fois moins de paramètres (9 paramètres contre 56 pour l'identification n°3.1). De plus, tous les paramètres sont communs à toutes les courbes de polarisation.

37. Les valeurs des j_0 et j_{lim} modélisées sont données dans le tableau C.18 en annexe C.1.2.

La modélisation issue de l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ est également présentée sur la figure 3.13. Nous observons que le modèle de j_{lim} engendre une sur-estimation des performances sur la quasi-totalité de la plage de fonctionnement (au-dessus de 0,04 A.cm^{-2}) ce qui est proche du comportement obtenu à l'aide du modèle initial et avec l'identification n°3.10 – $Mod^{j_{lim}}_{27j_0}$ (voir figure 3.12). De plus, à fortes densités de courant, la modélisation de j_{lim} entraîne une augmentation significative de l'écart relatif comme c'était le cas avec identification n°3.10 – $Mod^{j_{lim}}_{27j_0}$.

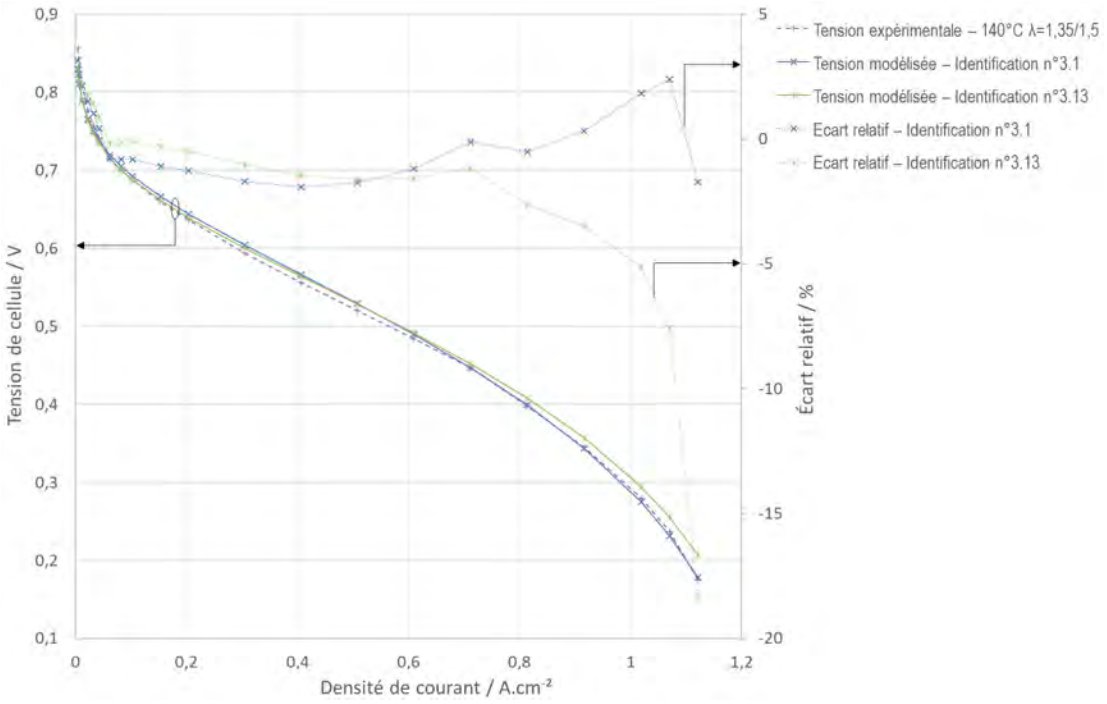


FIGURE 3.13 – Courbes de polarisation expérimentales du Pnt n°25–140–1,35/1,5 (trait discontinu), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à deux identifications paramétriques : Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ du modèle initial (bleu) et Id n°3.13 – Mod^{fin} du modèle final (vert). Précision la plus faible obtenue sur une courbe de polarisation (Pnt n°25–140–1,35/1,5).

TABLEAU 3.16 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.13 – Mod^{fin}.

Paramètre	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm^2.s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	0,11	5,61E-03	1,97	4,32

Le paramètre α est proche de celui obtenu avec l'identification n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$ (0,46 ici contre 0,45) alors que le paramètre β est identique (0,11). Ces deux paramètres semblent donc cohérents avec la littérature, comme cela avait été commenté à la section 3.2.3.3. Les paramètres de $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ n'étaient pas présents dans l'identification n°3.1, nous allons donc les comparer à ceux obtenus lors de l'identification n°3.7 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}$ (modèle de j_0 intégré dans le modèle initial). γ est de 0,47, ce qui est proche de la valeur obtenue lors de l'identification n°3.7 (0,51). Ceci est cohérent avec la valeur théorique de 0,5 attendue. E_a et $coef_{\lambda_{air}}$ sont du même ordre de grandeur (même si facteur deux pour $coef_{\lambda_{air}}$) et $i_{0,ref}$ est 5 fois plus grand que lors de l'identification n°3.7. Ces différences sont difficiles à interpréter, cependant les ordres de grandeurs sont cohérents avec la littérature.

Nous noterons que $coef_{\lambda_{air}}$ est plus proche de la valeur de 2 et pourrait ainsi plus facilement devenir $\lambda_{air,ref}$ comme cela avait été fait lors de l'identification n°3.8 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}\big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$. Ceci a été vérifié par une nouvelle identification (Id n°3.14 – $Mod^{fin}\big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$) pour laquelle γ et $coef_{\lambda_{air}}$ ont été fixés à 0,5 et 2 respectivement et $coef_{\lambda_{air}}$ a été renommé $\lambda_{air,ref}$. Les paramètres globaux [38] sont présentés dans le tableau 3.17. Nous obtenons une précision similaire ($Er_{moy,glob} = 1{,}41\,\%$) avec une réduction de 6 % du nombre de paramètres par rapport à l'identification n°3.13.

Nous remarquons également que le coefficient φ (puissance de la température dans le modèle de j_{lim}) est proche de 2, ce qui était également le cas dans les identifications n°3.10 et n°3.13. Fixer ce paramètre à 2 (Id n°3.15 – $Mod^{fin}\big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$) a permis d'obtenir une précision similaire [39]. Néanmoins, nous préférons laisser ce paramètre libre dans les identifications suivantes car il n'y a pas de justification théorique ou pratique qui nous encourage à le fixer à la valeur de 2. Nous reviendrons sur ce point à la section suivante (3.4) lors de l'étude de prédictibilité du modèle.

Notons également que nous avons testé une identification en fixant α à 0,5 (Id n°3.16 – $Mod^{fin}\big|_{\alpha=0,5}$) et l'écart relatif global [40] ($Er_{moy,glob}$) est 3 % plus élevé (1,46 % contre 1,42 % avec l'identification n°3.13) avec des paramètres similaires pour une augmentation de 9 % de α. **Le modèle final semble donc moins sensible à α que le modèle initial.** En effet, nous rappelons que le modèle initial avait perdu 7 % de précision avec une augmentation de α de 11 % lors d'un test similaire où α avait été fixé à 0,5 (voir section 3.2.3.3).

Tableau 3.17 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.14 – $Mod^{fin}\big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

Paramètre	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm^2.s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,46	8,41E+04	4,45E-04	0,11	5,56E-03	1,96	4,36

Nous avons obtenu, à partir du modèle initial (3.5), un modèle présentant une dépendance à la surstœchiométrie d'air et une plus grande dépendance à la température de la PàC. Ceci nous a permis de réduire d'un facteur 6 le nombre de paramètres en réduisant la précision du modèle d'un facteur 2. Les valeurs des paramètres obtenues semblent cohérentes avec la littérature même si encore trop peu de données sont présentes en PàCMEP-HT.

Dans la section suivante, nous chercherons à valider notre modèle en étudiant la faisabilité de prédire des courbes de polarisation obtenues dans des conditions opératoires qui n'ont pas servi à l'identification paramétrique (hors du domaine d'apprentissage du modèle).

3.4 Étude de la prédictibilité du modèle final

Le but de la modélisation développée dans ces travaux, est d'obtenir un modèle dépendant de certaines conditions opératoires (température, λ_{air}). L'utilité pourrait être de prédire une courbe de polarisation qui serait obtenue à une condition opératoire non testée. Dans ce cas, la R_{HF} ne pourra pas être estimée par SIE. Dans la prochaine section, nous allons proposer une méthode permettant de maintenir une certaine prédictibilité de notre modèle sans mesures supplémentaires de R_{HF}.

38. Les valeurs des indicateurs de précision et des j_0 et j_{lim} modélisées sont données, respectivement, dans les tableaux C.19 et C.20 en annexe C.1.2.

39. Les indicateurs de précision de l'identification n°3.15 – $Mod^{fin}\big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$ sont présentés dans le tableau C.21 et les paramètres obtenus dans le tableau C.22 en annexe C.1.2.

40. Les indicateurs de précision concernant cette identification (Id n°3.16 – $Mod^{fin}\big|_{\alpha=0,5}$) sont présentés en annexe C.1.2 dans le tableau C.23 et les paramètres dans le tableau C.24.

Nous testerons ensuite la prédictibilité de notre modèle, à l'intérieur et à l'extérieur du domaine défini par les conditions opératoires utilisées pour le paramétrer (*domaine d'apprentissage*).

3.4.1 À propos de la résistance ohmique (R_{HF})

Durant les identifications paramétriques précédentes, la résistance ohmique (R_{HF}) de la cellule était connue car estimée par SIE, à chaque paliers de courants, par SIE. À ceci près qu'en dessous de 0,03 A.cm^{-2}, la R_{HF} n'est pas estimée durant les courbes de polarisation afin de maintenir le courant positif lors de l'obtention d'une SIE (car l'amplitude du signal d'excitation sinusoïdal est de 0,04 A.cm^{-2} crête à crête [41]). Pour toutes les densités de courant en dessous de 0,03 A.cm^{-2}, la R_{HF} est considérée constante et égale à la R_{HF} estimée à 0,03 A.cm^{-2}. Nous obtenons ainsi un jeu de 21 R_{HF} par courbe de polarisation car chaque courbe de polarisation comporte 21 paliers de courant.

L'estimation de R_{HF} sur un palier de courant par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Ciblée [42] (SIEC) peut prendre moins de 2 s. Nous allons donc toujours considérer que la R_{HF} sera estimée à plusieurs densités de courant, $R_{HF}(j_{cell})$, dès lors qu'une courbe de polarisation sera obtenue expérimentalement.

3.4.1.1 Sensibilité du modèle à des simplifications concernant la résistance ohmique (R_{HF})

Afin d'évaluer l'impact de la R_{HF} sur la précision du modèle, nous allons modifier les R_{HF} par courbe de polarisation et modéliser les 27 courbes de polarisation à l'aide des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.13 – Mod^{fin} (avec les R_{HF} estimées par SIE pour chaque courbe de polarisation). De fait, nous n'allons pas effectuer de nouvelle identification paramétrique mais simplement une substitution des valeurs de R_{HF} via deux stratégies :

a) Un jeu de R_{HF} est utilisé par température et il correspond à celui obtenu pour le Point à surstœchiométrie intermédiaire ($\lambda = 1{,}2/2$) pour chaque température (stratégie désignée par la notation : R_{HF}^{T}) ;

b) Un seul jeu de R_{HF} est utilisé pour toutes les courbes de polarisation et il correspond à celui obtenu pour le Pnt n°14–160–1,2/2 (stratégie désignée par la notation : R_{HF}^{160}).

Le tableau 3.18 donne les indicateurs de précision obtenus. Les paramètres sont donnés dans le tableau 3.16 (paramètres de l'identification n°3.13 – Mod^{fin}).

Tableau 3.18 – Indicateurs de précision pour deux stratégies de modification de R_{HF} à l'aide des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.13 – Mod^{fin}.

a) R_{HF}^{T} :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,42 %	1,86 %	0,78 %	1,60 %	18,09 %	99,55 %

b) R_{HF}^{160} :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,48 %	2,01 %	0,80 %	1,62 %	20,68 %	99,52 %

Pour le cas R_{HF}^{T}, les $Er_{moy,glob}$ sont identiques à ceux obtenus lors de l'identification n°3.13 et l'$Er_{max,glob}$ est 1 % plus faible (18,29 % contre 18,09 % ici). Dans les cas R_{HF}^{160} en revanche,

41. Voir partie 2.2.2.1 concernant les caractérisations pour plus de détails concernant la mise en œuvre de l'obtention des courbes de polarisation avec SIE.

42. Voir section 2.2.2.1 pour plus d'informations concernant la technique de Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Ciblée (SIEC).

l'$Er_{moy,glob}$ est 4,2 % plus élevé que lors de l'identification n°3.13 (1,42 % contre 1,48 % ici). L'augmentation de l'écart relatif est majoritairement à faible courant.

Rappelons que ces premiers résultats ont été obtenus sans optimisation. Afin d'observer l'impact de R_{HF} sur l'identification, deux identifications paramétriques ont été effectuées à l'aide du modèle final (3.27) avec ces deux stratégies de choix de R_{HF} : Id n°3.17 – $Mod^{fin}_{R^T_{HF}}$ et Id n°3.18 – $Mod^{fin}_{R^{160}_{HF}}$. Pour ces deux identifications, les paramètres sont proches de ceux obtenus avec l'identification n°3.13 – Mod^{fin}. La précision de l'Id n°3.17 – $Mod^{fin}_{R^T_{HF}}$ est équivalente à celle obtenue précédemment sans optimisation. Concernant l'Id n°3.18 – $Mod^{fin}_{R^{160}_{HF}}$, les $Er_{moy,glob}$ sont identiques mais l'$Er_{max,glob}$ est plus faible que sans identification [43].

Ainsi, la variation de R_{HF} avec les surstœchiométries de gaz semble avoir un impact négligeable sur la précision et les paramètres obtenus. La perte de précision est inférieure à 5 % lorsque la R_{HF} est considérée constante (R^{160}_{HF}). ***Par la suite, nous allons donc utiliser une R_{HF} dépendante de la température (R^T_{HF}) afin de prédire des courbes de polarisation hors du domaine d'apprentissage (domaine ayant permis l'identification paramétrique).*** *En effet, devant le faible temps nécessaire à l'obtention de la R_{HF} (moins de 2 s par SIEC), nous supposons qu'il sera toujours possible de mesurer la R_{HF} à toutes les températures pour lesquelles nous souhaitons prédire les performances.*

3.4.1.2 Discussion et choix finaux concernant la modélisation de la résistance ohmique de la cellule

Nous avons vu à la section 1.3.1.4 du chapitre 1 que, dans la littérature, la majorité des modélisations de la résistance ohmique de la cellue se concentrent uniquement sur la résistance ionique de l'électrolyte. Ces modélisations font généralement appel à une loi de type Arrhenius afin de prendre en compte l'impact de la température sur la résistance ionique. Les coefficients de cette loi dépendent généralement de la concentration en H_3PO_4 dans l'électrolyte, de l'humidité relative ou encore du niveau de dopage de l'AME. Ces dépendances sont modélisées par des lois empiriques polynomiales avec une dizaines de coefficients à identifier [Kim14b]. Ce type de modèle est extrêmement sensible à la quantité d'H_3PO_4 [Sou10b, p. 2522] et nécessite donc de bien connaître l'AME : niveau de dopage, concentration en H_3PO_4 et/ou humidité relative.

Dans notre cas, les AME utilisés sont des AME commerciaux et nous avons peu accès à leurs caractéristiques comme le niveau de dopage et la concentration en H_3PO_4 dans l'électrolyte. De plus, ce type de modélisation ne permet pas d'estimer fidèlement la résistance totale de la cellule (correspondant à la R_{HF}) car elle ne prend pas en compte la résistance électronique des électrodes et des interconnexions. Or, ces résistances électroniques peuvent représenter entre 35 et 50 % de la R_{HF} [Nit08 ; Net13].

Nous avons donc fait le choix de ne pas modéliser la R_{HF} étant donné la perte de précision acceptable qui est engendrée lorsque R_{HF} est considéré indépendante de la température (Id n°3.18 – $Mod^{fin}_{R^{160}_{HF}}$). De plus, la modélisation de R_{HF} apporterait une quantité significative de paramètres par rapport au nombre de paramètres utilisés dans le modèle final (9 paramètres au maximum) et la modélisation finale obtenue serait davantage empirique.

Cependant, il peut arriver que les courbes de polarisation à modéliser aient été obtenues à une température hors du domaine d'apprentissage. Dans ce cas, nous pourrons utiliser la R_{HF} estimée par SIE durant cette courbe de polarisation. Si la R_{HF} n'est pas disponible, nous utiliserons une R_{HF} obtenue dans les conditions les plus proches des conditions opératoires des courbes de polarisation à modéliser. Dans ce cas, nous devrons accepter que la précision soit plus

43. Les indicateurs de précision concernant les identifications n°3.17 – $Mod^{fin}_{R^T_{HF}}$ et n°3.18 – $Mod^{fin}_{R^{160}_{HF}}$ sont présentés dans les tableaux C.25 et C.27 respectivement. Les paramètres obtenus lors de ces deux identifications sont donnés dans les tableaux C.26 et C.28

faible, mais nous avons vu précédemment que l'erreur était inférieure à 5 % dans le cas le plus défavorable (R_{HF}^{160}) par rapport à une identification avec les R_{HF} connues. Cette méthode devient ainsi générique et permet de prédire les performances d'une PàC dans des conditions de température non testées (la méthode a cependant été seulement expérimentée entre 140 °C et 180 °C).

Durant la suite, lorsque nous souhaiterons prédire une courbe de polarisation sans connaitre la R_{HF} associée, nous considérerons que la R_{HF} est uniquement dépendante de la température (R_{HF}^{T}). Cette valeur de R_{HF} sera issue de la base de données générée durant ces travaux.

3.4.2 Prédictibilité à l'extérieur du domaine de l'étude de sensibilité

Le domaine de l'étude de sensibilité correspond à l'ensemble des conditions opératoires explorées durant l'étude de sensibilité[44]. Tout Point n'ayant pas été testé durant l'étude de sensibilité sera donc considéré hors du domaine de l'étude de sensibilité. De manière similaire, le domaine d'apprentissage correspond à l'ensemble des conditions opératoires ayant servi à paramétrer le modèle grâce à une identification paramétrique. Le domaine d'apprentissage peut donc être plus restreint que le domaine de l'étude de sensibilité, c'est ce que nous étudierons dans la section suivante. Dans cette section, nous allons nous intéresser au cas où le domaine d'apprentissage est égal au domaine de l'étude de sensibilité (comme nous l'avons fait lors des identifications précédentes) et nous allons chercher à prédire des Points en dehors du domaine de l'étude de sensibilité afin de valider notre modèle.

Nous avons testé la prédictibilité du modèle final (3.27) (paramètres de l'identification n°3.13 – Mod^{fin}, tableau C.18) sur deux Points qui ont été obtenus à la suite de l'étude de sensibilité : Pnt n°28–150–1,2/2 et Pnt n°29–170–1,2/2. Ces Points ont été obtenus à des températures non testées durant l'étude de sensibilité et la R_{HF} a été estimée par SIE. La prédiction de ces deux courbes de polarisation est représentée sur la figure 3.14 et les indicateurs de précision sont donnés dans le tableau 3.19.

Tableau 3.19 – Indicateurs de précision pour deux points hors de l'étude de sensibilité (Pnt n°28–150–1,2/2 et Pnt n°29–170–1,2/2) prédits par le modèle final (identification n°3.13 – Mod^{fin}) avec R_{HF} estimée par SIE.

a) Pnt n°28–150–1,2/2 :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{moy,glob}^{j_{min}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{medium}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{max}}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,89 %	3,22 %	1,39 %	1,05 %	4,38 %	99,52 %

b) Pnt n°29–170–1,2/2 :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{moy,glob}^{j_{min}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{medium}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{max}}$	$Er_{max,glob}$	R^2
2,87 %	2,67 %	2,26 %	3,53 %	4,53 %	98,06 %

Nous observons que le modèle surestime systématiquement les deux courbes de polarisation. Cependant, l'erreur moyenne est inférieure à 2 % dans le cas à 150 °C et inférieure à 3 % dans le cas 170 °C, ce qui est encourageant sachant que ces deux températures n'ont pas été utilisées afin de paramétrer le modèle. Malgré tout, elles restent dans le domaine de température utilisé pour la paramétrisation (140–180 °C).

Cette première validation du modèle est encourageante. Cependant nous ne disposons pas d'autres données afin d'éprouver le modèle car nous avons dû arrêter la cellule après le Point

44. Voir section 3.2.1 pour un récapitulatif des conditions opératoires explorées lors de l'étude de sensibilité.

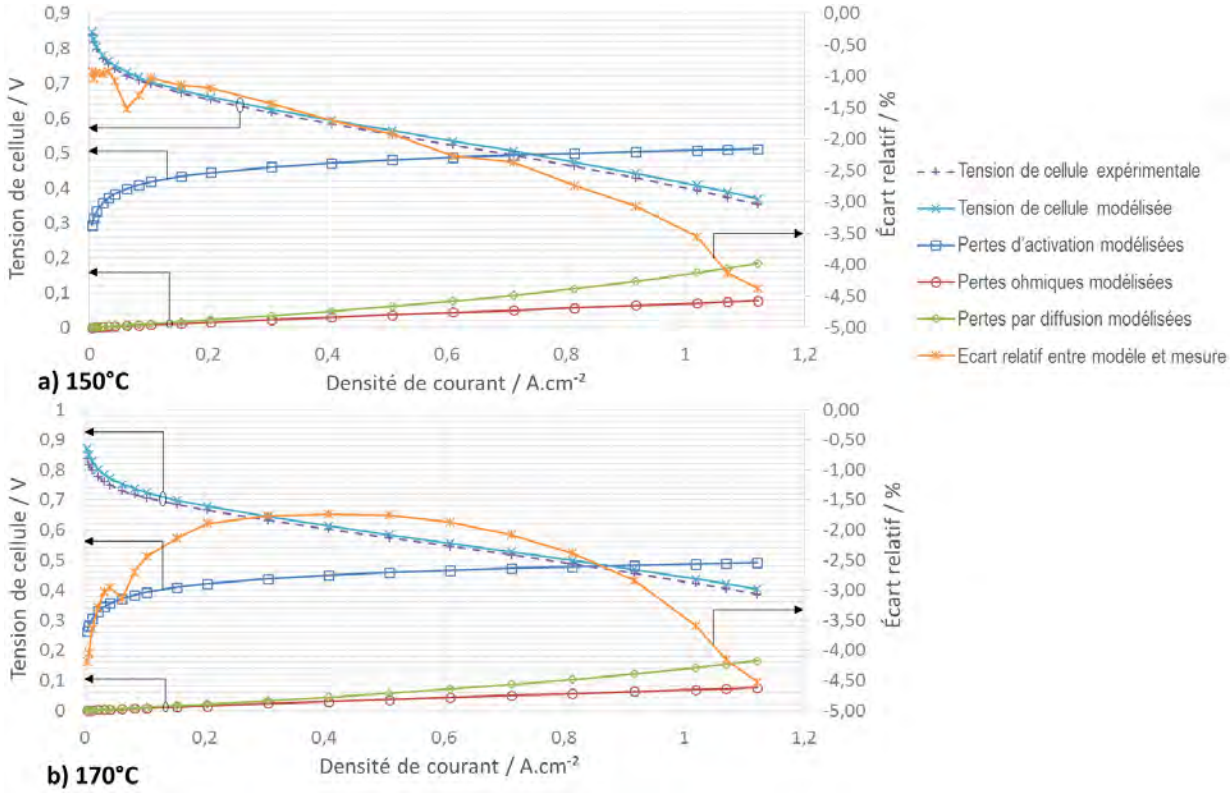


FIGURE 3.14 – Courbes de polarisation expérimentales (+) et prédites (×) de deux Points hors de l'étude de sensibilité (**a** : Pnt n°28–150–1,2/2 et **b** : Pnt n°29–170–1,2/2) avec pertes reconstituées (□ : activation, ○ : ohmiques et ◇ : diffusion) à l'aide des paramètres issus de l'identification paramétrique du modèle final (identification n°3.13 – Mod^{fin}) avec R_{HF} estimée par SIE.

n°29 *à cause d'un courant de perméation d'*H_2 *trop élevé. Dans la section suivante, nous allons donc effectuer une seconde validation du modèle en réduisant artificiellement le domaine d'apprentissage afin de tenter de prédire les courbes de polarisation de l'étude de sensibilité hors de ce domaine réduit.*

3.4.3 Prédictibilité à l'intérieur du domaine de l'étude de sensibilité : réduction du domaine d'apprentissage

Comme énoncé plus haut, nous allons réduire artificiellement le domaine d'apprentissage pour tester la prédictibilité de notre modèle. Afin de réduire le nombre de Points utilisés pour le paramétrage, nous allons nous inspirer de la théorie des Plans d'Expériences (PEx) fractionnaires.

3.4.3.1 Théorie des Plans d'Expériences (PEx) fractionnaires : introduction

Les plans d'expériences (PEx) permettent d'organiser de manière rigoureuse et systématique une campagne d'essais. Ils sont généralement utilisés afin de réduire le nombre d'essais à effectuer, de déterminer les conditions opératoires (appelées « facteurs ») les plus influentes sur le système étudié (ainsi que les corrélations possibles entre ces facteurs) et d'obtenir une plus grande exactitude des résultats (grâce à la prise en compte de facteurs environnementaux). Les valeurs que peuvent prendre les facteurs sont centrées et réduites afin qu'elles soient comprises entre deux « niveaux » : -1 (niveau bas) et $+1$ (niveau haut) [Lab16, p. 124].

La théorie des PEx utilise la notion de plan factoriel qui peut être complet ou fractionnaire. Dans un plan factoriel complet, toutes les combinaisons possibles entre les valeurs des différents facteurs sont testées. L'étude de sensibilité que nous avons effectuée peut être représentée par un plan factoriel complet avec 3 facteurs (température, λ_{air} et λ_{H2}) variant chacun sur 3 niveaux. Un

tel plan factoriel se note 3^3 car il y a $3^3 = 27$ essais à réaliser afin de balayer toutes les combinaisons possibles entre les 3 facteurs sur trois niveaux (la puissance représente le nombre de facteurs). Dans un plan factoriel fractionnaire, le nombre de combinaisons testées (appelées « points ») est réduit grâce à des considérations géométriques en représentant les différentes combinaisons dans l'espace. La figure 3.15 donne une représentation schématique, dans un espace à trois dimensions, d'un plan factoriel complet 3^3.

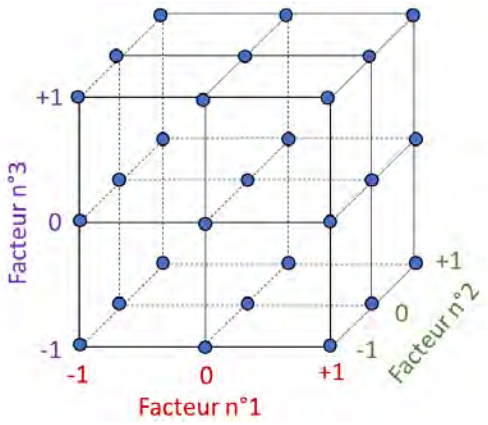


FIGURE 3.15 – Représentation schématique, dans un espace à trois dimensions, d'un plan factoriel complet avec 3 facteurs évoluant sur trois niveaux (3^3), adapté de [Gou06].

Afin de réduire le domaine d'apprentissage de notre modèle, nous allons utiliser trois plans factoriels fractionnaires (deux couramment usités dans le cas d'un plan factoriel 3^3 et un dans lequel le facteur λ_{H2} a été supprimé) :

- le plan de Box-Behnken à 13 points (noté BB) ;
- le plan en carré latin à 9 points (noté CL) ;
- le plan sans λ_{H2} à 9 points (noté $\not{\lambda}_{H_2}$).

La figure 3.16 donne une représentation schématique de ces trois plans fractionnaires avec le détail des points à réaliser (disques rouges).

Nous ne rentrerons pas davantage dans le détail concernant les plans factoriels car cela n'est pas nécéssaire pour l'utilisation que nous allons en faire par la suite. Le lecteur intéressé trouvera plus d'informations sur la théorie des PEx dans les tutoriels de Jacques Goupy par exemple [Gou06].

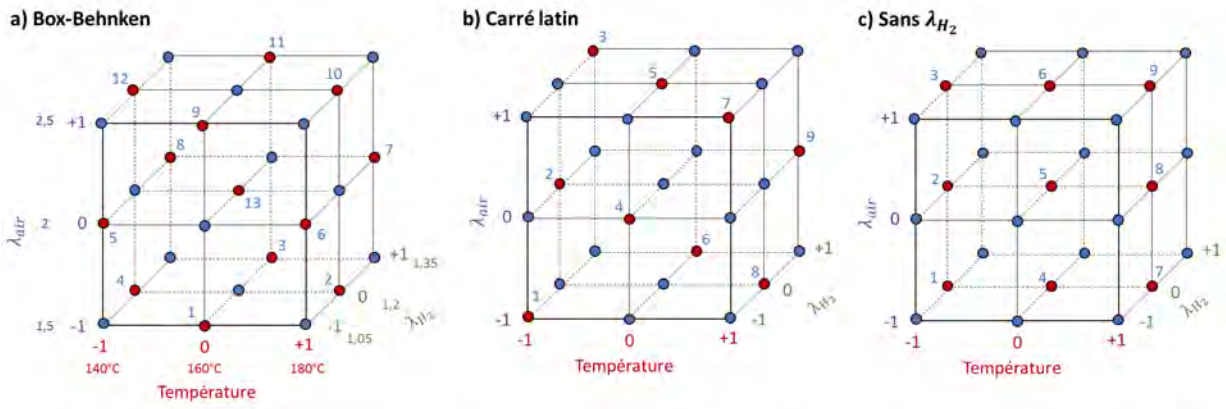
3.4.3.2 Résultats

Afin de tester la prédictibilité de notre modèle, nous allons effectuer le paramétrage de notre modèle sur les Points définis par les trois plans factoriels présentés précédemment : Box-Behnken (BB), carré latin (CL) et le plan sans λ_{H2} ($\not{\lambda}_{H_2}$).

Outre le fait de valider notre modèle, le but est également d'étudier la possibilité de réduire le nombre d'essais lors d'une étude de sensibilité tout en garantissant une paramétrisation correcte du modèle (ces deux objectifs étant contradictoires).

L'approche proposée ici est de prédire les courbes de polarisation hors du domaine d'apprentissage en supposant qu'elles n'ont pas été obtenues expérimentalement. De fait, la R_{HF} des courbes de polarisation à prédire ne sera pas connue. Nous allons donc utiliser la méthode R^T_{HF} présentée à la section 3.4.1, afin de donner une valeur de R_{HF} pour les courbes de polarisation à prédire.

Nous avons effectué trois identifications à l'aide du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan de Box-Behnken (Id n°3.19 – Mod^{fin}_{BB}), un plan en carré latin



Essai n°	Point PEx n°	Température	λ_{H_2}	λ_{air}
1	18	0	-1	-1
2	8	+1	0	-1
3	16	0	+1	-1
4	26	-1	0	-1
5	24	-1	-1	0
6	6	+1	-1	0
7	4	+1	+1	0
8	22	-1	+1	0
9	12	0	-1	+1
10	2	+1	0	+1
11	10	0	+1	+1
12	20	-1	0	+1
13	14	0	0	0

Essai n°	Point PEx n°	Température	λ_{H_2}	λ_{air}
1	27	-1	-1	-1
2	23	-1	0	0
3	19	-1	+1	+1
4	15	0	-1	0
5	11	0	0	+1
6	16	0	+1	-1
7	3	+1	-1	+1
8	8	+1	0	-1
9	4	+1	+1	0

Essai n°	Point PEx n°	Température	λ_{H_2}	λ_{air}
1	26	-1	0	-1
2	23	-1	0	0
3	20	-1	0	+1
4	17	0	0	-1
5	14	0	0	0
6	11	0	0	+1
7	8	+1	0	-1
8	5	+1	0	0
9	2	+1	0	+1

FIGURE 3.16 – Représentation schématique, dans un espace à trois dimensions, de trois plans factoriels fractionnaires (**a** : plan de Box-Behnken – BB, **b** : en carré latin – CL et **c** : plan sans λ_{H2} – $\not{\lambda}_{H_2}$), les points testés dans chaque plan fractionnaire sont représentés par des disques rouges. Adapté de [Gou06].

(Id n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}) et un plan sans λ_{H2} (Id n°3.21 – $Mod_{\not{\lambda}_{H_2}}^{fin}$). Les indicateurs de précision [45] sont donnés dans le tableau 3.20 et les paramètres globaux [46] dans le tableau 3.21.

Nous observons que la prédiction est similaire pour le plan en carré latin et le plan de Box-Behnken alors que le carré latin utilise seulement 9 courbes de polarisation dans le domaine d'apprentissage contre 13 pour Box-Behnken. Le plan sans λ_{H2} donne la plus mauvaise prédictibilité, ce qui montre que les courbes à λ_{H2} intermédiaires (1,2) sont moins représentatives, malgré le faible impact de λ_{H2} sur les performances.

L'$Er_{moy,glob}$ avec $\not{\lambda}_{H_2}$ est 4,2 % plus élevé que lors de l'identification n°3.13 – Mod^{fin} sur le domaine d'apprentissage complet (1.42 contre 1.48 ici). Les plans de Box-Behnken et carré latin donnent, quant à eux, un $Er_{moy,glob}$ 2,8 % plus élevé. L'$Er_{max,glob}$ a en revanche augmenté de manière significative car il est supérieur à 29 % dans les trois cas alors qu'il était de 18,29 % lors de l'identification sur le domaine d'apprentissage complet. Soit une augmentation de 63,1 % pour le carré latin et 95,1 % pour le $\not{\lambda}_{H_2}$. Cet $Er_{max,glob}$ est uniquement dû au Point n°25 car pour toutes les autres courbes de polarisation, l'écart relatif maximal est inférieur à 7,5 % (voir les figures C.13, C.14 et C.15 en annexe C.1.3 montrant les Points n°25, n°26 et n°27 concernant respectivement les plans de Box-Behnken, en Carré Latin et sans λ_{H2}).

Les paramètres ont globalement augmenté par rapport à ceux obtenus avec l'identification

45. Les indicateurs de précision présentés dans le tableau 3.20 correspondent à la précision obtenue sur les 27 courbes de polarisation issues de l'étude de sensibilité à l'aide des paramètres obtenus lors des identifications sur des domaines d'apprentissage réduits. Les indicateurs de précision concernant uniquement les courbes de polarisation dans le domaine d'apprentissage sont donnés dans le tableau C.29 en annexe C.1.3.

46. Les valeurs des j_0 et j_{lim} modélisés sont données en annexe C.1.3 dans les tableaux C.30, C.31 et C.32 pour les identifications n°3.19, n°3.20 et n°3.21 respectivement.

TABLEAU 3.20 – Indicateurs de précision sur 27 courbes de polarisation de l'étude de sensibilité à l'aide des paramètres issus de trois identifications paramétriques du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan de Box-Behnken (**a**), un plan en carré latin (**b**) et un plan sans λ_{H2} (**c**).

Rappel : les indicateurs de précision présentés dans ce tableau correspondent à la précision obtenue sur les 27 courbes de polarisation issues de l'étude de sensibilité (à l'aide des paramètres obtenus lors des identifications sur des domaines d'apprentissage réduits) et non aux précisions des identifications elles-mêmes (sur des domaines d'apprentissage réduits).

a) Box-Behnken – 13 Points (Id n°3.19 – Mod_{BB}^{fin}) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{moy,glob}^{j_{min}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{medium}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{max}}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,46 %	1,80 %	0,85 %	1,72 %	32,18 %	99,47 %

b) Carré latin – 9 Points (Id n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{moy,glob}^{j_{min}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{medium}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{max}}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,46 %	1,85 %	0,82 %	1,67 %	29,84 %	99,52 %

c) Sans λ_{H2} – 9 Points (Id n°3.21 – $Mod_{\lambda_{H_2}}^{fin}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{moy,glob}^{j_{min}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{medium}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{max}}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,48 %	1,88 %	0,82 %	1,74 %	35,69 %	99,49 %

TABLEAU 3.21 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de trois identifications à l'aide du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan de Box-Behnken (**a**), un plan en carré latin (**b**) et un plan sans λ_{H2} (**c**).

a) Box-Behnken – 13 Points (Id n°3.19 – Mod_{BB}^{fin}) :

Paramètre	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	β	$D_{eff,O_2}^{0\star}$ [cm^2.s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	0,10	5,58E-03	1,63	4,51

b) Carré latin – 9 Points (Id n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}) :

Paramètre	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	β	$D_{eff,O_2}^{0\star}$ [cm^2.s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	0,10	5,68E-03	1,76	4,37

c) Sans λ_{H2} – 9 Points (Id n°3.21 – $Mod_{\lambda_{H_2}}^{fin}$) :

Paramètre	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	β	$D_{eff,O_2}^{0\star}$ [cm^2.s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	0,01	0,10	5,82E-03	1,70	4,37

sur le domaine d'apprentissage complet (identification n°3.13) sauf β et φ qui ont diminué. γ, dans le cas du carré latin a également diminué ainsi que D_{eff,O_2} pour Box-Behnken, le $i_{0,ref}$ et le $coef_{\lambda_{air}}$ pour ~~λ_{H_2}~~. Les paramètres restent cependant relativement similaires sauf le $coef_{\lambda_{air}}$ de carré latin qui a été quasiment doublé et celui pour ~~λ_{H_2}~~ 360 fois plus faible. Nous noterons également que α est de 0,47 dans les trois cas contre 0,46 pour l'identification n°3.13.

Comme avec l'identification n°3.13, γ est proche de 0,5 (valeur proposée dans la littérature). Nous allons donc effectuer une identification en fixant γ à 0,5. Nous allons également fixer $coef_{\lambda_{air}}$ à 2 (afin qu'il devienne $\lambda_{air,ref}$), même si sa valeur n'est pas toujours du même ordre de grandeur

que $\lambda_{air,ref}$. Cela avait été fait à la section 3.3.3 sur le plan factoriel complet et nous allons maintenant le faire à l'aide du plan factoriel en carré latin qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats de prédictibilité : Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$. Nous allons également tester une autre identification en fixant également φ à 2 en plus de γ et $coef_{\lambda_{air}}$ (toujours à l'aide du carré latin) : Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$. Les indicateurs de précision [47] sont donnés dans le tableau 3.22 et les paramètres globaux [48] dans le tableau 3.23.

Tableau 3.22 – Indicateurs de précision sur 27 courbes de polarisation de l'étude de sensibilité à l'aide des paramètres issus de deux identifications paramétriques (**a** : Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$ et **b** : Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$) du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan en carré latin.

a) $\gamma = 0{,}5$ et $coef_{\lambda_{air}} = 2$ (Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,44 %	1,85 %	0,80 %	1,66 %	29,79 %	99,52 %

b) $\gamma = 0{,}5$, $coef_{\lambda_{air}} = 2$ et $\varphi = 2$ (Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,43 %	1,90 %	0,78 %	1,59 %	29,93 %	99,55 %

Tableau 3.23 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de deux identifications paramétriques (**a** : Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$ et **b** : Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$) du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan en carré latin.

a) $\gamma = 0{,}5$ et $coef_{\lambda_{air}} = 2$ (Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$) :

Paramètre	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm².s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,47	8,58E+04	4,21E-04	0,11	5,55E-03	1,76	4,47

b) $\gamma = 0{,}5$, $coef_{\lambda_{air}} = 2$ et $\varphi = 2$ (Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$) :

Paramètre	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm².s^{-1}]	σ
Valeur	0,47	8,37E+04	3,85E-04	0,10	5,90E-03	4,34

Comparé à l'identification n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}, l'$Er_{moy,glob}$ est inférieur dans les deux cas. La réduction du nombre de paramètres a donc permis de mieux prédire les Points hors domaine d'apprentissage car il y a moins de degrés de liberté. En revanche l'$Er_{max,glob}$ a augmenté

47. Les indicateurs de précision présentés dans le tableau 3.22 correspondent à la précision obtenue sur les 27 courbes de polarisation issues de l'étude de sensibilité à l'aide des paramètres obtenus lors des identifications sur des domaines d'apprentissage réduits. Les indicateurs de précision concernant uniquement les courbes de polarisation dans le domaine d'apprentissage sont donnés dans le tableau C.33 en annexe C.1.3.

48. Les valeurs des j_0 et j_{lim} modélisés sont données en annexe C.1.3 dans les tableaux C.34 et C.35 pour les identifications n°3.22 et n°3.23 respectivement.

pour le cas n°3.23, probablement à cause de la fixation de φ qui nuit à la modélisation de j_{lim} pour le Pnt n°25–140–1,35/1,5. De plus, dans les deux cas, nous avons vérifié que la meilleure prédictibilité est bien obtenue avec les plans en carré latin et de Box-Behnken (résultats non présentés), comme cela avait été observé précédemment.

Hormis l'erreur sur le Point n°25*, les résultats sont prometteurs avec une augmentation de l'erreur globale inférieure à 5 % pour une réduction du nombre d'essais jusqu'à 67 %. Ces résultats semblent valider l'acuité du modèle dans le domaine de l'étude de sensibilité. Nous noterons également que la réduction du nombre de paramètres, en fixant certains à une valeur constante, a entraîné systématiquement une augmentation de la prédictibilité* (*avec les valeurs constantes testées*)*.*

Néanmoins, il est difficile de conclure sur la faisabilité des PEx fractionnaires. Nous avons obtenu des résultats prometteurs, mais ils ne permettent pas de conclure avec certitude. Il semble nécessaire d'effectuer la même étude sur plusieurs AME afin de s'assurer d'une certaine reproductibilité. De plus, nous avions la chance ici, qu'un des facteurs ait un impact négligeable (λ_{H2} *), ce qui nous a permis de réduire le nombre de paramètres et ainsi de faciliter la prédictibilité. Lors d'un PEx avec trois facteurs influents, la prédictibilité du modèle ne sera probablement pas aussi élevée que dans notre étude. Il en sera de même pour un PEx avec plus de trois facteurs.*

Il serait également intéressant d'effectuer des PEx avec davantage de niveaux pour les facteurs afin de voir l'impact sur les paramètres du modèle et la prédictibilité.

Pour finir, le PEx a été dégradant pour l'AME. Les performances de l'AME ont donc varié au cours du temps. Nous allons, dans la section suivante, tâcher de prendre en compte ce biais.

3.5 Prise en compte de la dégradation engendrée par l'étude de sensibilité

L'étude de sensibilité a été dégradante pour l'AME. Cela a été observé grâce aux courbes dites de « référence » effectuées entre chaque Point (dans les conditions intermédiaires, 160–1,2/2 et à l'aide d'une rampe de courant [49]) comme c'est illustré sur la figure 3.17. L'écart relatif entre la première et la dernière courbe de référence est supérieur à 7 % à fort courant. Nous observons également un écart sur les spectres d'impédances obtenus par SIE à 1,08 A.cm^{-2} lors de la courbe de polarisation de référence (figure C.16 en annexe C.1.4).

Afin de prendre en compte cette dégradation de l'AME, nous proposons de corriger la tension mesurée pour chaque courbe de polarisation. Pour chaque Point, nous calculons l'écart relatif entre la première courbe de polarisation de référence et celle précédant immédiatement le Point. A l'aide de cet écart relatif calculé à chaque densité de courant ($Er(j)$), nous corrigeons la tension de la courbe de polarisation correspondant au Point en question $U_{cell}(j)$ par la relation :

$$U_{cell}^{corr}(j) = U_{cell}(j).\left(1 + \frac{Er(j)}{100}\right) \tag{3.28}$$

Avec : $U_{cell}^{corr}(j)$ — Tension de la cellule à une densité de courant j, corrigée en tenant compte de la dégradation des courbes de polarisation de référence [V]

Ainsi, chaque tension de courbe de polarisation est corrigée par rapport à la première courbe de polarisation de référence. Seule la première courbe de polarisation n'est pas affectée par cette correction.

Nous avons effectué une identification paramétrique en tenant compte des tensions corrigées avec le modèle initial (Id n°3.24 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim},U^{corr}_{cell}}$) et le modèle final (Id n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$).

49. Voir section 2.2.3 au chapitre précédent pour plus de détail sur la mise en œuvre de l'étude de sensibilité.

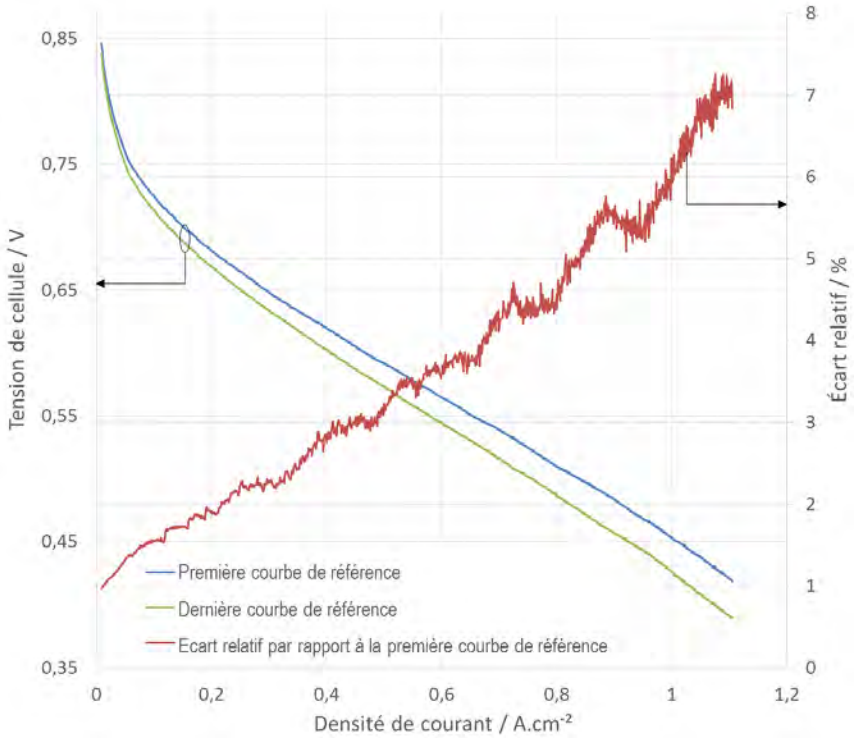


FIGURE 3.17 – Première et dernière courbe de polarisation de référence obtenues lors de l'étude de sensibilité (axe de gauche) avec l'écart relatif associé par rapport à la première courbe de référence (axe de droite). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions[a] : P^*_{atm}.
a. Pression de la PàC non régulée, voir la remarque page 63 au chapitre 2.

Les indicateurs de précision concernant ces deux identifications sont donnés dans le tableau 3.24 et les paramètres globaux [50] dans le tableau 3.25.

TABLEAU 3.24 – Indicateurs de précision pour deux identifications paramétriques sur des données avec tensions corrigées par l'estimation de la dégradation, à l'aide du modèle initial (**a** : Id n°3.24 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim},U^{corr}_{cell}}$) et du modèle final (**b** : Id n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$).

a) Modèle initial (Id n°3.24 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim},U^{corr}_{cell}}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,69 %	0,76 %	0,47 %	0,86 %	2,89 %	99,84 %

b) Modèle final (Id n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,05 %	1,27 %	0,55 %	1,33 %	16,48 %	99,71 %

Par rapport à l'identification sans correction des tensions (Id n°3.1), l'identification à l'aide du modèle initial est globalement 4 % plus précise (0,72 % contre 0,69 % ici). Tous les autres écarts relatifs, en fonction du courant, sont également plus faibles. Cependant, l'$Er_{max,glob}$ est plus élevée de 13 % (2,55 % contre 2,89 % ici). Il correspond au Pnt n°27–140–1,05/1,5 à la densité de courant minimale (voir figure C.17 en annexe C.1.4 montrant les Points n°25, n°26 et n°27 et la modélisation associée). La courbe de polarisation du Point n°27–140–1,05/1,5 fait partie des trois courbes de polarisation les plus difficiles à modéliser avec les Points n°25–140–1,35/1,5 et n°26–140–1,2/1,5 (tous à 140 °C et $\lambda_{air} = 1{,}5$), comme nous l'avions remarqué à la section 3.2.3.3.

50. Les valeurs de tous les paramètres sont donnés en annexe C.1.4 dans les tableaux C.36 et C.37 pour les identifications n°3.24 et n°3.25 respectivement.

Le gain de la correction des tensions n'est donc pas significatif sur le modèle initial car il possède suffisamment de degrés de liberté par courbe de polarisation (j_0 et j_{lim}) pour s'adapter.

En revanche, l'identification à l'aide du modèle final utilisant des tensions corrigées est 26 % plus précise que sans correction des tensions (Id n°3.13) : 1,05 % contre 1,42 % sans correction des tensions. Tous les indicateurs de précision sont meilleurs et l'$Er_{max,glob}$ est 9,9 % plus faible (18,29 % contre 16,48 % ici). Ainsi, le modèle final donne des résultats significativement meilleurs lorsque la tension est corrigée. Cependant, la correction n'a pas permis de diminuer l'anomalie de performances du Pnt n°25–140–1,35/1,5 qui devraient être plus proches de celles des Points n°26 et n°27 (voir figure C.18 en annexe C.1.4 montrant les Points n°25, n°26 et n°27 et la modélisation associée).

Les 27 courbes de polarisation modélisées sont présentées en annexe C.1.4 :

- Point n°1 à 6 sur la figure C.19 (180 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°4 à 9 sur la figure C.20 (180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°10 à 15 sur la figure C.21 (160 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°13 à 18 sur la figure C.22 (160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°19 à 24 sur la figure C.23 (140 °C, $\lambda_{air} = 2...2{,}5$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$) ;
- Point n°22 à 27 sur la figure C.24 (140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5...2$, $\lambda_{H2} = 1{,}05...1{,}35$).

Les courbes de polarisation sont significativement mieux modélisées avec correction des tensions, qu'avec l'Id n°3.13 – Mod^{fin} sans correction des tensions (voir figures C.7 à C.12). Les résultats sont sensiblement meilleurs à 160 °C comparés aux autres températures testées. La modélisation des courbes de polarisation à 140 °C et $\lambda_{air} = 1{,}5...2$ est également plus satisfaisante qu'à 180 °C alors qu'avec le modèle initial, elles faisaient partie des courbes de polarisation les moins bien modélisées (voir figures C.6).

Tableau 3.25 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de deux identifications paramétriques sur des données avec tensions corrigées par l'estimation de la dégradation, à l'aide du modèle initial (**a** : Id n°3.24 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim},U^{corr}_{cell}}$) et du modèle final (**b** : Id n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$).

a) Modèle initial (Id n°3.24 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim},U^{corr}_{cell}}$) :

Paramètre	α	β
Valeur	0,47	0,13

b) Modèle final (Id n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$) :

Paramètre	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm^2.s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	0,12	5,19E-03	1,95	4,56

Les paramètres du modèle initial sont impactés par la correction de la tension. α et β sont plus élevés, mais restent proches de ceux obtenus sans correction de la tension. Les j_0 et les j_{lim} sont tous plus faibles, ce qui est cohérent afin de compenser l'augmentation de α et β. Les paramètres du modèle final semblent peu impactés par la correction de la tension sauf certains paramètres liés à l'activation. α est plus élevé et atteint 0,48 (valeur encore jamais atteinte dans les identifications précédentes). γ est de 0,21 contre 0,47 sans correction des tensions (Id n°3.13 – Mod^{fin}), ce qui l'éloigne de la valeur théorique de 0,5. E_a et $i_{0,ref}$ ont également diminué. Les paramètres de la diffusion semblent moins impactés (hormis j_{lim}), mais sont tout de même tous

supérieurs à ceux obtenus avec l'Id n°3.13 – Mod^{fin} (sauf D^0_{eff,O_2}). Notons que les ordres de grandeurs restent similaires.

Nous allons maintenant observer l'impact de la correction des tensions sur la prédictibilité du modèle à l'intérieur et à l'extérieur du domaine de l'étude de sensibilité.

3.5.1 Prédictibilité à l'extérieur du domaine de l'étude de sensibilité

Comme cela avait été fait sans correction des tensions (notée U^{corr}_{cell}), nous avons testé la prédictibilité du modèle final (3.27) avec les tensions corrigées (paramètres de l'identification n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$, tableau C.37) sur deux Points qui ont été obtenus à la suite de l'étude de sensibilité et pour lesquels la R_{HF} a été estimée par SIE : Pnt n°28–150–1,2/2 et Pnt n°29–170–1,2/2. La prédiction de ces deux courbes de polarisation est représentée sur la figure 3.18 et les indicateurs de précision sont donnés dans le tableau 3.26.

Tableau 3.26 – Indicateurs de précision pour deux points hors de l'étude de sensibilité (Pnt n°28–150–1,2/2 et Pnt n°29–170–1,2/2) prédits par le modèle final (identification n°3.13 – Mod^{fin}) avec R_{HF} estimée par SIE.

a) Pnt n°28–150–1,2/2 :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,88 %	1,2 %	0,66 %	0,76 %	1,8 %	99,85 %

b) Pnt n°29–170–1,2/2 :

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,08 %	1,34 %	0,53 %	1,37 %	1,83 %	98,66 %

La précision est bien meilleure que lors de la prédiction sans correction des tensions : 54 % plus précis pour le Point à 150 °C et 62 % pour le Point à 170 °C. Tous les indicateurs sont bien meilleurs et l'$Er_{max,glob}$ est plus de deux fois plus faible.

La correction des tensions semble donc également permettre une bien meilleure prédictibilité du modèle. *La section suivante se concentrera sur la prédictibilité en cas de réduction du domaine d'apprentissage.*

3.5.2 Prédictibilité à l'intérieur du domaine de l'étude de sensibilité : réduction du domaine d'apprentissage

Afin d'étudier l'impact de la correction des tensions sur la prédictibilité en cas de réduction du domaine d'apprentissage, nous allons présenter uniquement les résultats concernant le plan factoriel en carré latin car il a permis précédemment d'obtenir les meilleurs résultats de prédictibilité. Le tableau 3.27 donne les indicateurs de précision obtenus lors d'une identification du modèle final sur le plan en carré latin et les paramètres globaux [51] sont donnés dans le tableau 3.28.

Tableau 3.27 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.26 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,09 %	1,37 %	0,59 %	1,32 %	27,27 %	99,68 %

51. Les valeurs des j_0 et j_{lim} sont données dans le tableau C.38 en annexe C.1.4.

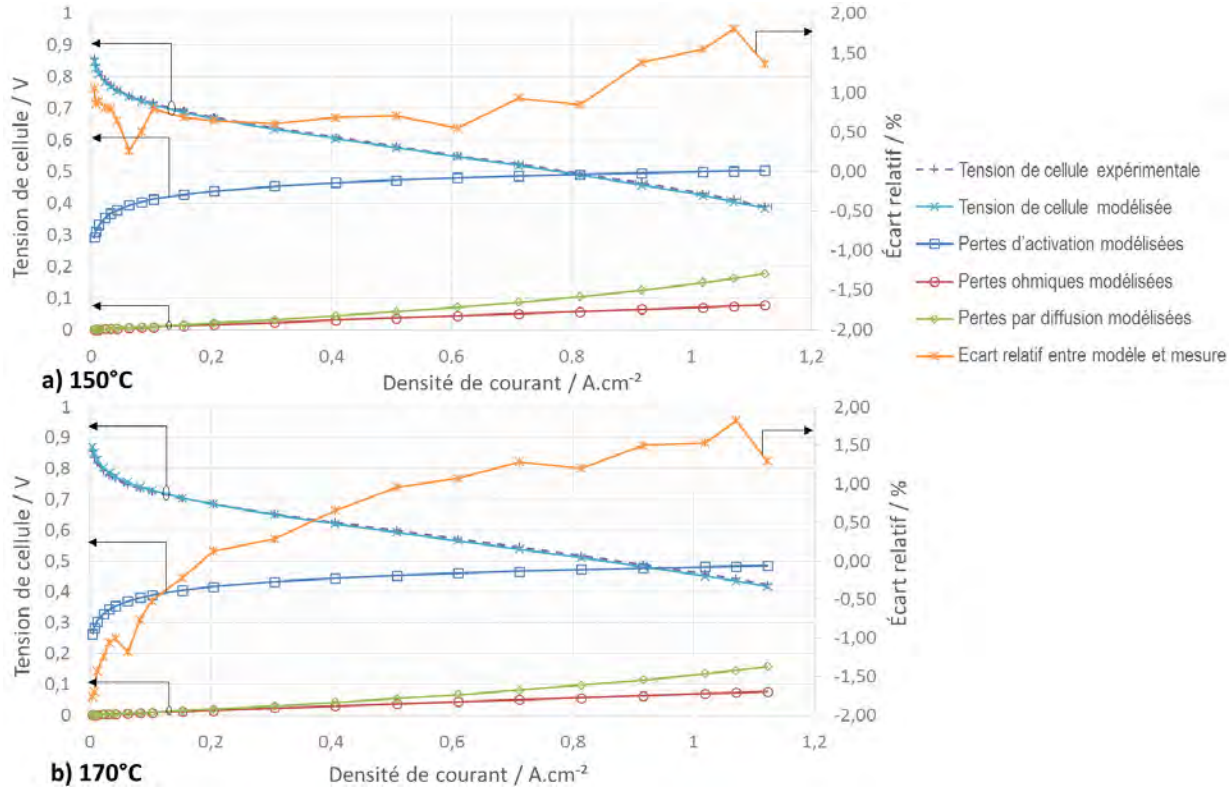


FIGURE 3.18 – Courbes de polarisation expérimentales (+) et prédites (×), toutes corrigées, de deux Points hors de l'étude de sensibilité (**a** : Pnt n°28–150–1,2/2 et **b** : Pnt n°29–170–1,2/2) avec pertes reconstituées (□ : activation, ○ : ohmiques et ◇ : diffusion) à l'aide des paramètres issus de l'identification paramétrique du modèle final (identification n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$) avec R_{HF} estimée par SIE.

TABLEAU 3.28 – Tableau récapitulatif des paramètres globaux obtenus lors de l'identification n°3.26 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}$.

Paramètre	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm^2.s^{-1}]	φ	σ
Valeur	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	0,01	0,12	5,25E-03	1,75	4,55

L'$Er_{moy,glob}$ a augmenté de 3,8 % et l'$Er_{max,glob}$ de 65,4 % par rapport à l'identification sur le **modèle final sur le plan complet avec correction des tensions** (Id n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$). Sans correction des tensions, l'$Er_{moy,glob}$ avait augmenté de 2,8 % et l'$Er_{max,glob}$ de 64,5 % entre l'identification sur le plan complet (Id n°3.13 – Mod^{fin} avec R^T_{HF}) et celle sur le plan en carré latin (Id n°3.20 – Mod^{fin}_{CL}). Ainsi, il y a moins de pertes de précision, entre le plan complet et le carré latin, lorsque l'on ne corrige pas la tension. Néanmoins, la précision est meilleure de 24,7 % avec correction des tensions et notamment sur le plan en carré latin (Id n°3.20). Donc, la correction des tensions semble réduire la prédictibilité mais augmente significativement la précision.

Les paramètres obtenus s'éloignent encore davantage de ceux obtenus pour l'identification sur le plan complet sans correction des tensions (Id n°3.13 – Mod^{fin}). Néanmoins les ordres de grandeurs sont similaires à ceux obtenus pour l'identification précédente sur le plan complet avec correction des tensions (Id n°3.25 – $Mod^{fin}_{U^{corr}_{cell}}$) sauf pour $coef_{\lambda_{air}}$ qui est 12 fois plus faible. Notons que γ s'est encore éloigné de la valeur théorique de 0,5 car il est seulement de 0,14. Les paramètres semblent donc avoir perdu de leur cohérence.

Notons également que nous trouvons la meilleure prédictibilité pour les plans en carré latin et de Box-Behnken comme cela avait été observé sans correction des tensions (résultats non présen-

tés ici). De plus, le fait de fixer γ à 0,5 et $coef_{\lambda_{air}}$ à 2 (Id n°3.27 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$) entraîne une prédictibilité similaire, de même qu'avec φ fixé à 2 (Id n°3.28 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$) comme cela avait été observé sans correction des tensions [52]. Ce résultat est intéressant car les valeurs de γ et $coef_{\lambda_{air}}$ se sont fortement éloignées des valeurs fixées. Notre modèle possède donc suffisamment de degrés de liberté pour s'adapter, ce qui souligne encore également sa robustesse et la difficulté d'interpréter les paramètres obtenus.

La prise en compte de la dégradation grâce aux courbes de polarisation de référence nous a permis d'augmenter l'acuité de notre modèle final de 26 %*. La prédictibilité semble néanmoins plus faible. Cependant, la cohérence des paramètres semble avoir diminué. Le modèle initial n'est pas impacté significativement par la correction grâce à son plus grand nombre de paramètres qui lui confère une plus grande robustesse vis-à-vis de la dégradation de l'AME.*

Néanmoins, le gain de précision obtenu ne nous permet pas de valider notre méthode de correction des tensions. En effet, cela ne prouve pas que la méthode est correcte d'autant plus que le paramètre γ semble plus éloigné de sa valeur théorique. La mise en œuvre des courbes de polarisation de référence pourrait être améliorée en la rapprochant de celle des courbes de polarisation des Points. En effet, les courbes de polarisation de référence sont obtenues à l'aide d'une rampe de courant alors que celles des Points sont obtenues par paliers de courant. Les conditions ne sont donc pas rigoureusement identiques, ce qui pourrait amener des erreurs lors de l'estimation de la dégradation des performances des Points.

3.6 Conclusion du chapitre

La modélisation quasi-statique développée au LAPLACE semble suffisamment robuste pour s'adapter à la technologie PàCMEP-HT. La prise en compte de la surstœchiométrie d'air de façon empirique permet de réduire considérablement le nombre de paramètre à identifier et d'obtenir un modèle prédictif dans les plages de températures et de surstœchiométries étudiées. ***Des résultats encourageants ont également été obtenus en considérant que le coefficient de transfert de charge et l'ordre de la réaction sont tous deux égaux à*** 0,5***, ce qui est cohérent avec la littérature.***

Notons également que la méthode multicourbe de polarisation développée durant ces travaux semble résoudre partiellement la multimodalité du problème en décorrélant certains paramètres via leur mutualisation entre plusieurs courbes de polarisation obtenues à différentes conditions opératoires.

La résistance ohmique semble avoir peu d'impact sur les valeurs des paramètres du modèle, ce qui permet de négliger certaines de ses variations et ainsi de minimiser le nombre de paramètres.

Le réduction du nombre de paramètres à identifier, afin de considérer uniquement des paramètres globaux, augmente la prédictibilité du modèle. Une étude de sensibilité comportant 27 *conditions opératoires pourrait ainsi être réduite à seulement* 9 *conditions opératoires avec une paramétrisation comparable obtenue. La précision du modèle sera moins de* 3 % *plus élevée en moyenne.*

La prise en compte de la dégradation de la cellule permet d'obtenir de meilleurs résultats en termes de précision du modèle obtenue. Ces résultats sont encourageants mais ne permettent pas

52. Les indicateurs de précision concernant ces deux identifications (Id n°3.27 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$ et Id n°3.28 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$) sont donnés en annexe C.1.4 dans le tableau C.39 et C.41 respectivement, les indicateurs de précision sont donnés dans les tableaux C.40 et C.42.

de valider complètement cette méthode de compensation de la dégradation de l'AME au cours de l'étude de sensibilité.

La dégradation de l'AME semble inévitable lors d'une étude de sensibilité. Elle pourrait cependant être minimisée en modifiant la façon dont les caractérisations sont effectuées. Il serait intéressant d'étudier l'impact de la mise en œuvre des caractérisations sur la dégradation des performances de l'AME. Un PEx pourrait être effectué, non pas sur les conditions opératoires comme ici, mais sur des facteurs comme la durée des courbes de polarisation, les densités de courant minimales et maximales explorées ou encore le nombre de courbes de polarisation de référence (ce qui impacterait la correction des tensions). De plus, une réduction de la dégradation pourrait être obtenue en effectuant des PEx fractionnaires. Il serait également intéressant de voir l'impact de tels PEx sur les paramètres du modèle obtenus.

Ces résultats semblent valider le modèle obtenu dans les plages de température et de surstœchiométries étudiées. L'erreur maximale reste cependant élevée (16,48 % et inférieure à 15 % sans l'anomalie du Point n°25). Notons également que l'erreur est généralement maximale à faibles (coude d'activation) et fortes densités de courant (coude de diffusion). Or, dans un système réel il est déconseillé de faire fonctionner une PàCMEP-HT à haut potentiel (au-delà de 0,8 V [Sch09, p. 205]) et à fortes densités de courant afin de maximiser sa durée de vie (ceci est également confirmé par nos essais d'endurance à courant constant présentés au chapitre suivant). Le modèle sera donc davantage précis dans une plage plus réduite de densité de courant. En revanche, il semble inévitable de caractériser la PàC dans une plus large plage de densité de courant afin de paramétrer correctement le modèle. En effet, à titre d'exemple, le paramètre j_{lim} ne serait être cohérent s'il était identifié à l'aide d'une courbe de polarisation ne présentant pas de coude de diffusion.

Notons pour finir qu'il pourrait être utile de prendre en compte la dépendance à la surstœchiométrie d'H_2 *en plus de celle de l'air car cela rendrait le modèle davantage généralisable à d'autres technologies (nous avons vu au chapitre 2 que les AME Advent^{TPS} et AME DPS^{PBI} étaient davantage influencés par la surstœchiométrie d'*H_2*). En revanche, cela nécessiterait de ne pas négliger l'anode qui est une hypothèse forte sur laquelle repose tout le modèle.*

Le modèle initial ainsi validé sera utilisé dans le chapitre suivant afin d'étudier le vieillissement d'un AME Advent^{PBI} lors de périodes d'endurance à courant constant.

Références bibliographiques du chapitre

[Ber03] T. Berning et N. Djilali. "A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 150.12 (jan. 2003), A1589-A1598.

[Che06b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane". In : *Energy Conversion and Management* 47.11–12 (juill. 2006), p. 1490-1504.

[Che07a] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "A Two-Phase Model of an Intermediate Temperature PEM Fuel Cell". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel Cells 32.7 (mai 2007), p. 832-841.

[Che07c] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song et J. Zhang. "Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells". In : *Journal of Power Sources* 167.1 (1er mai 2007), p. 25-31.

[Chi12] P. Chippar et H. Ju. "Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of a Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI) Membrane Fuel Cell". In : *Solid State Ionics*. Solid State Ionics 18 Proceedings of the 18th International Conference on Solid State Ionics Warsaw, Poland, July 3 -8, 2011 225 (oct. 2012), p. 30-39.

[Chi13] P. Chippar et H. Ju. "Numerical Modeling and Investigation of Gas Crossover Effects in High Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.18 (juin 2013), p. 7704-7714.

[Cos04] P. Costamagna, A. Selimovic, M. Del Borghi et G. Agnew. "Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)". In : *Chemical Engineering Journal* 102 (2004), p. 61-69.

[Dan09] V. Danilov et M. Tade. "A new technique of estimating anodic and cathodic charge transfer coefficients from SOFC polarization curves". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), p. 6876-6881.

[El 20] S. El Aabid. "Méthode basée 'modèle' pour le diagnostic de l'état de santé d'une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance". Thèse de doct. INP Toulouse, 2020.

[Fon05] G. Fontès. "Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques". Thèse de doct. 2005.

[Gén16] T. Génevé. "Méthodes de Diagnostic Des Piles à Combustible". Thèse de doct. Fév. 2016.

[Gou06] J. Goupy. "Les plans d'Expériences". In : *Revue MODULAD* 34 (2006), p. 74-116.

[Har11a] C. Hartnig et T. J. Schmidt. "On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells : How bipolar plate degradation affects cell performance". In : *Electrochimica Acta* 56.11 (15 avr. 2011), p. 4237-4242.

[Hu06a] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu et B. Yi. "500 h Continuous aging life test on PBI/H3PO4 high-temperature PEMFC". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel CellsFuel Cells 31.13 (oct. 2006), p. 1855-1862.

[Hu06b] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, B. Yi et J. Hu. "Performance degradation studies on PBI/H3PO4 high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis". In : *Electrochimica Acta* 52.2 (25 oct. 2006), p. 394-401.

[Jia11] K. Jiao, I. E. Alaefour et X. Li. "Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of Carbon Monoxide Poisoning in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes". In : *Fuel* 90.2 (fév. 2011), p. 568-582.

[Kim14a] J. Kim, M. Kim, T. Kang, Y.-J. Sohn, T. Song et K. H. Choi. "Degradation Modeling and Operational Optimization for Improving the Lifetime of High-Temperature PEM (Proton Exchange Membrane) Fuel Cells". In : *Energy* 66 (mars 2014), p. 41-49.

[Kim14b] J. Kim, M. Kim, T. Kang, Y.-J. Sohn, T. Song et K. H. Choi. "Degradation modeling and operational optimization for improving the lifetime of high-temperature PEM (proton exchange membrane) fuel cells". In : *Energy* 66 (1er mars 2014), p. 41-49.

[Kri94] L. Kriksunov, L. Bunakova, S. Zabusova et L. Krishtalik. "Anodic oxygen evolution reaction at high temperatures in acid solutions at platinum". In : *Electrochimica Acta* 39 (1) (1994), p. 137-142.

[Lab16] I. Labach. "Caractérisation et modélisation de Piles à combustible et d'Electrolyseurs PEM à conditions opératoires variables, en vue de leur association". Thèse de doct. INP Toulouse, 2016.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Second edition. Wiley, 2003.

[Mai14] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean et O. Lottin. "On the Estimation of High Frequency Parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy". In : *Journal of Power Sources* 253 (mai 2014), p. 381-391.

[Mal09] D. Malevich, E. Halliop, B. A. Peppley, J. G. Pharoah et K. Karan. "Investigation of Charge-Transfer and Mass-Transport Resistances in PEMFCs with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.2 (jan. 2009), B216-B224.

[Mam10] M. Mamlouk, T. Sousa et K. Scott. "A High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model for Reformate Gas". en. In : *International Journal of Electrochemistry* 2011 (déc. 2010), e520473.

[Nam09] J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim et M. Kaviany. "Microporous Layer for Water Morphology Control in PEMFC". In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52.11 (mai 2009), p. 2779-2791.

[Net13] C. J. Netwall, B. D. Gould, J. A. Rodgers, N. J. Nasello et K. E. Swider-Lyons. "Decreasing Contact Resistance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells with Metal Bipolar Plates". In : *Journal of Power Sources* 227 (avr. 2013), p. 137-144.

[Ney06] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne et H. A. Gasteiger. "Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 153.10 (jan. 2006), A1955-A1963.

[Nit08] I. Nitta, O. Himanen et M. Mikkola. "Contact Resistance between Gas Diffusion Layer and Catalyst Layer of PEM Fuel Cell". In : *Electrochemistry Communications* 10.1 (jan. 2008), p. 47-51.

[Par12] J. Park et K. Min. "A Quasi-Three-Dimensional Non-Isothermal Dynamic Model of a High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 216 (2012), p. 152-161.

[Phl19] V. Phlippoteau. "Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible". Thèse INP Toulouse. Thèse de doct. 2019.

[Ral11] O. Rallières. "Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM". Thèse de doct. 2011.

[Saï04] R. Saïsset. "Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire". Thèse de doct. 2004.

[Sch09] T. J. Schmidt. "High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights". en. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. Büchi, M. Inaba et T. J. Schmidt. Springer New York, 2009, p. 199-221.

[Sch08a] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. "Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode". In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers presented at the10th ULM ElectroChemical DaysW. Tillmetz, J. Lindenmayer10th Ulm ElectroChemical Days 176.2 (1er fév. 2008), p. 428-434.

[Sco07] K. Scott, S. Pilditch et M. Mamlouk. "Modelling and Experimental Validation of a High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell". en. In : *Journal of Applied Electrochemistry* 37.11 (sept. 2007), p. 1245-1259.

[Sha10] O. Shamardina, A. Chertovich, A. A. Kulikovsky et A. R. Khokhlov. "A Simple Model of a High Temperature PEM Fuel Cell". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. HE (Hydrogen Systems and Materials For Sustainability) 35.18 (sept. 2010), p. 9954-9962.

[Son07] C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li et P. Kozak. "PEM Fuel Cell Reaction Kinetics in the Temperature Range of 23–120°C". In : *Electrochimica Acta* 52.7 (fév. 2007), p. 2552-2561.

[Sou10b] T. Sousa, M. Mamlouk et K. Scott. "An isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes". In : *Chemical Engineering Science* 65.8 (15 avr. 2010), p. 2513-2530.

[Sub12] N. P. Subramanian, T. A. Greszler, J. Zhang, W. Gu et R. Makharia. "Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 159.5 (jan. 2012), B531-B540.

[Van14] J. Vang. "HTPEM Fuel Cell Impedance : Mechanistic Modelling and Experimental Characterisation". English. Thèse de doct. Department of Energy Technology, Aalborg University, 2014.

[Wan08] Y. Wang. "Modeling of Two-Phase Transport in the Diffusion Media of Polymer Electrolyte Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 185.1 (oct. 2008), p. 261-271.

[Wan09] Y. Wang et X. Feng. "Analysis of the Reaction Rates in the Cathode Electrode of Polymer Electrolyte Fuel Cells II. Dual-Layer Electrodes". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.3 (jan. 2009), B403-B409.

[Zei11] M. Zeidan. "Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration". Theses. INP Toulouse, 2011.

Chapitre 4

Étude du vieillissement de la PàCMEP-HT en monocellule et en empilement

Sommaire du chapitre

4.1 Introduction du chapitre 160
4.2 Présentation des campagnes d'endurance à courant constant 160
4.3 Cas des monocellules (MC) 161
4.3.1 Observations concernant l'évolution des performances au cours du temps . 161
4.3.1.1 Évolution des courbes de polarisation 161
4.3.1.2 Évolution de la tension durant les phases d'endurance 166
4.3.1.3 Taux de dégradation 168
4.3.2 Dégradations des composants 172
4.3.2.1 Évolutions des performances de la PàC 173
4.3.2.2 Évolution de la tension à vide 174
4.3.2.3 Évolution de la résistance haute fréquence 174
4.3.2.4 Évolution des voltammogrammes, de la surface électro-active et du courant de perméation d'H_2 175
4.3.2.5 Éléments d'explications des dégradations observées 178
4.3.3 Modélisation des dégradations 180
4.3.3.1 Modélisation quasi-statique des courbes de polarisation 180
4.4 Cas de l'Empilement MutliCellule (EMC) 185
4.4.1 Observations concernant l'évolution des performances au cours du temps . 185
4.4.1.1 Évolution des courbes de polarisation 186
4.4.1.2 Évolution de la tension durant les phases d'endurance 190
4.4.1.3 Taux de dégradation 192
4.4.2 Dégradation des composants 195
4.4.2.1 Évolutions des performances de la PàC 195
4.4.2.2 Évolution de la tension à vide 196
4.4.2.3 Évolution de la résistance haute fréquence 196
4.4.2.4 Évolution des voltammogrammes, de la surface électro-active et du courant de perméation d'H_2 197
4.5 Conclusion du chapitre 201
Références bibliographiques du chapitre 203

4.1 Introduction du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous allons nous concentrer sur le vieillissement des PàCMEP-HT lors d'essais d'endurance à une densité de courant constante. Des essais en monocellule (MC) à différentes densités de courant et un essai d'un empilement multicellule (EMC) seront exploités.

L'AME Advent^{PBI} a été choisi pour les essais de vieillissement pour ces performances nettement supérieures aux AME DPS^{PBI} et Advent^{TPS}, comme nous l'avons observé au chapitre 2.

Dans un premier temps, les campagnes d'essai réalisées seront présentées. Nous nous concentrons ensuite sur l'exploitation des essais MC pour finir avec l'essai de l'EMC. Dans les deux cas nous observerons l'évolution de certains indicateurs afin de suivre l'état de santé des PàC testées.

4.2 Présentation des campagnes d'endurance à courant constant

Les campagnes d'endurance sont présentées à la section 2.2.3 du chapitre 2. Nous rappelons au lecteur que 8 AME Advent^{PBI} ont été testés à courant constant durant plus de 500 h et un Empilement MultiCellule (EMC) durant plus de 800 h :

- **Lot n°1 :**
  - AME Advent^{PBI} n°1 testé à 1 A.cm^{-2} (rebaptisé : « AME$_1$ »),
  - AME Advent^{PBI} n°2 testé à 0,6 A.cm^{-2} (rebaptisé : « AME$_{0,6}$ »),
  - AME Advent^{PBI} n°3 testé à 0,4 A.cm^{-2} (rebaptisé : « AME$_{0,4}$ »),
  - AME Advent^{PBI} n°4 testé à 0,2 A.cm^{-2} (rebaptisé : « AME$_{0,2}$ »),
  - AME Advent^{PBI} n°5 testé à 0,2 A.cm^{-2} avec tension inférieure à 0,7 V durant les caractérisations (rebaptisé : « AME$_{0,2*}$ »),
  - AME Advent^{PBI} n°6 testé à 0,1 A.cm^{-2} (rebaptisé : « AME$_{0,1}$ ») ;
- **Lot n°2 :**
  - AME Advent^{PBI} n°10 testé à 0 A.cm^{-2} : Tension à Vide, TàV (rebaptisé : « AME$_0$ ») ;
- **Empilement MultiCellule (EMC) de 5 cellules (AME du lot n°1) :**
  - EMC n°1 testé à 0,2 A.cm^{-2} (baptisé : « EMC »).

Des phases de caractérisation ont été effectuées régulièrement : toutes les 68 à 90 h environ. Ces phases comportent l'obtention d'une courbe de polarisation, d'une voltammétrie cyclique et d'un balayage sinusoïdal à 1 mHz.

Le tableau 4.1 récapitule la durée totale des phases d'endurance à courant constant et le nombre de caractérisations effectuées. Il y a une phase de caractérisation en début et en fin d'essai. Chaque phase de caractérisation est suivie d'une phase d'endurance. Par exemple, dans le cas d'une campagne comportant 6 phases de caractérisation, il y a 5 phases d'endurance car la dernière phase de caractérisation n'est pas suivie d'une phase d'endurance.

Le temps cumulé présenté dans le tableau 4.1 correspond à la somme des durées des phases d'endurance et des phases de caractérisation, sans considérer la première et la dernière caractérisation. En effet, le début de la phase d'endurance n°1 sera pris comme instant de début de l'essai d'endurance (instant t_0). Ainsi, la caractérisation initiale (n°1) a été effectuée avant t_0, mais nous la considèrerons représentative de l'état initial de la PàC à t_0. De la même façon, l'instant de fin (t_{fin}) de l'essai d'endurance sera pris égal à l'instant final de l'endurance finale (n°5 dans l'exemple avec 6 phases de caractérisation). L'évolution de la tension de PàC sera donc étudiée seulement entre les instants t_0 et t_{fin}. Les caractérisations seront utilisées afin de suivre la dégradation du composant de la caractérisation initiale (n°1) à la caractérisation finale (n°6).

Tableau 4.1 – Récapitulatif des essais d'endurance effectués.

Nom du composant et essai d'endurance associé	Notation	Lot	Temps cumulé	Nombre de caractérisation
AME Advent^{PBI} n°1 – 1 A.cm^{-2}	AME_1	lot n°1	~ 624 h	6
AME Advent^{PBI} n°2 – 0,6 A.cm^{-2}	$AME_{0,6}$	lot n°1	~ 544 h	8
AME Advent^{PBI} n°3 – 0,4 A.cm^{-2}	$AME_{0,4}$	lot n°1	~ 544 h	8
AME Advent^{PBI} n°4 – 0,2 A.cm^{-2}	$AME_{0,2}$	lot n°1	~ 544 h	8
AME Advent^{PBI} n°5 – 0,2 A.cm^{-2}*	$AME_{0,2*}$	lot n°1	~ 540 h	8
AME Advent^{PBI} n°6 – 0,1 A.cm^{-2}	$AME_{0,1}$	lot n°1	~ 545 h	8
AME Advent^{PBI} n°10 – 0 A.cm^{-2}	AME_0	lot n°2	~ 90 h	2
EMC n°1 – 0,2 A.cm^{-2}	EMC	lot n°1	~ 866 h	11

Notons également que, durant la suite, l'instant de chaque caractérisation sera pris égal à l'instant de fin de la phase d'endurance immédiatement précédente. Par exemple, nous comparerons la tension en fin de l'endurance n°1 à la tension durant la courbe de polarisation de la caractérisation n°2, en considérant que ces deux tensions ont été mesurées au même instant. L'obtention de la courbe de polarisation dure moins d'1 h 30 min, selon la valeur du courant d'endurance. Donc, cela semble négligeable devant la durée des phases d'endurance. Cependant, il est important de garder ceci à l'esprit lors de l'exploitation des caractérisations.

4.3 Cas des monocellules (MC)

Cette section se concentrera sur les MonoCellules (MC). Nous commencerons par observer l'évolution de la tension au cours du temps. Ensuite, la dégradation des AME sera étudiée via le suivi des caractérisations au cours du temps et la modélisation quasi-statique des courbes de polarisation obtenues le long des essais d'endurance.

4.3.1 Observations concernant l'évolution des performances au cours du temps

L'évolution de la tension au cours du temps lors des essais d'endurance sera discutée durant cette section en se basant sur la tension mesurée lors des phases d'endurance et lors des phases de caractérisation. Nous estimerons également un taux de dégradation de la tension que nous comparerons à celui obtenu lors des courbes de polarisation.

4.3.1.1 Évolution des courbes de polarisation

Avant de nous intéresser à l'évolution des performances, examinons les courbes de polarisation initiales de chaque AME qui sont présentées sur la figure 4.1 (voir figure D.1 en annexe D.1 pour un grossissement entre 0,8 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2}). Nous remarquons une disparité notable dans les performances obtenues en début de vie après rodage car « l'enveloppe » des courbes de polarisation est de 30 mV (sans considérer l'AME_0). L'AME_0 montre des performances significativement différentes. Ceci pourrait être expliqué par un problème de fabrication du lot auquel il appartient qui est différent du lot des autres AME. Cependant, cette différence risque de rendre plus difficile les comparaisons avec les autres AME.

La figure 4.2 montre les dernières courbes de polarisation obtenues pour chacun des AME (voir figure D.2 en annexe D.1 pour grossissement entre 0,8 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2}). L'AME_0 montre encore des performances significativement plus faibles, à tel point qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir la courbe de polarisation à une densité de courant supérieure à 0,3 A.cm^{-2}, à cause d'une tension de cellule instable (effondrement de la tension) au-delà de cette densité de courant (cette

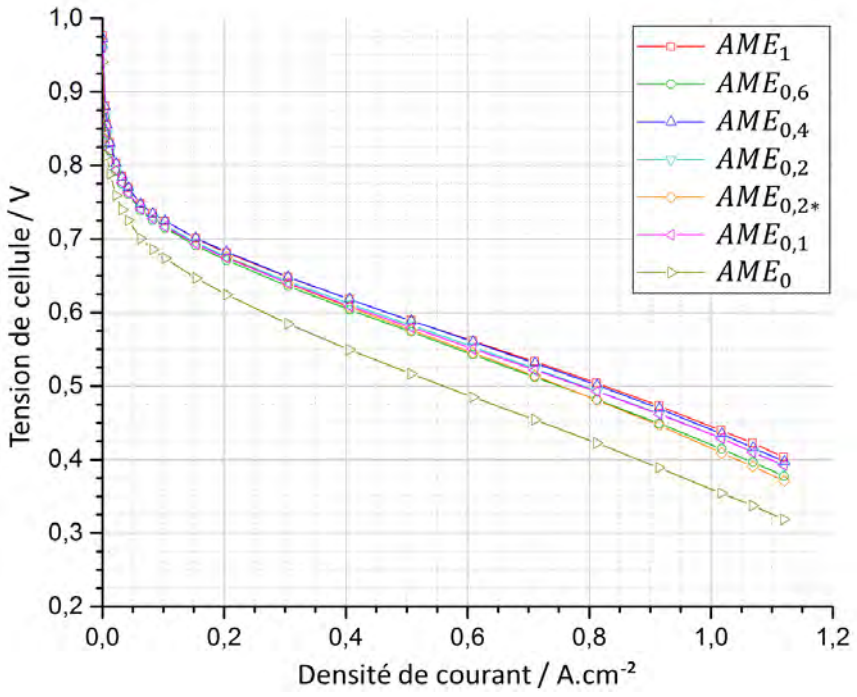


FIGURE 4.1 – Premières courbes de polarisation pour chaque AME. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

instabilité est confirmée par SIE : voir figure 4.4.d). Après l'AME_0, c'est l'AME_1 qui est le moins performant alors qu'il était le plus performant en début de vie. Nous signalons que la dernière courbe de polarisation de l'AME_1 a été obtenue à 624 h d'endurance environ contre 540–545 h pour les autres AME (hors AME_0) ; ce qui justifierait une plus forte dégradation. Néanmoins, après seulement 360 h [1], l'AME_1 montrait déjà les plus faibles performances comme nous pouvons le voir sur la figure 4.2. L'$AME_{0,4}$ était le deuxième plus performant en début de vie et il devient le plus performant en fin de vie. L'enveloppe des courbes de polarisation, sans considérer l'AME_0, est plus élevée (∼38 mV). Les essais d'endurance semblent donc avoir accentué la disparité des performances entre AME. Néanmoins, si l'on ne considère pas l'AME_1, l'enveloppe n'est plus que de 22 mV environ. Donc pour les AME ayant été testés entre 0,1 A.cm^{-2} et 0,6 A.cm^{-2} incluses, l'essai d'endurance semble avoir homogénéisé les performances.

Cependant, les performances en fin de vie ne permettent pas de comparer les impacts des différents essais d'endurance sur l'intégrité des AME. Pour cela il est davantage pertinent de se concentrer sur la perte de performance observée entre la première et la dernière courbe de polarisation par exemple. Ceci est illustré sur la figure 4.3 qui montre la tension relative ($U_{relative}$) de la dernière courbe de polarisation par rapport à la première calculée à chaque densité de courant j via la tension de la dernière courbe de polarisation (finale) à la densité de courant j ($U_{fin}(j)$) et la tension de la première courbe de polarisation (initiale) à la densité de courant j ($U_{init}(j)$) :

$$U_{relative}(j) = \frac{U_{fin}(j)}{U_{init}(j)} \tag{4.1}$$

En nous basant uniquement sur ces résultats, nous pouvons classer par ordre croissant les AME les plus dégradés de façon intuitive :

1. $AME_{0,6}$;
2. $AME_{0,2^*}$;
3. $AME_{0,1}$;

1. La courbe de polarisation obtenue à 360 h avec l'AME_1 est l'avant dernière courbe de polarisation obtenue avec cet AME.

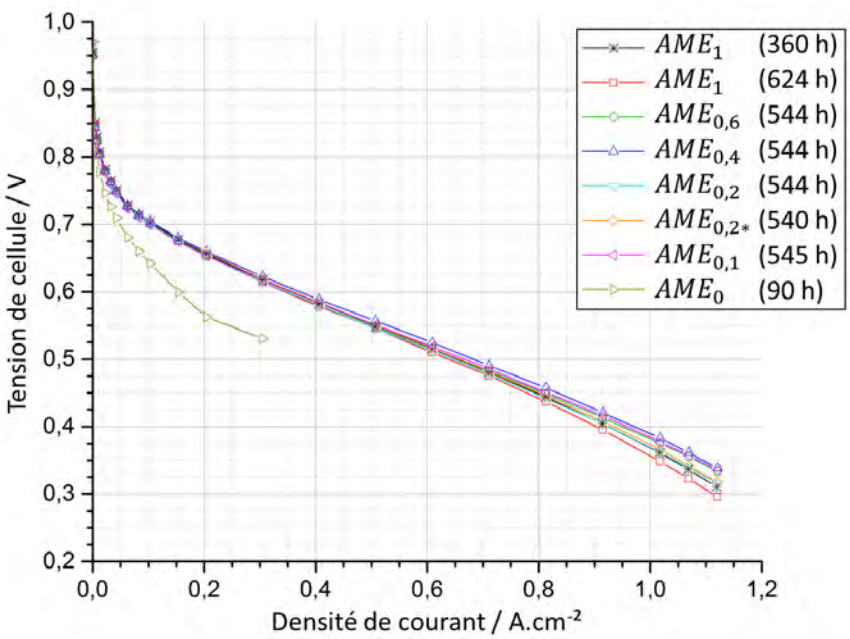


FIGURE 4.2 – Dernières courbes de polarisation pour chaque AME et avant dernière courbe de polarisation (360 h) pour l'AME_1 (⁎). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

4. $AME_{0,4}$;
5. $AME_{0,2}$;
6. AME_1 ;
7. AME_0.

Ce classement indiquerait qu'il existe une densité de courant d'endurance optimale pour laquelle la dégradation serait minimisée. Ceci est cohérent avec le fait que les faibles et fortes densités de courant engendrent des dégradations liées à des phénomènes différents : les faibles densités de courant impliquent des dégradations liées aux potentiels élevés (corrosion du carbone, dissolution du platine [2]) et les fortes densités de courant augmentent les inhomogénéités de répartition du courant et les pertes d'acide phosphorique (à cause de la plus grande quantité d'eau produite).

L'observation que la densité de courant de 0,6 $A.cm^{-2}$ engendre le moins de dégradation n'est pas en accord avec avec le fait que c'est la densité de courant de 0,2 $A.cm^{-2}$ qui est généralement considérée comme nominale pour la PàCMEP-HT [Kim14b, p. 44-45 ; Hen10]. Néanmoins, comme cela a été abordé au chapitre 1 (section 1.4.1), il est rare que d'autres densités de courant soient testées en endurance en PàCMEP-HT. Cependant, une étude a mis en évidence un taux de dégradation plus faible à 0,4 $A.cm^{-2}$ lors d'un vieillissement de 850 h [Gal13]. Ceci semble cohérent avec nos résultats puisque l'essai à 0,4 $A.cm^{-2}$ semble avoir été moins dégradant que l'essai à 0,2 $A.cm^{-2}$. Notons également que la densité de courant de 0,2 $A.cm^{-2}$ n'a pas été choisi grâce à un critère de durée de vie mais peut-être de rendement. Nous ne disposons pas de cette information ni du rendement que l'on peut espérer à ces deux densités de courant car nous ne connaissons pas la quantité de gaz actifs non consommée lors de nos essais (le mode circulant est utilisé lors de nos essais, i.e. la PàC est alimentée en continu et les gaz non consommés évacués en continu également).

Concernant l'évolution des spectres d'impédance obtenus par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE), la figure 4.4 montre les premiers et derniers spectres obtenus concernant les

2. Voir section 1.4.2.3 au chapitre 1 pour plus de détails concernant la dissolution du platine.

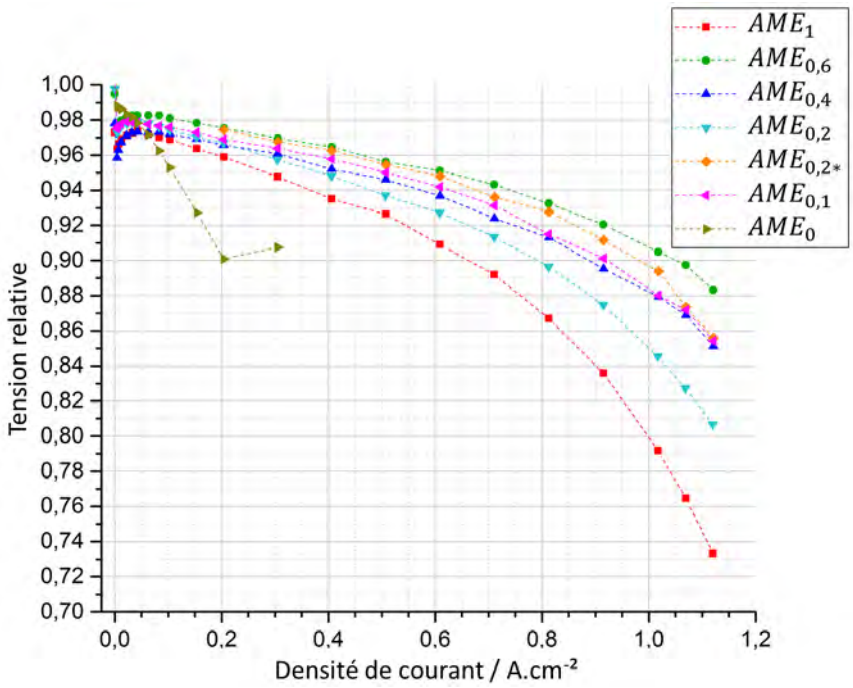


FIGURE 4.3 – Tension relative de la dernière courbe de polarisation par rapport à la première courbe de polarisation pour chaque AME. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

essais à 0 A.cm^{-2}, 0,1 A.cm^{-2}, 0,6 A.cm^{-2} et 1 A.cm^{-2} (les spectres concernant les autres essais [3] sont présents sur la figure D.3 en annexe D.1). Nous rappelons que les courbes de polarisation sont obtenues par paliers de courants décroissants et les débits de gaz sont figés à la valeur correspondant à 0,05 A.cm^{-2} en dessous de cette densité de courant [4], ce qui entraîne une augmentation des surstœchiométries de gaz. Sur la figure 4.4, nous observons que l'arc basse fréquence augmente de manière significative à la suite des essais en comparaison avec l'arc haute fréquence [5]. Ceci pourrait impliquer que les pertes par diffusion des gaz ont augmenté (en supposant que les conditions opératoires sont identiques pour deux SIE à un courant moyen identique), ce qui est cohérent avec les pertes observées au-delà de 0,2 A.cm^{-2} sur les courbes de polarisation (voir figure 4.3). L'arc haute fréquence (visible à 0,03 A.cm^{-2}) n'a pas augmenté de manière sensible avec les essais entre 0,1 A.cm^{-2} et 1 A.cm^{-2} incluses, en comparaison avec l'augmentation observée pour l'essai à 0 A.cm^{-2}. L'augmentation sensible de l'arc haute fréquence avec l'essai à 0 A.cm^{-2} (toujours en supposant que les conditions opératoires sont identiques pour deux SIE à un courant moyen identique) est cohérente avec le fait que cet essai est censé être plus dégradant pour le catalyseur comme nous l'avons abordé au chapitre 1 (section 1.4.3.5). Néanmoins, théoriquement cet arc ne dépend pas de la surface active car il ne dépend pas de j_0. En effet, l'expression théorique de la résistance d'activation ne dépend pas de j_0 mais de α (voir 2.1c page 82). Le catalyseur étant un alliage à base de platine, il est possible que sa composition est évoluée au cours du temps, ce qui pourrait influencer la valeur de α et donc l'arc haute fréquence. Une évolution de l'arc haute fréquence est également visible avec l'AME$_1$, l'AME$_{0,2}$ et l'AME$_{0,1}$ ce qui est difficile à expliquer.

Nous notons également une instabilité du spectre à 0,3 A.cm^{-2} avec l'AME$_0$ ce qui est cohérent avec le fait qu'il n'a pas été possible d'explorer des densités de courant plus élevées lors de la dernière caractérisation avec cet AME à cause d'une instabilité de la tension. La

3. Nous rappelons que lors de l'essai avec l'AME$_{0,2*}$, les densités de courant inférieures à 0,2 A.cm^{-2} n'ont pas été explorées. C'est pourquoi certains spectres d'impédances sont absents sur la figure D.3.

4. Voir partie 2.2.2.1 concernant les caractérisations pour plus de détails concernant la mise en œuvre de l'obtention des courbes de polarisation avec SIE.

5. Voir section 2.3.2.1 pour une analyse de l'allure des spectres d'impédance en PàCMEP-HT.

spectroscopie d'impédance entrelacée [6] nous a donc permis de détecter cette instabilité.

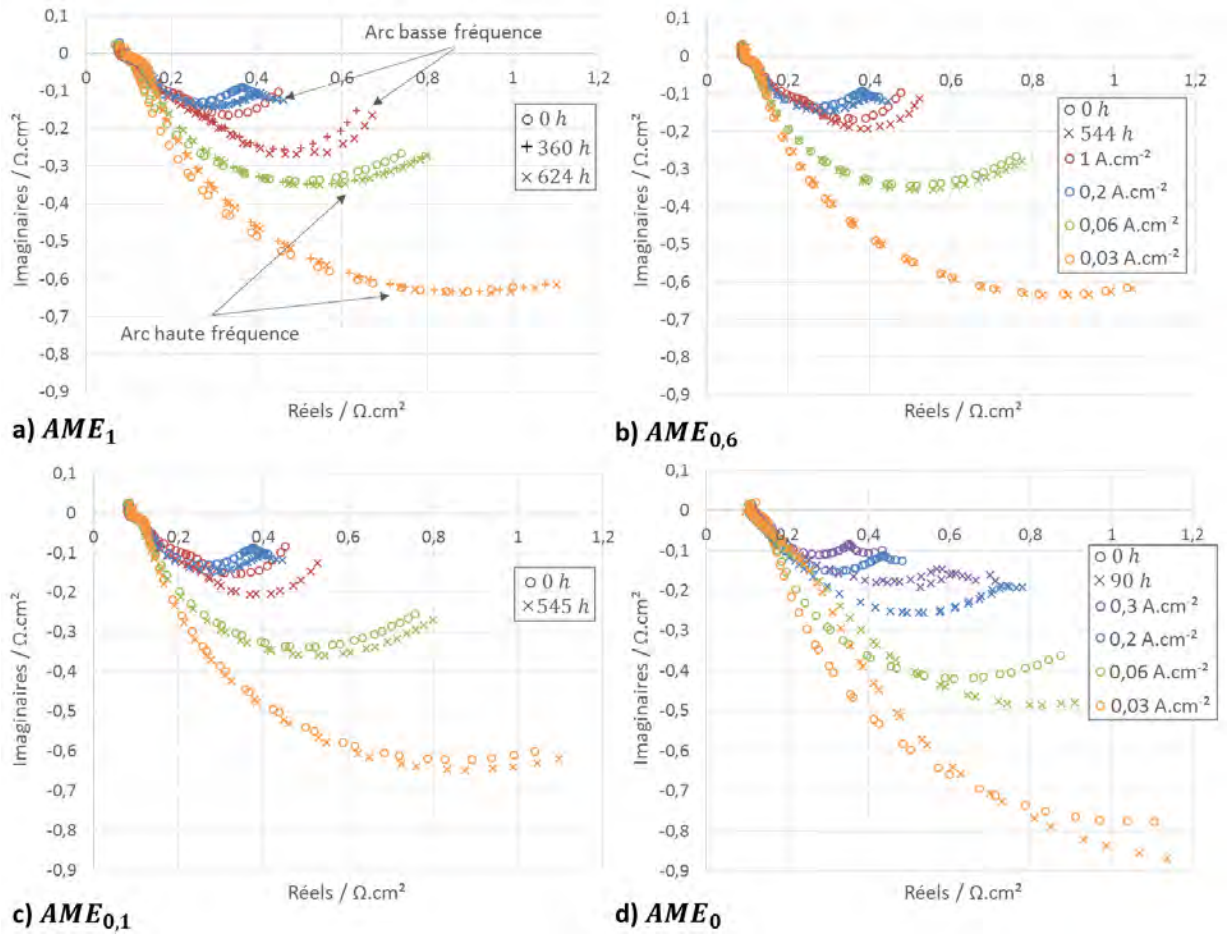


FIGURE 4.4 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant (à 1 , 0,2 , 0,06 et 0,03 $A.cm^{-2}$) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant les essais à 1 $A.cm^{-2}$ (**a**), 0,6 $A.cm^{-2}$ (**b**), 0,1 $A.cm^{-2}$ (**c**) et 0 $A.cm^{-2}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

Nous retiendrons que les performances initiales des AME n'étaient pas identiques, c'est pourquoi nous devrons systématiquement comparer les pertes de performances lors des différents essais et non les performances finales obtenues (car elles dépendent des performances initiales). L'étude des courbes de polarisation nous a également permis de déterminer quel sont les courants les plus dégradants pour les AME.

L'analyse des spectres d'impédance tend à montrer que les pertes par diffusion ont été impactées de manière significative comparé aux pertes d'activation (peut-être une modification de la composition de l'alliage catalytique). De fait, le catalyseur ne semble pas avoir subi de dégradation notable avec les essais entre 0,1 $A.cm^{-2}$ *et* 1 $A.cm^{-2}$ *incluses. En revanche, l'essai à vide* (0 $A.cm^{-2}$) *semble avoir été plus dégradant pour le catalyseur, comme cela était attendu étant donné la tension plus élevée.*

Dans la section suivante, nous allons comparer ces résultats avec ceux obtenus en raisonnant sur la dégradation observée lors des phases d'endurance.

6. Voir section 2.2.2.1 pour une description de la mise en œuvre de cette caractérisation.

4.3.1.2 Évolution de la tension durant les phases d'endurance

La figure 4.5 montre l'évolution des tensions de cellules au cours du temps lors des essais d'endurance.

Nous signalons que certaines phases de caractérisation et d'endurance n'ont pas été acquises, ou partiellement, suite à des dysfonctionnements du logiciel d'acquisition/supervision Horus [7] ou à des erreurs de manipulation le jour des essais. Ces périodes ont été représentées en ***pointillé*** sur la figure 4.5, sauf dans le cas où l'endurance n°1 était manquante (AME_1). En effet, il n'a pas été possible d'estimer et de représenter, en pointillé, l'endurance n°1 de l'AME_1 car la phase précédente est une phase de rodage à un courant différent de celui de la phase d'endurance.

Nous remarquons sur la figure 4.5 que les phases de caractérisation n'ont pas été effectuées aux mêmes instants, selon l'AME testé, surtout en ce qui concerne l'AME_1, l'$AME_{0,2^*}$ et l'AME_0 (ce dernier ayant subi une campagne plus courte avec seulement deux phases de caractérisation). Il nous semble donc important de garder ceci à l'esprit lorsque nous comparerons les résultats obtenus lors des caractérisations sur des AME différents.

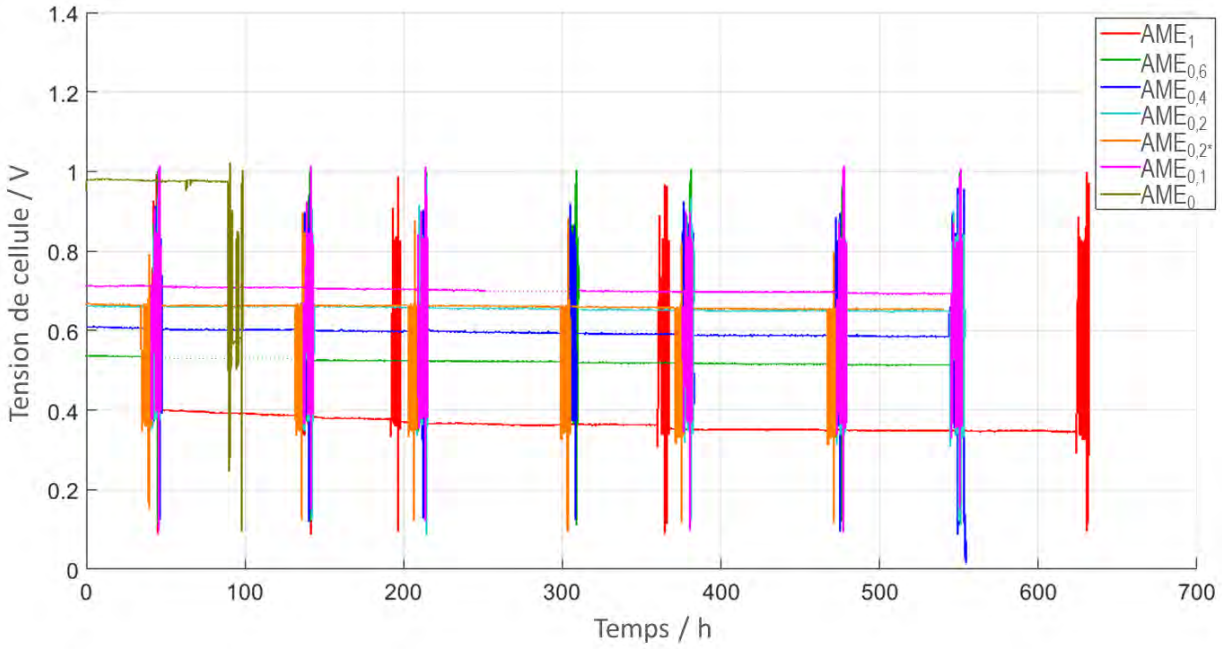


FIGURE 4.5 – Tensions de cellules en fonction du temps lors des essais d'endurance sur monocellule (les traits en pointillés remplacent des données manquantes). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

Pour davantage de clarté, les phases de caractérisation ont été supprimées sur la figure 4.6 et remplacées par un trait en pointillé. Les niveaux de tensions pour chaque AME sont les suivants :

- AME_1 : tension inférieure à $\sim$ 0,4 V (initiale : 408 mV, finale : 346 mV) ;
- $AME_{0,6}$: tension au voisinage de 0,5 V (initiale : 537 mV, finale : 514 mV) ;
- $AME_{0,4}$: tension au voisinage de 0,6 V (initiale : 607 mV, finale : 585 mV) ;
- $AME_{0,2}$: tension au voisinage de 0,65 V (initiale : 663 mV, finale : 649 mV) ;
- $AME_{0,2^*}$: tension au voisinage de 0,65 V (initiale : 668 mV, finale : 653 mV) ;
- $AME_{0,1}$: tension au voisinage de 0,7 V (initiale : 712 mV, finale : 693 mV) ;
- AME_0 : tension au voisinage de 0,9 V (initiale : 954 mV, finale : 975 mV).

Nous notons que les évolutions des tensions de l'$AME_{0,2}$ et de l'$AME_{0,2^*}$ sont proches, ce qui est rassurant vis-à-vis de la reproductibilité des essais.

7. Voir section 2.2.2.2 au chapitre 2 pour une description du logiciel d'acquisition/supervision Horus.

L'évolution de la tension de l'AME_0 ne semble pas représentative de la dégradation du composant, puisqu'il s'agit de la Tension à Vide (TàV). En effet, la tension a fortement augmenté en début d'essai à cause de la stabilisation de la TàV durant les 7 premières heures. Nous signalons également que les fluctuations observées au voisinage de 70 h sont dues à des variations de débits provoquées durant l'essai pendant moins d'1 min.

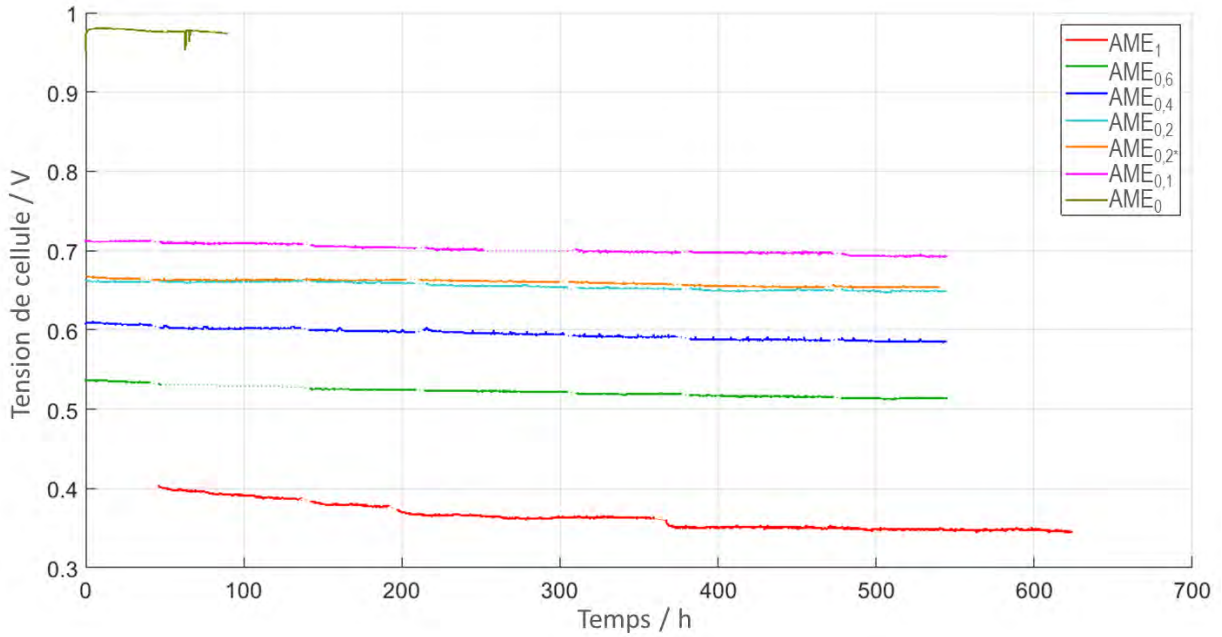


FIGURE 4.6 – Tensions de cellules en fonction du temps lors des essais d'endurance sur monocellule avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé comme c'est le cas pour les données manquantes). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

La figure 4.7 présente la tension relative par rapport à la tension initiale [8] (en début d'essai : à t_0) au cours du temps lors des essais d'endurance. Au regard de la diminution de la tension, l'essai à 1 A.cm^{-2} semble avoir été significativement plus dégradant comparé aux autres densités de courant testées (hormis l'essai à vide, à 0 A.cm^{-2}, dont la tension ne semble pas représentative de la dégradation de l'AME). De plus, la dégradation de la tension à 1 A.cm^{-2} semble plus rapide au début qu'à la fin de l'essai, ce qui est couramment observé lors du vieillissement de PàCMEP et de PàCAP. Ce phénomène est généralement attribué à la dégradation de la Surface Électro-Active (SEA) par croissance des particules de catalyseur [9] [Gal13 ; Har11b ; Har11b ; Sch08a ; Sch09 ; Ald93] car les particules devenant de plus en plus grosses, sont de moins en moins mobiles [Oon12, p. 371] et réactives (réduction de la dissolution dans l'acide phosphorique) [Ald93, p. 373].

Nous remarquons également qu'il semble souvent y avoir une chute brutale de la tension après chaque phase de caractérisation. Ceci nous indique que les caractérisations sont peut-être dégradantes pour les AME. En PàCMEP-BT, il est couramment observé qu'une phase de caractérisation ou un arrêt de la PàC peut permettre de recouvrer une partie des performances perdues lors de la phase d'endurance précédant la caractérisation. On parle alors de pertes « réversibles » qui sont généralement attribuées à l'accumulation d'eau dans les CD ou à l'oxydation du catalyseur en PàCMEP-BT [Tog18]. La voltammétrie cyclique notamment, semble avoir un effet régénérateur vis-à-vis de l'oxydation du catalyseur [Tog18]. Lors des essais présentés ici, il

8. Comme cela avait été fait lors de l'exploitation des périodes de rodage à la section 2.3.4, la tension relative par rapport à la tension initiale est calculée à chaque instant, grâce à la tension de la cellule divisée par la moyenne de la tension lors de la première minute après que le courant d'endurance soit établi. Ainsi, la tension relative n'est définie qu'après une minute d'endurance. Ce choix de moyenner sur 1 minute est arbitraire et il a pour but de « lisser » les disparités entre AME inhérentes aux mises en gaz manuelles lors des démarrages.

9. Voir section 1.4.2.3 pour plus de détails concernant les phénomènes de dégradation du catalyseur.

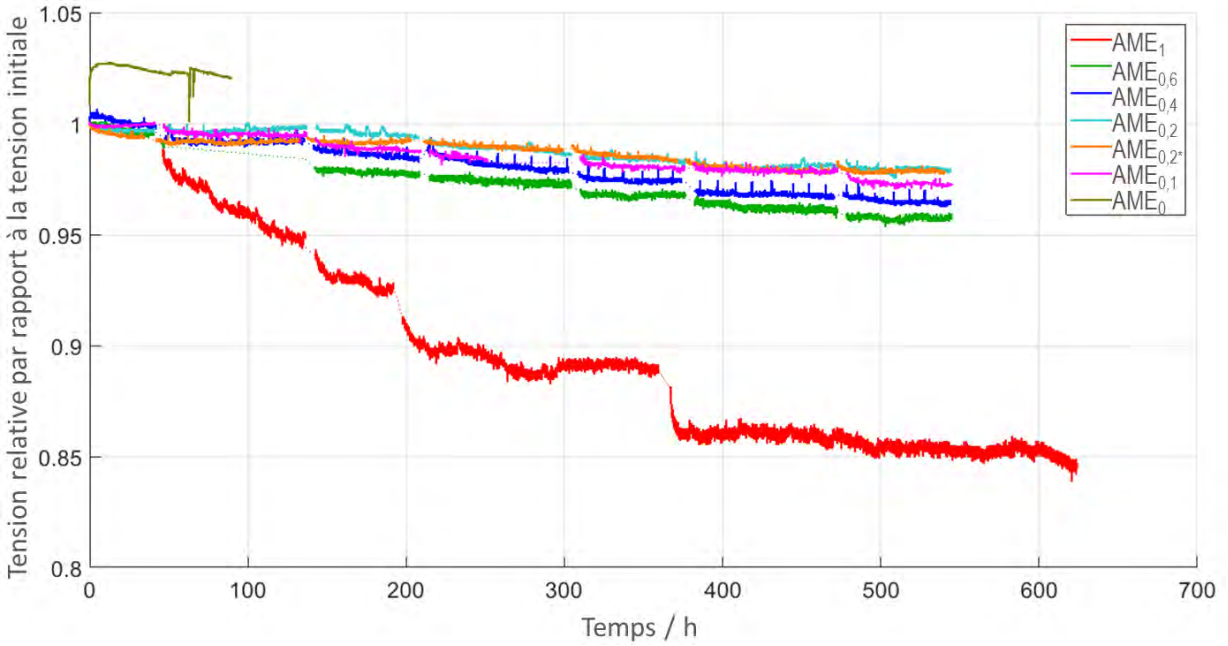


FIGURE 4.7 – Tension de cellule relative par rapport à la tension initiale[a] en fonction du temps lors des essais d'endurance sur monocellules avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé comme c'est le cas pour les données manquantes). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

a. La tension relative par rapport à la tension initiale est calculée à chaque instant, grâce à la tension de la cellule divisée par la moyenne de la tension lors de la première minute après que le courant d'endurance soit établi. Ainsi, la tension relative n'est définie qu'après une minute d'endurance. Ce choix de moyenner sur 1 minute est arbitraire et il a pour but de « lisser » les disparités entre AME inhérentes aux mises en gaz manuelles lors des démarrages.

n'a pas été remarqué d'effet régénérateur des voltammétries cycliques.

4.3.1.3 Taux de dégradation

Le taux de dégradation pour un AME lors d'un essai à la densité de courant constante j (T_{AME_j}) en µV.h^{-1} est calculé grâce à la tension initiale moyennée sur une minute [10] (U^{moy}_{init}) en V, la tension finale moyennée sur une minute (U^{moy}_{fin}) en V et la durée totale entre t_0 et t_{fin} (cf. tableau 4.1) via la relation suivante dans le cas de l'AME$_j$:

$$T_{AME_j} = 10^6.\frac{U^{moy}_{init} - U^{moy}_{fin}}{t_{fin} - t_0} \tag{4.2}$$

Calculé de cette façon, le taux de dégradation est positif lorsque la tension s'est dégradée au cours du temps et négatif sinon.

Notons également que le taux de dégradation peut être calculé grâce aux tensions mesurées durant les courbes de polarisation obtenues lors de la première (U^{carac}_{init}) et la dernière caractérisation (U^{carac}_{fin}), à une densité de courant constante j' différente ou non de la densité de courant j utilisée lors des phases d'endurance. A titre d'exemple, un tel taux de dégradation sera noté $T^{j'}_{AME_j}$ s'il concerne un AME ayant vieilli à une densité de courant j :

$$T^{j'}_{AME_j} = 10^6.\frac{U^{carac}_{init}(j') - U^{carac}_{fin}(j')}{t_{fin} - t_0} \tag{4.3}$$

Ainsi, nous différencions deux densités de courant j et j' (qui peuvent cependant avoir la même valeur) :

10. De la même façon que pour le calcul de la tension relative, ce choix de moyenner sur 1 minute est arbitraire et il a pour but de « lisser » les disparités entre AME.

- j : la densité de courant d'endurance (indice de l'AME, soit 0,4 A.cm^{-2} dans le cas de l'AME$_{0,4}$) ;
- j' : la densité de courant durant la courbe de polarisation (j') à laquelle le taux de dégradation est calculé. Le taux de dégradation peut également être calculé à une densité de courant durant la courbe de polarisation identique à celle utilisée durant les phases d'endurance : $j' = j$.

La figure 4.8 montre les taux de dégradation calculés durant les périodes d'endurance (T_{AME_j}) et durant les courbes de polarisation ($T^{j'=j}_{AME_j}$) à la densité de courant (j) correspondante à celle utilisée lors de l'essai d'endurance. Nous signalons que l'essai à vide (0 A.cm^{-2}) n'est pas représenté, car le taux de dégradation est négatif et non représentatif des dégradations observées comme nous le verrons à la section 4.3.2. L'AME$_{0,2^*}$ n'est pas non plus représenté, car sinon, il y aurait deux taux de dégradation à 0,2 A.cm^{-2} sur la figure 4.8 alors que l'AME$_{0,2^*}$ a subi des caractérisations différentes ce qui ne permet pas une comparaison directe avec les autres AME. De plus, nous soulignons que le taux de dégradation concernant l'AME$_1$ n'est pas calculé à partir de l'instant t_0, mais à partir du début de la deuxième phase de caractérisation (*i.e.* fin de la phase d'endurance n°1). La phase d'endurance n°1 n'ayant pas été enregistrée, nous ne connaissons pas la tension à t_0. Le taux T_{AME_1} est donc sous-estimé. Sachant que cet essai a été significativement plus dégradant que les autres, cette sous-estimation ne semble pas préjudiciable pour les comparaisons entre AME.

Les deux essais à 0,2 A.cm^{-2}, AME$_{0,2}$ et AME$_{0,2^*}$ (non représenté sur la figure 4.8), montrent respetivement un taux de dégradation lors des phases d'endurance de $\sim 25\,\mu V.h^{-1}$ et $\sim 29\,\mu V.h^{-1}$ respectivement. Comme nous l'avons abordé au chapitre 1 (section 1.4.3.1), dans la littérature les AME au PBI APP [11] montrent des taux de dégradation entre 5 et 10 µV.h^{-1} (à 0,2 A.cm^{-2} et 160 °C), ce qui est jusqu'à environ 6 fois plus faible que les taux obtenus dans nos travaux. De plus, un des premiers essais publiés avec du PBI APP a montré un taux de dégradation de 25 µV.h^{-1} à 0,4 A.cm^{-2} [Xia05] contre 40 µV.h^{-1} dans nos travaux. Il est donc fort probable que les phases de caractérisation effectuées soient sensiblement plus dégradantes que les phases d'endurance, ce qui serait cohérent avec la chute brutale de la tension régulièrement observée après les phases de caractérisation.

Nous remarquons sur la figure 4.8, que plus le courant est faible et moins l'AME semble voir sa tension se dégrader (tendance globale), sauf avec l'AME$_{0,1}$ pour qui les T_{AME_j} et $T^{j'=j}_{AME_j}$ ne présentent pas le même comportement ($T_{AME_{0,1}}$ supérieur au $T_{AME_{0,2}}$). La tendance observée avec le T_{AME_j} confirme notre hypothèse initiale sur la forme de la courbe en « V » du taux de dégradation, selon la densité de courant constante (en supposant qu'il existe une densité de courant optimale pour laquelle la dégradation serait minimisée). Il nous apparaît ainsi, grâce au taux mesuré en endurance (T_{AME_j}), que le courant de 0,2 A.cm^{-2} semble être le moins dégradant. Ceci est cohérent avec le fait que ce courant est considéré comme le courant nominal pour la PàCMEP-HT [Kim14b, p. 44-45 ; Hen10].

Nous signalons également que le point à 0,6 A.cm^{-2} semble particulier puisqu'il est moins dégradant que l'essai à 0,4 A.cm^{-2} si l'on estime la dégradation à partir des courbes de polarisation.

Le tableau 4.2 donne un classement par ordre croissant des AME les plus dégradés en se basant sur le taux calculé grâce aux phases d'endurance (T_{AME_j}) et grâce aux courbes de polarisation ($T^{j'=j}_{AME_j}$) à la densité de courant (j) correspondante à celle utilisée lors de l'essai d'endurance. De plus, un classement est effectué à l'aide du taux de dégradation moyen le long de la courbe de

11. Voir section 1.2.4.1 au chapitre 1 pour plus de détails concernant les méthodes de dopage de du PBI/H_3PO_4.

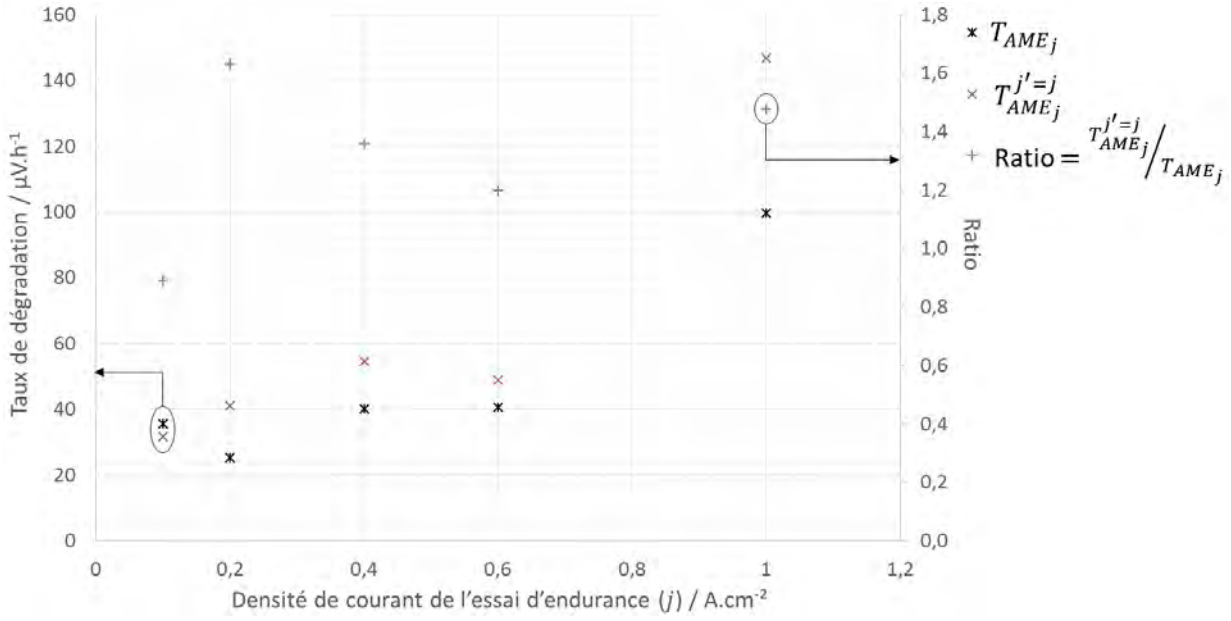


FIGURE 4.8 – Taux de dégradation (axe de gauche) calculé durant les périodes d'endurance (T_{AME_j} : ⁎) et durant les courbes de polarisation ($T_{AME_j}^{j'=j}$: ×) à la densité de courant (j) correspondante à celle utilisée lors de l'essai d'endurance. Le ratio entre ces deux taux est également représenté (axe de droite : +).

polarisation entre 0,2 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} incluses ($T_{AME_j}^{moy_{0,2..1,1}}$) :

$$T_{AME_j}^{moy_{0,2..1,1}} = 10^6 . \frac{1}{N_{j'}} . \sum_{j' \in [0,2..1,1]} \frac{U_{init}^{carac}(j') - U_{fin}^{carac}(j')}{t_{fin} - t_0} \tag{4.4}$$

Avec : $N_{j'}$ Nombre de densités de courant considérées entre 0,2 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} [adimensionnel]

Ce taux permet d'intégrer l'AME$_{0,2^*}$ qui n'a pas subi de caractérisation en dessous de 0,2 A.cm^{-2} (non représenté sur la figure 4.8) ainsi que l'AME$_0$ dont la dernière courbe de polarisation est limitée à 0,3 A.cm^{-2}.

TABLEAU 4.2 – Classement par ordre croissant de la dégradation des AME à l'aide du taux calculé grâce aux phases d'endurance (T_{AME_j}), du taux calculé grâce aux courbes de polarisation ($T_{AME_j}^{j'=j}$) à la densité de courant (j) et du taux moyenné le long de la courbe de polarisation entre 0,2 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} incluses ($T_{AME_j}^{moy_{0,2..1,1}}$).

Classement via T_{AME_j}	Classement via $T_{AME_j}^{j'=j}$	Classement via $T_{AME_j}^{moy_{0,2..1,1}}$
AME$_{0,2}$ (25,2 µV.h^{-1})	AME$_{0,1}$ (31,7 µV.h^{-1})	AME$_{0,6}$ (55,1 µV.h^{-1})
AME$_{0,2^*}$ (28,6 µV.h^{-1})	AME$_{0,2^*}$ (31,9 µV.h^{-1})	AME$_{0,2^*}$ (62,0 µV.h^{-1})
AME$_{0,1}$ (35,6 µV.h^{-1})	AME$_{0,2}$ (41,1 µV.h^{-1})	AME$_{0,1}$ (69,2 µV.h^{-1})
AME$_{0,4}$ (40,1 µV.h^{-1})	AME$_{0,6}$ (48,7 µV.h^{-1})	AME$_{0,4}$ (74,3 µV.h^{-1})
AME$_{0,6}$ (40,6 µV.h^{-1})	AME$_{0,4}$ (54,5 µV.h^{-1})	AME$_{0,2}$ (87,8 µV.h^{-1})
AME$_1$ (99,5 µV.h^{-1})	AME$_1$ (146,8 µV.h^{-1})	AME$_1$ (101,7 µV.h^{-1})

Les classements obtenus sont significativement différents selon la méthode de calcul du taux de dégradation. Par exemple, l'AME$_{0,6}$ apparaît comme le deuxième AME le plus dégradé avec le taux en endurance (T_{AME_j}), alors qu'il est le moins dégradé selon le taux moyen durant les courbes de polarisation ($T_{AME_j}^{moy_{0,2..1,1}}$). En revanche, l'AME$_1$ est le plus dégradé quel que soit la méthode

de calcul du taux de dégradation (sans considérer l'essai à 0 A.cm^{-2}). Avec le taux durant les courbes de polarisation, l'AME$_{0,2^*}$ semble moins dégradé que l'AME$_{0,2}$, ce qui est cohérent avec le fait que la tension ait été maintenue en dessous de 0,7 V durant les phases de caractérisation. En revanche, au regard du taux en endurance (T_{AME_j}), l'AME$_{0,2^*}$ apparaît davantage dégradé que l'AME$_{0,2}$ alors que ses performances en fin d'essai montrent qu'il s'est moins dégradé.

Notons également qu'avec le taux moyen, nous retrouvons le classement intuitif obtenu à la section précédente (4.3.1.1) en raisonnant sur la tension des courbes de polarisation relative par rapport à la première courbe de polarisation.

Nous observons donc que les conclusions peuvent être différentes selon comment le taux de dégradation est calculé. De plus, le taux de dégradation calculé à partir des courbes de polarisation ($T^{j'=j}_{AME_j}$) semble généralement plus grand que celui calculé durant les phases d'endurance (T_{AME_j}) sauf pour l'AME$_{0,1}$ (soit 1,4 fois plus grand en moyenne sans considérer l'AME$_0$ et l'AME$_{0,2^*}$). Le taux de dégradation mesuré durant les courbes de polarisation semble donc surestimer la dégradation de la tension.

Concentrons nous maintenant sur la figure 4.9 montrant le taux de dégradation mesuré durant les courbes de polarisation mais à des densités de courant j' différentes de la densité de courant utilisée en endurance (j). Nous rappelons que la densité de courant maximale explorée durant la dernière courbe de polarisation (n°2) concernant l'essai à vide (AME$_0$) était seulement de 0,3 A.cm^{-2} contre 1,1 A.cm^{-2} habituellement, car les performances étaient trop faibles pour pouvoir fonctionner à une densité de courant plus élevée (effondrement de la tension). Les taux de dégradation concernant l'AME$_0$ à une densité de courant j' (durant une courbe de polarisation) supérieure à 0,3 A.cm^{-2} ne sont donc pas présents sur la figure 4.9. Nous remarquons que la tendance de variation du taux en fonction du courant d'endurance est différente de celle observée sur la figure 4.8 : une courbe en « W » semble se dessiner. L'essai à 0,6 A.cm^{-2} donne lieu à la plus faible dégradation de la tension entre 0,1 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} incluses. Afin d'analyser ce que cela implique, nous allons comparer uniquement l'essai à 0,2 A.cm^{-2} avec l'essai à 0,6 A.cm^{-2}. Le taux de dégradation observé durant les périodes d'endurance est plus élevé pour l'AME$_{0,6}$ ($T_{AME_{0,6}}$) que pour l'AME$_{0,2}$ ($T_{AME_{0,2}}$). Donc, par rapport à la tension initiale, la chute de tension a été plus élevée pour l'AME$_{0,6}$ à la densité de courant utilisée lors de l'endurance. Or, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.9, le taux de dégradation est le plus faible avec l'AME$_{0,6}$ lors des courbes de polarisation entre 0,1 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} incluses. Donc, si nous faisons l'hypothèse que les deux AME ont des performances similaires en début de vie, après environ 500 h à 0,6 A.cm^{-2}, l'AME$_{0,6}$ montrera de meilleures performances que l'AME$_{0,2}$ après environ 500 h à 0,2 A.cm^{-2}. C'est ce que nous observons sur les courbes de polarisation car l'AME$_{0,6}$ montrait des performances inférieures à l'AME$_{0,2}$ en début de vie (voir figure D.1 en annexe D.1) alors qu'à la fin des essais c'est le contraire (voir figure D.2 en annexe D.1). Nous pouvons donc en conclure que l'essai à 0,6 A.cm^{-2} a été le moins dégradant.

Notons également que nous retrouvons le classement effectué précédemment à l'aide du taux de dégradation moyen le long de la courbe de polarisation entre 0,2 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} incluses ($T^{moy_{0,2..1,1}}_{AME_j}$).

L'essai à 0,6 A.cm^{-2} *semble donc avoir été l'essai le moins dégradant alors que ce n'est pas cohérent avec le taux de dégradation observé durant les phases d'endurance. Ce taux ne semble donc pas être un indicateur utilisable afin de comparer des essais d'endurance à des densités de courant différentes puisque il n'est pas calculé à la même densité de courant pour chaque AME. Même à deux densités de courant d'endurance identiques, si les caractérisations diffèrent, ce taux ne semble pas non plus approprié (comme nous l'avons observé avec les* $AME_{0,2}$ *et* AME$_{0,2^*}$*). Cet indicateur ne semble donc pas représentatif de l'état de santé de l'AME sauf s'il est comparé à un taux de dégradation calculé pour deux essais identiques (densité de courant d'endurance et*

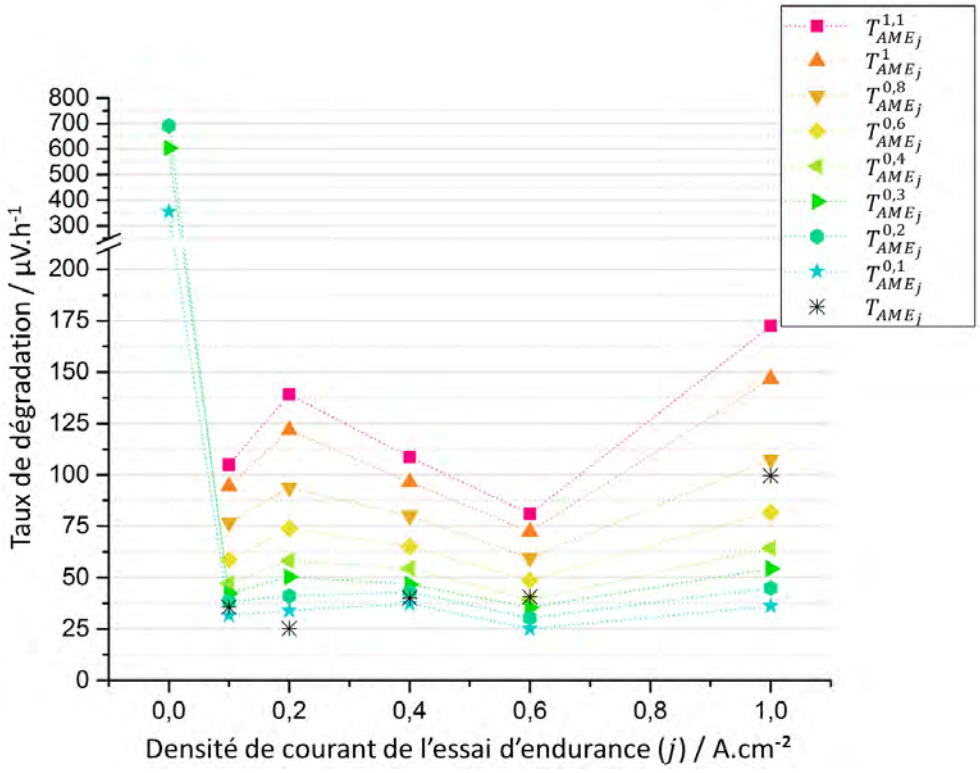


FIGURE 4.9 – Taux de dégradation (axe de gauche) calculé durant les périodes d'endurance (T_{AME_j} : $\ast$) et durant les courbes de polarisation ($T^{j'}_{AME_j}$) à différentes densités de courant (j') comprises entre 0,1 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2} incluses.

caractérisations).

4.3.2 Dégradations des composants

La dégradation de la tension observée au cours du temps est le résultat d'une dégradation physique des AME. Dans cette section nous allons chercher à déterminer quels sont les principaux phénomènes de dégradation mis en jeu. Pour ce faire nous utiliserons uniquement des mesures électriques aux bornes de la MC.

L'état de santé de la PàC au cours du temps sera suivi en utilisant les résultats issus des phases de caractérisation régulières. Ces caractérisations nous permettent d'estimer 5 grandeurs, présentées ci-dessous, qui seront utilisées comme indicateurs de l'état de santé de la PàC. Nous invitons le lecteur à se reporter à la section 1.4 du chapitre 1 pour plus de détails concernant les liens entre ces indicateurs et les phénomènes de dégradation.

1. Performances de la PàC (tensions), mesurées durant les courbes de polarisation ;
2. Tension à vide (TàV), mesurée durant les courbes de polarisation (utilisée comme indicateur de la perméabilité de l'électrolyte à l'H_2 en PàCMEP [Moç09]) ;
3. Résistance haute fréquence [12] (R_{HF}), estimée par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) durant les courbes de polarisation (utilisée comme indicateur de l'état de santé de l'électrolyte [13] [Sch09], de l'interface électrode/membrane [Sch09] et de la Couche Active (CA) en PàCMEP-HT [Sch08a ; Sch09 ; Qi06]) ;
4. Surface Électro-Active de catalyseur (SEA), estimée par voltammétrie cyclique (utilisée

12. Voir section 2.3.3 traitant des observations faites sur cette résistance pour plus de détails.
13. Voir section 1.4.2.4 pour des infromations concernant les dégradations l'életrolyte.

comme indicateur de l'état du catalyseur et de la corrosion du carbone des électrodes [14] [Sch09 ; Qi06 ; Gal13]) ;

5. Courant de perméation [15] d'H_2, estimée par voltammétrie cyclique (utilisé comme indicateur de l'état de santé de l'électrolyte [Mod09 ; Sch09]).

4.3.2.1 Évolutions des performances de la PàC

Comme l'a montré le calcul du taux de dégradation, les performances des PàC ont diminuées à la suite des essais d'endurance. Nous allons illustrer cette dégradation sur les courbes de polarisation de deux essais : le deuxième le plus dégradant (AME_1) *et le moins dégradant* ($AME_{0,6}$).

La figure 4.10 montre les premières et dernières courbes de polarisation concernant l'AME_1 et $AME_{0,6}$. L'AME_1 accuse ainsi une perte de performances de près de 27 % à 1,1 A.cm^{-2} et l'$AME_{0,6}$ une perte de près de 12 % sachant que c'est l'$AME_{0,6}$ qui montre le moins de dégradation. Nous notons également que la dégradation est majoritaire à fort courant car l'écart relatif [16] est inférieur à 5 % en dessous de 0,3 A.cm^{-2} pour l'AME_1 et en dessous de 0,6 A.cm^{-2} pour l'$AME_{0,6}$.

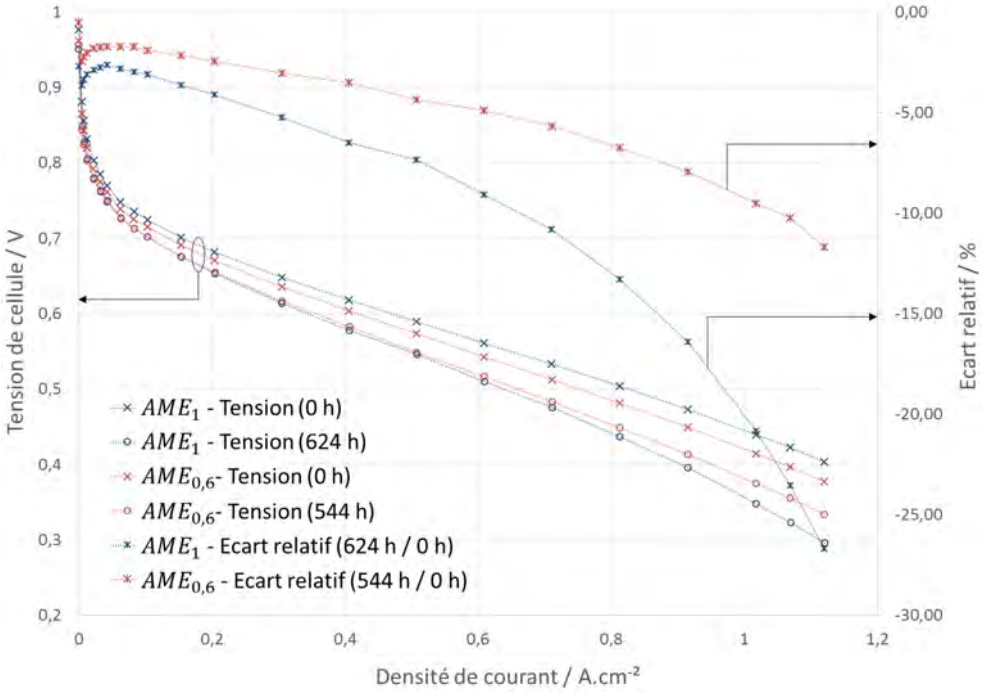


FIGURE 4.10 – Premières (×) et dernières (○) courbes de polarisation obtenues par paliers de courant et écarts relatifs associés (axe de droite : ⋇) de l'AME_1 (bleu) et de l'$AME_{0,6}$ (rouge). Dernière courbe de polarisation de l'AME_1 (n°6) obtenue à 624 h et dernière courbe de polarisation de l'$AME_{0,6}$ (n°8) obtenue à 544 h. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

La perte de performance est donc significative à fort courant après l'essai d'endurance même avec l'essai le moins dégradant (0,6 A.cm^{-2}).

14. Voir section 1.4.2.3 pour des détails concernant le lien entre la corrosion du carbone et la surface électro-active.
15. Courant de *cross-over* en anglais : passage de gaz entre deux compartiments de la cellule (anodique ou cathodique) à travers l'électrolyte. Il est appellé « courant » car, dans le cas des gaz actifs, un débit de gaz peut être considéré comme l'image d'un courant grâce à la relation liant le courant d'une PàC au débit de gaz (cf. (1.5) page 32 dans le cas de l'H_2) [Lar03].
16. Voir section 3.2.3.3 pour le détail du calcul de l'écart relatif.

4.3.2.2 Évolution de la tension à vide

L'évolution de la TàV est observée à partir des TàV mesurées durant les courbes de polarisation. La figure 4.11.a donne un aperçu de l'évolution de la TàV au cours du temps pour tous les essais d'endurance, hormis celui concernant l'$AME_{0,2*}$ pour lequel les courbes de polarisation ne comportent pas la TàV (densités de courant inférieures à 0,2 $A.cm^{-2}$ non explorées). La figure 4.11.b montre la TàV relative par rapport à la TàV mesurée durant la courbe de polarisation n°1. La TàV s'est le plus dégradée lors des essais à 1 $A.cm^{-2}$ et 0,4 $A.cm^{-2}$. La TàV des essais à 0,2 $A.cm^{-2}$ et 0,6 $A.cm^{-2}$ semble relativement stable. Enfin, l'$AME_{0,1}$ et l'AME_0 montre un comportement particulier qu'il est difficile d'interpréter puisque leur TàV a augmenté durant l'essai. Notons également que, hormis avec l'AME_0, la variation de la TàV est inférieure à 3 %. Le comportement unique de l'AME_0 pourrait s'expliquer par le fait que l'AME n'est pas originaire du même lot de fabrication, que la durée d'endurance est moins longue (donc difficile à comparer) et que l'AME a subi un essai à vide connu pour être particulièrement dégradant en PàCMEP [Qi06], ce qui pourrait engendrer des singularités.

Nous observons également que l'essai à 1 $A.cm^{-2}$ apparaît comme le plus dégradant au regard de la TàV ce qui est cohérent avec le taux de dégradation observé. Cependant, sa TàV a varié de manière similaire à celle de l'$AME_{0,4}$ alors que ce dernier AME s'est moins dégradé que l'AME_1 (au regard des courbes de polarisation). L'$AME_{0,4}$ s'est même moins dégradé que l'$AME_{0,2}$ (au regard du taux $T_{AME_j}^{moy_{0,2..1,1}}$) qui montre pourtant un TàV plus stable.

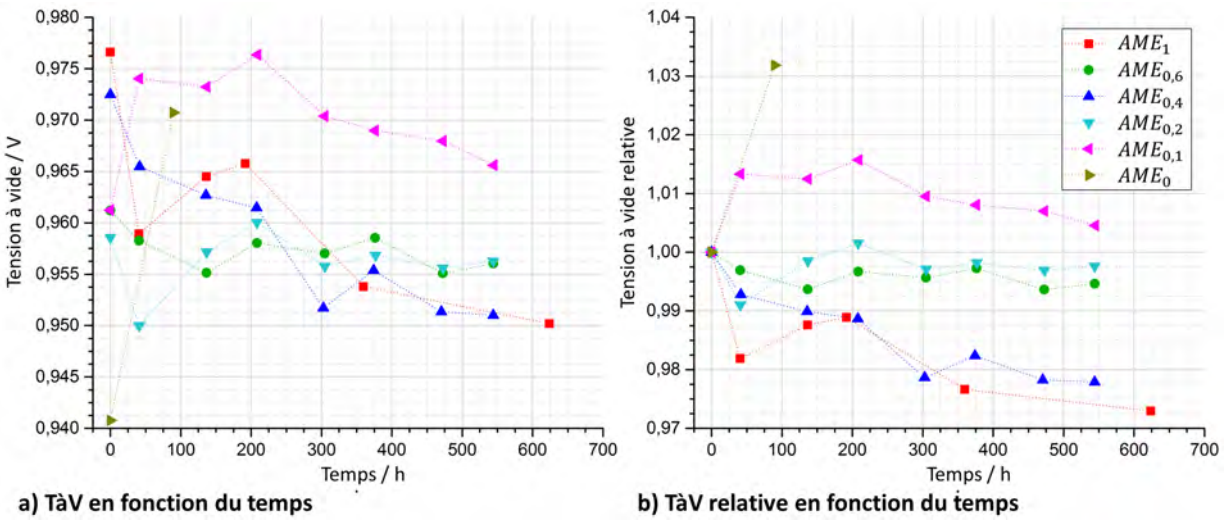


FIGURE 4.11 – Tension à vide (TàV) mesurée durant les courbes de polarisation (**a**) et tension à vide relative par rapport à la TàV mesurée durant la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P_{atm}^*.

Étant donné les faibles variations de la TàV observées (inférieures à 3 %), il est possible que la dégradation de l'électrolyte (augmentation du courant de perméation d'H_2*) ne soit pas à l'origine des dégradations de performances observées (en supposant que la TàV est bien représentative de la perméabilité de l'électrolyte face à l'*H_2*). Cependant, au vu des observations faites, la TàV semble être un indicateur peu représentatif de la dégradation des performances observée dans le cas d'un essai à pression atmosphérique en gaz circulant (l'impact du courant de perméation d'*H_2 *étant ainsi minimisé).*

4.3.2.3 Évolution de la résistance haute fréquence

La figure 4.12.a montre l'évolution de la R_{HF} moyenne au cours du temps pour tous les essais d'endurance. La R_{HF} moyenne étant la moyenne des R_{HF} estimées par SIE à chaque

palier de courant durant une courbe de polarisation. Nous remarquons une grande dispersion de la valeur de la R_{HF} moyenne selon l'AME. En effet, aucun AME ne semble montrer une R_{HF} similaire. Cependant, nous notons que la R_{HF} moyenne de l'AME_0 est sensiblement différente. Une explication possible serait qu'il y a eu un problème avec le lot de fabrication de cet AME.

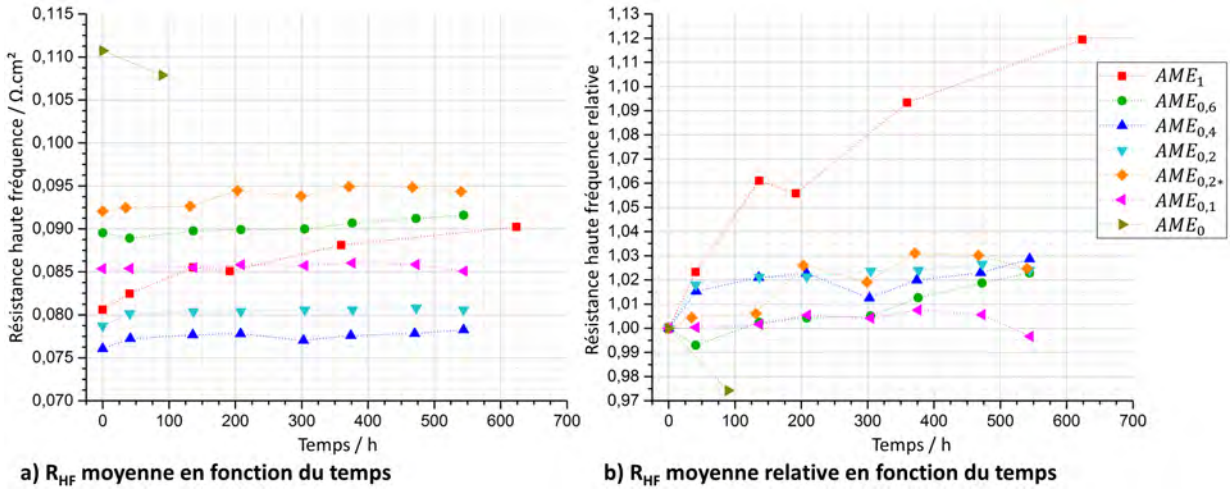


FIGURE 4.12 – Résistance haute fréquence (R_{HF}) moyenne (**a**) et résistance haute fréquence moyenne relative par rapport à la R_{HF} moyenne obtenue grâce à la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. La résistance haute fréquence moyenne étant la moyenne des R_{HF} estimées par SIE à chaque palier de courant durant les courbes de polarisation. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

La figure 4.12.b montre la R_{HF} moyenne relative par rapport à la R_{HF} moyenne obtenue grâce à la courbe de polarisation n°1. Nous remarquons que la variation de la R_{HF} moyenne est inférieure à environ 3 % pour les essais entre 0 $A.cm^{-2}$ et 0,6 $A.cm^{-2}$ incluses. Notons cependant que l'$AME_{0,1}$ et l'AME_0 montrent encore une fois un comportement singulier (comme pour la TàV) car leur R_{HF} a diminué à la suite de l'essai. En revanche, l'augmentation de R_{HF} est de près de 12 % pour l'AME_1. Cette observation est cohérente avec la plus forte dégradation observée lors de cet essai.

La R_{HF} semble peu impactée lors des essais entre 0 $A.cm^{-2}$ et 0,6 $A.cm^{-2}$ incluses ce qui sous-entend que l'électrolyte n'a pas été dégradé lors des essais. En revanche, la R_{HF} de l'essai à 1 $A.cm^{-2}$ a fortement augmenté en comparaison. L'AME_1 a donc peut-être perdu davantage d'acide phosphorique ou la membrane en PBI a peut-être été dégradée.

4.3.2.4 Évolution des voltammogrammes, de la surface électro-active et du courant de perméation d'H_2

Avant de suivre l'évolution des voltammogrammes, intéressons nous aux voltammogrammes initiaux. La figure 4.13 montre les voltammogrammes issus de la première phase de caractérisation pour tous les AME. Nous observons que les voltammogrammes sont relativement proches malgré des performances différentes des AME en début de vie. Les différences les plus notables concernent la zone[17] liée à l'oxydation du Pt (au-delà de 0,5 V), le pic de désorption des ions dihydrogénophosphate et le pic de désorption des protons H^+. La capacité de double couche et le courant de perméation d'H_2 semble similaire quel que soit l'AME. Ce résultat est intéressant sachant que l'AME_0 n'est pas issu du même lot de fabrication.

Concernant l'évolution des voltammogrammes, nous avons remarqué qu'ils ont peu varié au cours du temps lors des essais entre 0,1 $A.cm^{-2}$ et 0,6 $A.cm^{-2}$ incluses, en comparaison

17. Voir section 2.3.6 pour une description des phénomènes visibles sur les voltammogrammes.

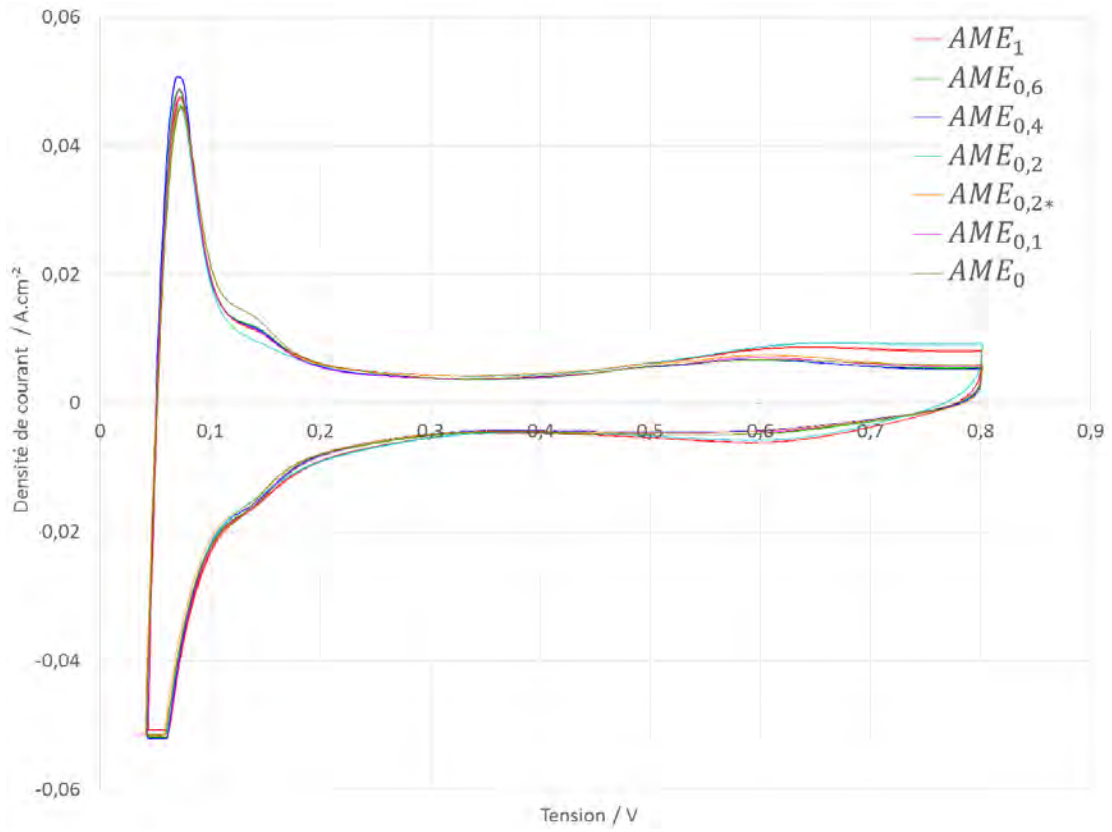


FIGURE 4.13 – Voltammogrammes obtenus lors de la première voltammétrie cyclique pour chaque AME. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

avec la variation observée lors des essais à 1 A.cm^{-2} et 0 A.cm^{-2}. Ceci est illustré sur la figure 4.14 qui montre les premiers et derniers voltammogrammes obtenus concernant les essais à 0 A.cm^{-2}, 0,1 A.cm^{-2}, 0,6 A.cm^{-2} et 1 A.cm^{-2} (les voltammogrammes concernant les autres essais sont présents sur la figure D.4 en annexe D.1). Nous observons peu de variation entre le premier et le dernier voltammogamme des essais à 0,1 A.cm^{-2} et 0,6 A.cm^{-2} contrairement aux essais à 1,1 A.cm^{-2} et 0 A.cm^{-2}. Au regard du pic de désorption des protons H^+, c'est l'essai à 1 A.cm^{-2} qui semble avoir été le plus impactant. Notons que le dernier voltamogramme de l'essai à 1 A.cm^{-2} a été obtenu après environ 624 h de fonctionnement contre environ 544 h pour les autres AME. Néanmoins, cela ne contredit pas le fait que l'essai à 1 A.cm^{-2} a été le plus dégradant au regard de la SEA, car après 360 h environ, il y avait déjà une dégradation visible du voltammogramme comme nous pouvons le voir sur la figure 4.14 (la figure D.5 en annexe D.1 permet de mieux visualiser l'évolution des voltammogrammes de l'AME_1). Nous soulignons que la capacité de double couche ne semble pas avoir été impactée, et ce, quel que soit l'AME testé (étant donné que l'écart entre les plateaux hauts et bas ne semble pas varier significativement [18]).

Grâce aux voltammogrammes obtenus durant les phases de caractérisation successives, nous avons estimé le courant de perméation d'H_2 (moyenne des plateaux haut et bas [19]). La figure 4.15 montre les résultats obtenus. Les courants de perméation d'H_2 mesurés sont négatifs et inférieurs à 1 mA.cm^{-2} en valeur absolue. Nous supposons donc que le courant de perméation d'H_2 est trop faible pour être mesuré. Nous pourrions également supposer que la voltammétrie cyclique ne permet pas de mesurer le courant de perméation d'H_2 en PàCMEP-HT mais il nous a déjà été possible de mesurer un courant de perméation d'H_2 avec ce modèle d'AME (comme

18. Voir section 2.3.6 pour plus de détails concernant l'exploitation des voltammogrammes.
19. Voir section 2.3.6 pour une description de la méthode de calcul du courant de perméation d'H_2.

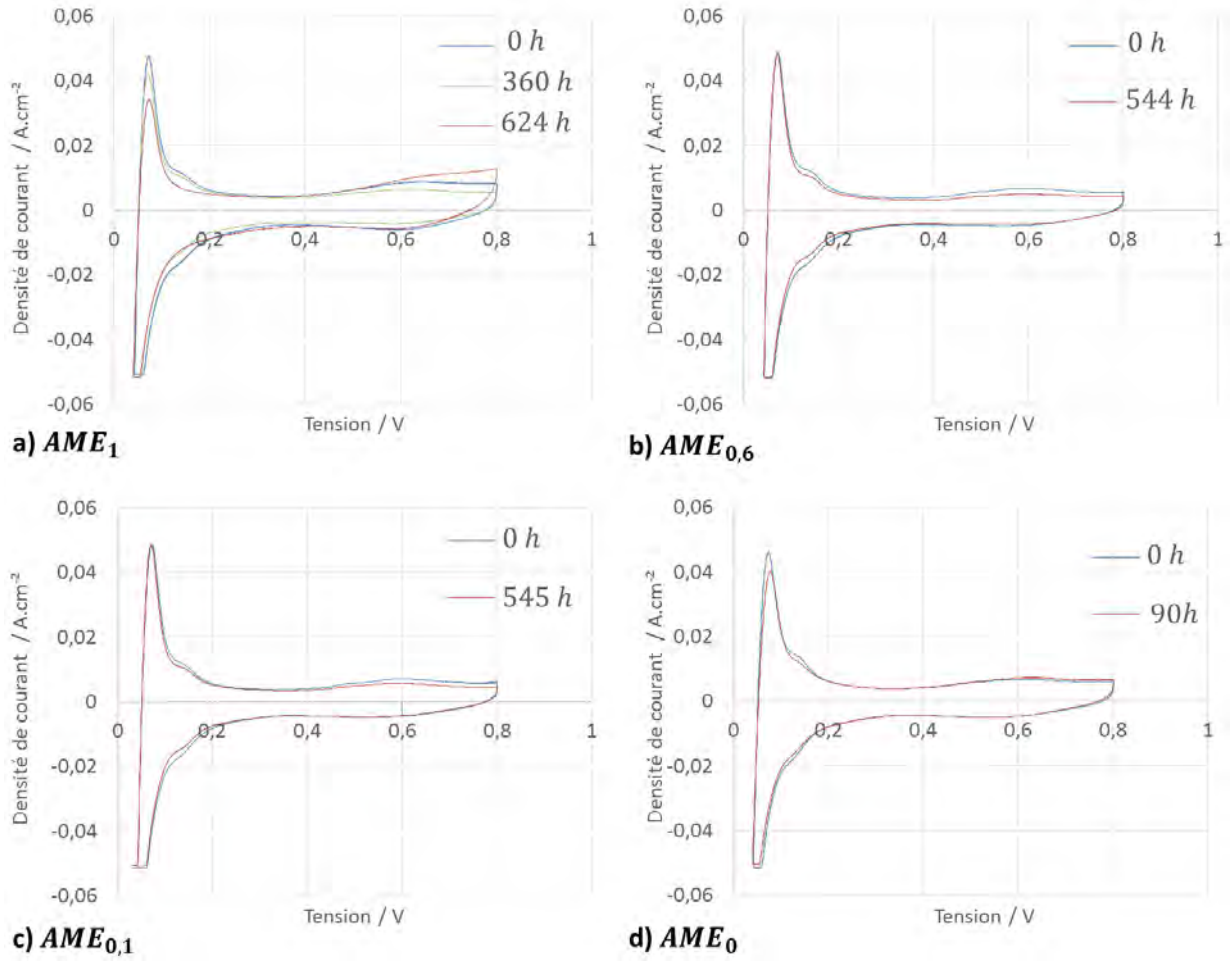


FIGURE 4.14 – Voltammogrammes obtenus lors de la première et dernière voltammétrie cyclique concernant les essais à $1\,A.cm^{-2}$ (**a** : voltammogramme à 360 h également présent en vert), $0{,}6\,A.cm^{-2}$ (**b**), $0{,}1\,A.cm^{-2}$ (**c**) et $0\,A.cm^{-2}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : $0{,}021/0{,}077\,NL.min^{-1}$ - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : $40\,mV.s^{-1}$ - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

nous le verrons dans la section 4.4 concernant l'EMC). Le courant de perméation mesuré ici ne semble donc pas exploitable.

La SEA a été estimée en calculant l'aire [20] du pic de désorption des protons H^+ qui correspond à la charge électrique engendrée par la sorption de l'hydrogène (Q) en coulomb par centimètre carré géométrique de la cellule ($C.cm^{-2}$) [Gén16, p. 25] :

$$SEA = \frac{Q}{\mu} \tag{4.5}$$

Avec :

SEA	Surface électro-active de platine [$cm^2_{Pt}.cm^{-2}$]
Q	Charge électrique engendrée par la sorption de l'hydrogène [$C.cm^{-2}$]
μ	Charge spécifique de sorption de l'hydrogène pour du platine polycristallin exprimée en coulomb par centimètre carré de platine [$C.cm^{-2}_{Pt}$] ($\mu = 210\,\mu C.cm^{-2}_{Pt}$ [Ros79 ; Lee12 ; Cha13b ; Gén16])

Rigoureusement, ce calcul n'est valable que pour un catalyseur en Pt pur, ce qui n'est pas notre cas. Nous obtiendrons donc une approximation de la SEA afin de suivre l'évolution de l'aire du pic de désorption des protons H^+.

20. Voir zone numéro ② sur la figure 2.26 à la section 2.3.6.

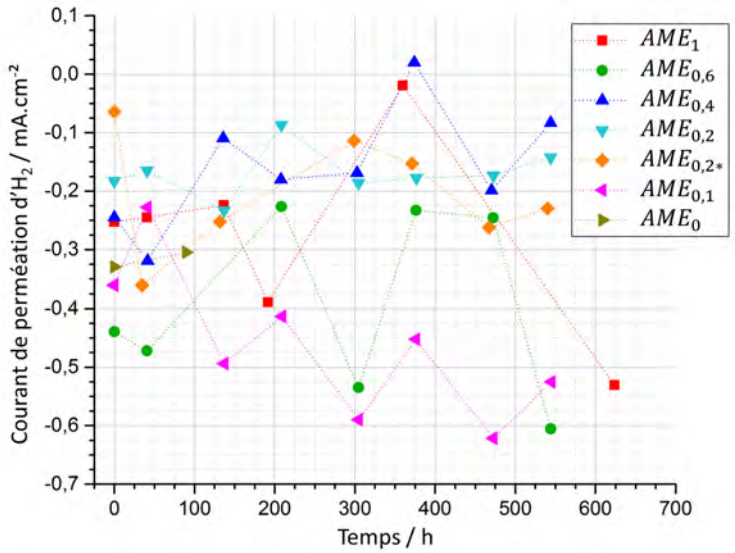


FIGURE 4.15 – Courant de perméation d'H_2 (estimé par voltammétrie cyclique) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

La figure 4.16.a montre l'évolution de la SEA au cours du temps pour tous les essais d'endurance. La SEA est comprise entre 150 est 275 $cm^2_{Pt}.cm^{-2}$, ce qui est du même ordre de grandeur que des SEA obtenues en PàCMEP-BT (entre environ 500 et 650 $cm^2_{Pt}.cm^{-2}$ en début de vie pour les AME d'un EMC de 50 cellules de la société Areva Stockage d'Énergie, charge en Pt inconnue [Gén16]) et en PàCMEP-HT (145 $cm^2_{Pt}.cm^{-2}$ en début de vie pour AME au PBI APP et une charge en Pt cathodique de 0,7 mg.cm^{-2} [Gal13, Tab. 2 p. 6477]).

De plus, nous observons encore une fois un comportement similaire avec les essais entre 0,1 A.cm^{-2} et 0,6 A.cm^{-2} incluses contrairement aux essais 0 A.cm^{-2} et 1 A.cm^{-2}. La figure 4.16.b montre l'évolution de la SEA relative par rapport à la SEA obtenue grâce à la voltammétrie cyclique n°1 ce qui nous permet de confirmer les observations faites sur les voltamogrammes : la SEA semble peu évoluer avec les essais entre 0,1 A.cm^{-2} et 0,6 A.cm^{-2} incluses (variations inférieures à 1 % en fin d'essai) contrairement à l'évolution observée lors des essais à 0 A.cm^{-2} et 1 A.cm^{-2}.

Notons également que la SEA semble cohérente avec les observations faites sur les spectres d'impédance obtenus par SIE (voir section 4.3.1.1), à ceci près que l'essai à 1 A.cm^{-2} n'a pas montré autant de variations des pertes d'activation comparé à celui à 0 A.cm^{-2} alors que la SEA a davantage varié. La SEA semble donc assez représentative de la surface accessible de catalyseur en PàCMEP-HT malgré la distorsion du pic de désorption [21] des protons H^+ due à la présence des ions dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) [Gal13, p. 6477].

Les variations de la TàV, de la R_{HF} et de la SEA sont faibles avec les essais entre 0,1 A.cm^{-2} *et* 0,6 A.cm^{-2} *incluses en comparaison avec les essais à* 0 A.cm^{-2} *et* 1 A.cm^{-2}. *Selon ces trois indicateurs, les électrolytes et les catalyseurs des AME ayant vieillis entre* 0,1 A.cm^{-2} *et* 0,6 A.cm^{-2} *incluses ne semblent pas avoir été dégradés. Or, les courbes de polarisation montrent une dégradation significative des performances pour tous les AME testés. Il doit donc y avoir des phénomènes de dégradation (non visibles via le suivi de la TàV, de la R_{HF} et de la SEA) à l'origine de cette perte de performance. Ce point sera abordé dans la section suivante.*

4.3.2.5 Éléments d'explications des dégradations observées

Les fortes pertes de performances observées lors des essais d'endurance entre 0,1 A.cm^{-2} et 0,6 A.cm^{-2} incluses pourraient être dues à la corrosion du support en carbone des électrodes.

21. Voir section 2.3.6 pour une description des phénomènes visibles sur les voltammogrammes.

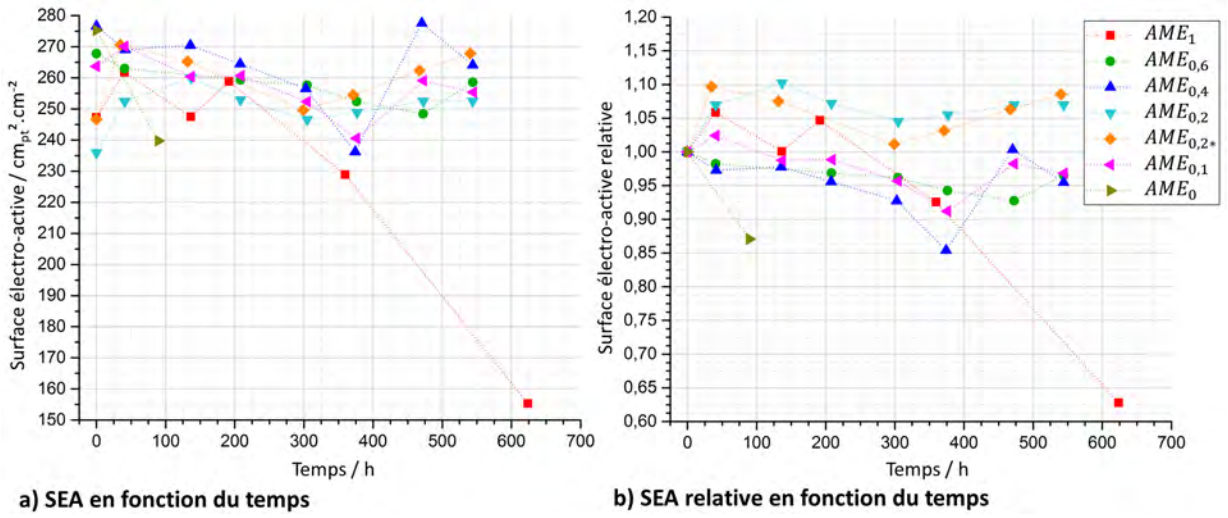


FIGURE 4.16 – Surface électro-active de catalyseur (SEA) estimée par voltammétrie cyclique (**a**) et SEA relative par rapport à la SEA obtenue grâce à la voltammétrie cyclique n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

En effet, comme nous l'avons abordé au chapitre 1 (section 1.4.2.2) il est documenté dans la littérature PàCMEP-HT que la corrosion du carbone provoque une perte d'hydrophobicité de la CA (principalement à la cathode), ce qui augmente les pertes par diffusion et les risques d'engorgement [Sch08a ; Sch09] car les électrodes se remplissent d'acide phosphorique (qui est dissous dans l'eau) [Qi06, p. 1126].

La corrosion du carbone étant significative au-delà de 0,8 V [Men08, p. 409], il est probable qu'elle ait majoritairement eu lieu lors des phases de caractérisation durant lesquelles les basses densités de courant (*i.e.* hauts potentiels) sont explorées.

Cette hypothèse est cohérente avec les éléments suivants :

- taux de dégradation significativement plus élevés que dans la littérature ;
- chute de tension brutale régulièrement observée après les phases de caractérisation ;
- essai avec la tension maintenue en dessous de 0,7 V ($AME_{0,2*}$) 30 % moins dégradant (à 1,1 A.cm^{-2} durant les courbes de polarisation) que l'essai à $AME_{0,2}$;
- dans la littérature, la dégradation prépondérante lors des essais d'endurance dynamiques (avec démarrage/arrêt) est la corrosion du carbone à cause des tensions atteintes lors des démarrages et arrêt de la PàC [22] [Sch09, p. 215].

Néanmoins, la corrosion du carbone peut engendrer une perte de SEA due à la perte de support en carbone [Sch09 ; Qi06 ; Gal13]. Ceci n'a pas été observé puisque la SEA semble stable [23]. Il est donc possible que la corrosion n'ait pas été suffisante pour engendrer une perte de SEA notable [24]. En revanche, lors de l'essai à vide (AME_0) la SEA a sensiblement diminué. Ceci est cohérent avec le fait que lors d'une exposition prolongée à la TàV, l'agglomération du Pt due à la corrosion du carbone est considérée comme responsable de la majeure partie de la chute de performance [Qi06 ; Yu08]. Lors de cet essais, une perte de près de 13 % de SEA

22. Voir section 1.4.3.2.1 pour plus de détails concernant les essais dynamiques de la littérature PàCMEP-HT.

23. Étant donné la méthode de mesure de la SEA présenté ici, elle est considéré estimative et une variation de ±10 % n'est pas jugée significative

24. Nous observons tout de même des variations des pertes d'activation sur les spectres d'impédance avec l'$AME_{0,2}$ et l'$AME_{0,1}$ (voir figure 4.4), ce qui est cohérent avec le fait que la tension moyenne lors de la campagne est plus élevée avec ces deux essais mais cela reste difficile à interpréter puisque encore une fois, l'arc haute fréquence ne dépend pas de j_0 (peut-être qu'une modification de la composition de l'alliage catalytique a eu lieux)

a été observée en seulement 90 h, contre 38 % lors d'un essai de 244,5 h à 180 °C [Qi06]. La dégradation a donc été 2,9 fois plus faible pour un essai 2,7 fois moins long, ce qui semble cohérent.

L'essai à 1 A.cm^{-2} semble, quant à lui, avoir engendré d'autres phénomènes de dégradation significatifs en plus de la corrosion du carbone probable. En effet, une perte de SEA notable ($\sim$ 40 %) a été observée en comparaison avec les autres essais et une augmentation des pertes d'activation est visible sur les spectres d'impédance[25]. Notons néanmoins, qu'avant 400 h, la SEA de l'AME$_1$ semble relativement similaire à la SEA des autres AME. Il est donc possible que la dernière mesure à environ 600 h soit aberrante. En supposant qu'il y a bien une différence significative de la SEA par rapport aux autres AME, les caractérisations étant identiques, c'est probablement le fonctionnement en endurance qui a engendré ces dégradations. Notons également, que la production d'eau étant plus importante lors de cet essai, il est possible qu'il y ait eu davantage d'eau dans l'électrolyte et la CA, ce qui pourrait avoir augmenté la corrosion du carbone[26]. Ceci est cohérent avec le fait que la R_{HF} a augmenté au cours de l'essai, puisque la présence d'eau supplémentaire a pu engendrer de plus grandes pertes d'acide phosphorique. La plus forte production d'eau et la densité de courant plus élevée utilisée ont pu également accroître les inhomogénéités de répartition du courant. Ceci peut avoir pour effet de créer des zones plus chaudes et donc plus dégradantes pour le catalyseur (diffusion et dissolution favorisées) et pour la membrane PBI (production de radicaux libres augmentée par unité de surface grâce à l'activation thermique des réactions chimiques). Cependant, la perméation de la membrane PBI ne semble pas avoir été augmentée puisque le courant de perméation d'H_2 apparaît comme inexistant. Notons également que la corrosion du carbone induit un amincissement de la CA et donc une augmentation de la résistance de contact électronique entre la CA et l'électrolyte [Sch09, p. 215]. L'augmentation de la R_{HF} semblerait donc davantage liée à une perte d'acide phosphorique où à un amincissement de la CA qu'à une dégradation chimique de l'électrolyte.

L'hypothèse de la corrosion du carbone comme dégradation majeure, dans le cas des essais entre 0 A.cm^{-2} *et* 0,6 A.cm^{-2} *incluses, semble cohérente avec de nombreuses observations. Néanmoins, nous atteignons les limites de ce qu'il est possible de conclure uniquement avec des mesures électriques. En effet, la validation de l'hypothèse de la corrosion du carbone nécessiterait des mesures supplémentaires comme par exemple une mesure du dioxyde de carbone en sortie de PàC côté cathode. Une analyse post-mortem des AME au microscope électronique à balayage permettrait également d'en apprendre davantage sur l'état du catalyseur, de l'électrolyte et du support en carbone des électrodes.*

4.3.3 Modélisation des dégradations

Cette section se concentrera sur le suivi de l'état de santé de la PàC via une modélisation quasi-statique.

4.3.3.1 Modélisation quasi-statique des courbes de polarisation

4.3.3.1.1 Rappel du modèle utilisé

Afin de modéliser les courbes de polarisation obtenues lors des phases de caractérisation successives, nous allons utiliser le modèle quasi-statique, dit « initial », présenté à la section 3.2.2 du chapitre 3 et rappelé par l'équation (4.6).

25. voir figure 4.4 pour l'AME$_1$ et figure D.3 en annexe D.1 pour l'AME$_{0,2}$.
26. L'eau entre en jeu en tant que réactif dans la réaction de corrosion du carbone, voir section 1.4.2.2 pour plus de détails.

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF}.j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{4.6a}$$

$$\text{avec } E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(p_{H_2}({p_{O_2}}^{1/2})\right) \tag{4.6b}$$

Les paramètres colorés en rouge dans l'équation (4.6) sont des paramètres à déterminer par identification paramétrique : j_0, β et j_{lim}.

Le paramètre α sera fixé à 0,5 afin de permettre de meilleures comparaisons entre les AME. Nous avons vu au chapitre 3 qu'un α fixé à 0,5 n'entraîne pas une perte de précision significative [27] avec les AME Advent^{PBI}. Notons également que nous utilisons ici le même algorithme d'identification que celui présenté à la section 3.2.3.

De plus, au chapitre 3 nous avons développé une méthode d'identification multicourbe de polarisation à l'aide de courbes de polarisation obtenues dans différentes conditions opératoires (voir section 3.2.3.2). Ici, nous allons utiliser des courbes de polarisation à des instants différents de l'essai d'endurance. Pour ce faire, un seul jeu de paramètres par AME sera utilisé et les paramètres α et β seront communs à toutes les courbes de polarisation alors que les paramètres j_0 et j_{lim} seront différents d'une courbe de polarisation à l'autre. Ainsi, l'impact du vieillissement des AME sera porté uniquement par les paramètres j_0 et j_{lim}.

En effet, même si la SEA a diminué lors des essais, le coefficient de transfert de charge électronique α n'est pas censé en être affecté puisqu'il est indépendant de la quantité de Pt accessible. Notons néanmoins que le catalyseur est un alliage de Pt, donc sa compostion peut varier au cours du temps ce qui pourrait impacter la valeur de α. De la même façon, le paramètre β pourrait être impacté par une modification de la porosité des électrodes [Lab16, p. 90]. Cependant, les paramètres β et j_{lim} sont fortement corrélés et plusieurs couples (β,j_{lim}) peuvent donner des pertes par diffusion similaires (un β faible pourra ainsi compenser une j_{lim} élevée) [Lab16 ; Phl19]. Ainsi, lors d'une identification de β et j_{lim} sur chaque courbe de polarisation, il sera difficile d'obtenir des paramètres j_{lim} et β cohérents. Il en sera de même avec le couple (α,j_0). La comparaison entre les AME sera donc d'autant plus difficile de par la grande disparité des paramètres ainsi obtenus. Nous avons donc fait le choix d'imputer l'évolution des performances (au cours du temps) aux paramètres j_{lim} et j_0 uniquement.

4.3.3.1.2 Suivi des paramètres j_0 et j_{lim}

Une première identification paramétrique a été effectuée en identifiant un j_0 et un j_{lim} par courbe de polarisation, soit entre 2 et 8 paramètres j_0 et j_{lim} selon les AME (le nombre de caractérisation par AME n'étant pas identique). À cela s'ajoute l'unique paramètre commun à toutes les courbes de polarisation : β. Soit un total de $2j_0 + 2j_{lim} + 1\beta = 5$ paramètres au minimum à identifier et $8j_0 + 8j_{lim} + 1\beta = 17$ paramètres au maximum. Nous utiliserons la notation « Id n°4.1 – $Mod^{init}_{AME_1}\big|_{\alpha=0,5}$ » pour désigner l'identification n°4.1 sur le Modèle Initial (Mod^{init}) concernant l'AME$_1$ (le numéro « 4 » correspond au numéro du présent chapitre afin de [28] différencier ces identifications de celles présentées dans le chapitre 3).

Les valeurs des différentes constantes du modèle sont données dans le tableau C.1 à l'annexe C.1.1 complémentaire au chapitre 3. La tension réversible est identique pour toutes les courbes de polarisation de tous les AME puisque la température et les pressions de gaz sont considérées constantes au cours du temps : $E_{rev} = 1{,}138\,\text{V}$.

27. Voir les identifications n°3.5 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}\big|_{\alpha=0,5}$ (section 3.2.3.3) et n°3.16 – $Mod^{fin}\big|_{\alpha=0,5}$ (section 3.3.3) au chapitre 3.

28. Le tableau D.1 en annexe D.1 récapitule les notations utilisées pour chacune des identifications présentées durant ce chapitre.

Les indicateurs de précision[29] et les paramètres obtenus lors des identifications n°4.1 à n°4.7 concernant respectivement les AME_1, $AME_{0,6}$, $AME_{0,4}$, $AME_{0,2}$, $AME_{0,2*}$, $AME_{0,1}$ et AME_0 sont présentés respectivement dans les tableaux D.2 à D.8 en annexe D.1. L'erreur est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le chapitre 3 sur 27 courbes de polarisation (Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$, voir section 3.2.3.3) : $Er_{moy,glob}$ de 0,39 % en moyenne (contre 0,72 % pour l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$) et $Er_{max,glob}$ de 1,72 % en moyenne (contre 2,55 % pour l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$). Or, il avait été observé au chapitre 3 qu'une telle précision obtenue semble acceptable afin d'assurer une cohérence suffisante des paramètres identifiés.

La figure 4.17 montre l'évolution de la densité de courant j_{lim} au cours du temps pour tous les essais d'endurance (a) ainsi que l'évolution de la densité de courant j_{lim} relative (b) par rapport à la j_{lim} identifiée à l'aide de la courbe de polarisation n°1. Nous observons que les j_{lim} estimées diminuent au cours du temps, ce qui est cohérent avec les observations faites sur les courbes de polarisation à 1,1 A.cm^{-2} (voir section 4.3.1.1). Notons néanmoins que les j_{lim} identifiées ne reflètent pas à l'identique le classement des AME les plus dégradés effectué à la section 4.3.1.1 (à l'aide de la tension relative de la dernière courbe de polarisation par rapport à la première : voir figure 4.3), sauf en ce qui concerne les AME_0, $AME_{0,2}$ et AME_1.

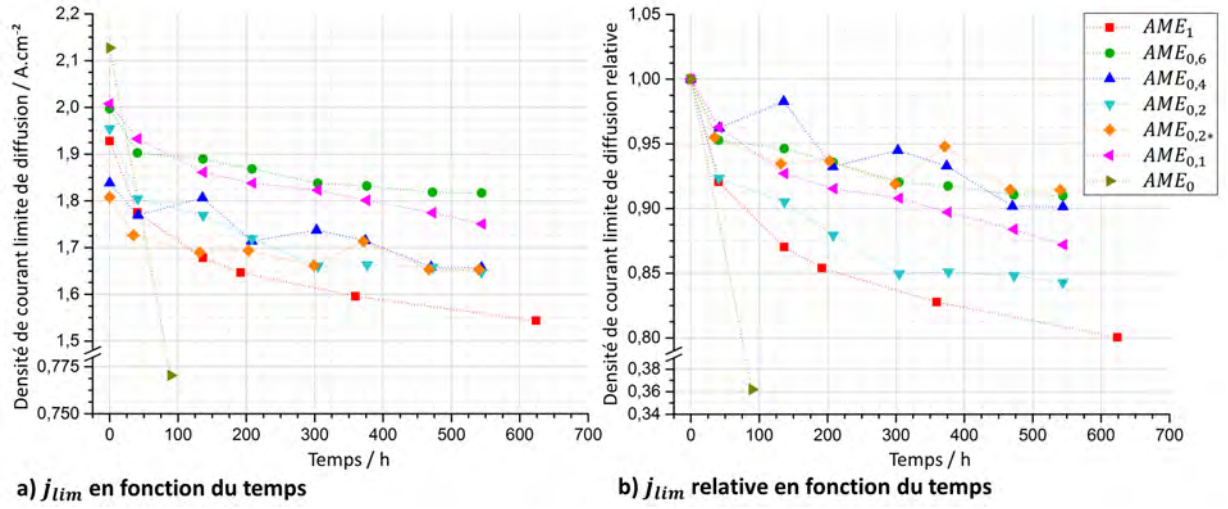


FIGURE 4.17 – Densités de courant limite de diffusion (j_{lim}) issues des identifications n°4.1 à n°4.7 (**a**) et j_{lim} relative par rapport à la j_{lim} identifiée à l'aide de la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

En revanche, les j_0 identifiées semblent moins cohérentes comme on peut le voir sur la figure 4.18. En effet, nous ne retrouvons pas de corrélation évidente entre les j_0 identifiées et la SEA estimée par voltammétrie cyclique alors qu'il est généralement admis que j_0 est dépendante de la SEA en PàCMEP [Lab16, p. 86 ; Ney05]. Or, la SEA varie peu[30] avec les essais entre 0,1 A.cm^{-2} et 0,6 A.cm^{-2} incluses, comparé à la SEA des essais à 0 A.cm^{-2} et 1 A.cm^{-2} et ce n'est pas ce que nous observons sur les j_0 identifiées (la figure 4.19 montre les j_0 identifiées en fonction de la SEA estimée). Nous observons même une j_0 qui augmente avec l'essai à 0 A.cm^{-2} alors qu'il est parmi les deux essais engendrant le plus de pertes de SEA. Néanmoins, les j_0 diminuent plus fortement avec les AME_1, $AME_{0,2}$ et $AME_{0,1}$.

29. Voir section 3.2.3.3 pour une description des indicateurs de précision. Dans ce chapitre, seuls les indicateurs $Er_{moy,glob}$, $Er_{max,glob}$ et R^2 seront présentés car les $Er_{moy,glob}$ à différentes densités de courant ($Er^{j_{min}}_{moy,glob}$, $Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$ et $Er^{j_{max}}_{moy,glob}$) ne sont pas applicables ici puisque le nombre de paliers de courant des courbes de polarisation n'est pas identique selon les AME.

30. Voir figure 4.16 à la section 4.3.2.4.

Nous notons également que la j_0 obtenue pour l'$AME_{0,2*}$ semble cohérente avec celles obtenues pour les autres AME alors que les basses densités de courant (inférieures à 0,2 $A.cm^{-2}$) ne sont pas présentes sur les courbes de polarisation. Le « coude d'activation » normalement visible à faible courant n'est donc pas présent, ce qui devrait rendre la modélisation des pertes d'activation davantage approximative.

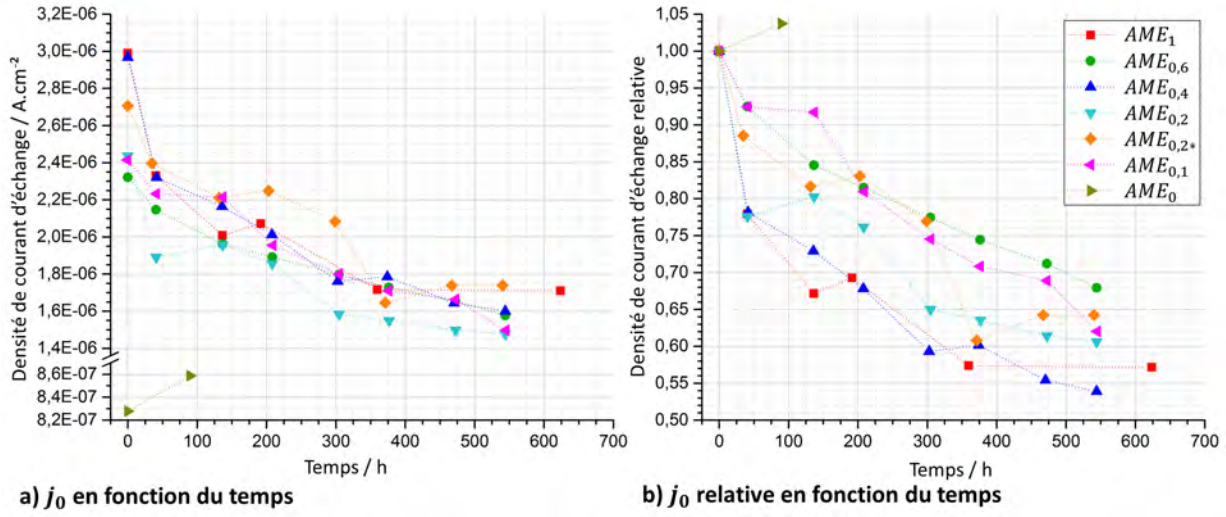


FIGURE 4.18 – Densités de courant d'échange (j_0) issues des identifications n°4.1 à n°4.7 (**a**) et j_0 relative par rapport à la j_0 identifiée à l'aide de la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

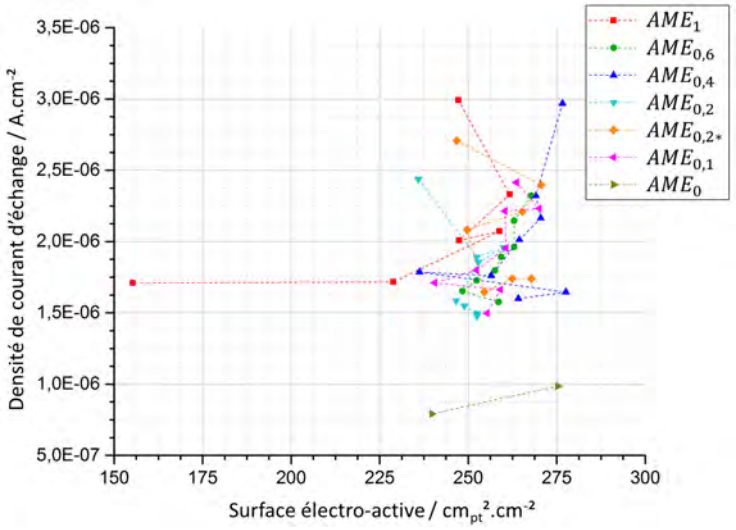


FIGURE 4.19 – Densités de courant d'échange (j_0) issues des identifications n°4.1 à n°4.7 en fonction de la surface électro-active (SEA) estimée par voltammétrie cyclique. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

Afin de forcer la cohérence entre j_0 et la SEA nous avons modifié le modèle initial en intégrant la SEA dans le calcul de j_0 (équation (4.7c)) :

$$U_{cell} = E_{rev} - R_{HF}.j_{cell} + \frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) - \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \quad (4.7a)$$

$$\text{avec } E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(p_{H_2}({p_{O_2}}^{1/2})\right) \quad (4.7b)$$

$$\text{et } j_0 = j_{0,ref} \frac{SEA}{SEA_{ref}} \quad (4.7c)$$

Avec :

$j_{0,ref}$	Coefficient représentant la densité de courant d'échange cathodique à l'équilibre de référence (indépendant de la variation de la SEA) [A.cm^{-2}]
SEA_{ref}	Surface électro-active (SEA) de référence (égale à la moyenne des SEA estimées par voltammétrie cyclique de tous les AME testés en endurance : 254 cm$^2_{Pt}$.cm^{-2}) [cm$^2_{Pt}$.cm^{-2}]

Une identification sur chaque AME a été réalisée à l'aide de ce modèle[31] (n°4.8 à n°4.14). L'$Er_{moy,glob}$ est en moyenne 78 % plus élevée et l'$Er_{max,glob}$ de 48 % en moyenne par rapport aux identifications précédentes sans prise en compte de la SEA. Cependant, l'erreur reste équivalente à celle obtenue au chapitre 3 (Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$) : $Er_{moy,glob}$ de 0,70 % en moyenne (contre 0,72 % pour l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$) et $Er_{max,glob}$ de 2,54 % en moyenne (contre 2,55 % pour l'Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$).

La figure 4.20 montre les j_0 obtenues en fonction du temps (a) et en fonction de la SEA estimée par voltammétrie cyclique (b). Nous obtenons donc la corrélation souhaitée entre j_0 et la SEA. Cette corrélation permet également d'obtenir des j_{lim} davantage cohérentes (voir figure 4.21) par rapport aux observations faites sur les courbes de polarisation à 1,1 A.cm^{-2} (voir section 4.3.1.1). En effet, les j_{lim} identifiées reflètent quasiment à l'identique le classement des AME les plus dégradés effectué à la section 4.3.1.1 (à l'aide de la tension relative de la dernière courbe de polarisation par rapport à la première : voir figure 4.3). Donc la corrélation de j_0 à la SEA a permis d'obtenir des j_{lim} davantage cohérentes. Ceci attesterait que la SEA n'est pas totalement erronée.

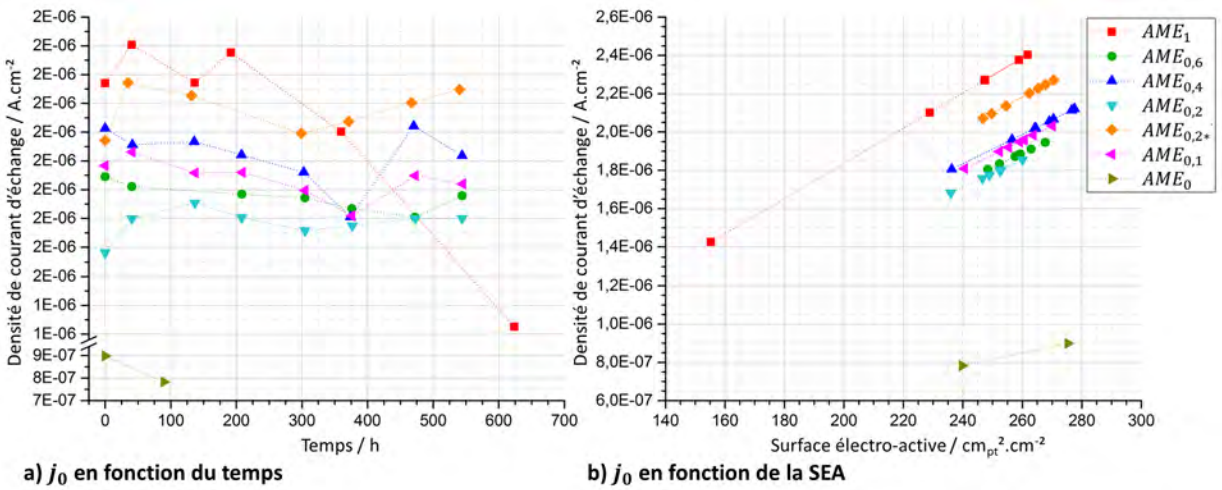


FIGURE 4.20 – Densités de courant d'échange (j_0) issues des identifications n°4.8 à n°4.14 en fonction du temps (**a**) et en fonction de la surface électro-active, SEA (**b**). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

31. Les indicateurs de précision et les paramètres obtenus lors des identifications n°4.8 à n°4.14 concernant respectivement les AME_1, $AME_{0,6}$, $AME_{0,4}$, $AME_{0,2}$, $AME_{0,2^*}$, $AME_{0,1}$ et AME_0 sont présentés respectivement dans les tableaux D.9 à D.15 en annexe D.1.

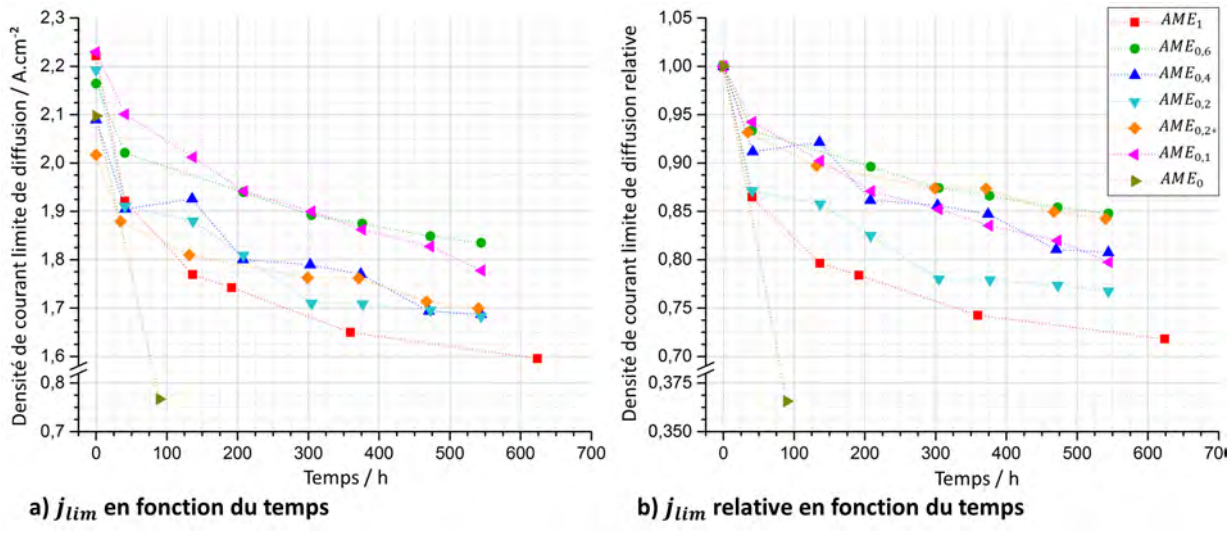


FIGURE 4.21 – Densités de courant limite de diffusion (j_{lim}) issues des identifications n°4.8 à n°4.14 (**a**) et j_{lim} relative par rapport à la j_{lim} identifiée à l'aide de la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

Nous retiendrons que la modélisation quasi-statique ne permet pas d'obtenir une corrélation directe entre j_0 et la SEA (sachant que la pertinence de la mesure de la SEA est douteuse étant donné le manque de corrélation avec les spectres d'impédance). En revanche, la modélisation des courbes de polarisation « tronquées » en dessous de 0,2 A.cm^{-2} donne des résultats proches des courbes de polarisation complètes alors que le coude d'activation est absent. Ceci semble encore montrer que le fait de mettre des paramètres communs à différents courbes de polarisation permet de mieux décorréler les paramètres (comme nous l'avons vu au chapitre 3).

La suite logique de ces travaux serait de chercher des lois de variation de j_0 et j_{lim} en fonction du temps en endurance. Les performances de la PàC pourraient ainsi être prédites au-delà de la durée de l'essai. Cependant, concernant ces travaux, étant donné les fortes dégradations engendrées par les phases de caractérisation, la portée des relations obtenues semble limitée.

4.4 Cas de l'Empilement MutliCellule (EMC)

Cette section se concentrera sur l'Empilement MutliCellule[32] *(EMC) testé en endurance durant ces travaux. Comme à la section précédente concernant les MC, l'approche consistera en une analyse de l'évolution de la tension au cours du temps et des dégradations des composants.*

Nous rappelons au lecteur que l'EMC est un prototype de 5 cellules de la société Safran Power Units que nous avons testé en endurance durant plus de 800 h à 0,2 A.cm^{-2}. Cet EMC était refroidi par convection forcée externe à l'aide de ventilateurs (pas de circulation d'air dans les plaques d'écoulements des gaz ni dans les plaques terminales[33]). De fait, la température du composant durant les caractérisations est généralement moins stable que dans le cas des MC. Nous devrons garder ceci à l'esprit lorsque nous comparerons les MC et l'EMC.

4.4.1 Observations concernant l'évolution des performances au cours du temps

Nous signalons que, dans le cas des EMC, il est possible de mesurer la tension aux bornes de l'EMC (noté « tension EMC ») et la tension aux bornes de chaque cellules de l'EMC. Dans

32. *stack* en anglais.
33. Voir section 1.2.2 pour une description des différents éléments composant une PàC.

notre cas, l'EMC compte 5 cellules, nous mesurons donc 6 tensions caractéristiques de l'EMC : 1 tension EMC et 5 tensions de cellules.

Les cellules sont numérotées de 1 à 5 et désignées par exemple « C1 » dans le cas de la cellule 1 qui est positionnée à l'extrémité anodique (C5 étant à l'extrémité cathodique). Nous utiliserons cette notation afin de désigner indifféremment les cellules et les tensions des cellules. De plus, nous signalons que les tensions de cellules sont mesurées au niveau des plaques d'écoulement des gaz métalliques alors que la tension notée EMC est mesurée au niveau des plaques collectrices de courant et divisée par le nombre de cellules : c'est ce que l'on appelle « une tension de cellule moyenne équivalente » [Fon05]. Durant la suite, la tension EMC sera donc toujours une tension de cellule moyenne équivalente, et ce, afin de faciliter les comparaisons avec les essais MC et avec les cellules au sein de l'EMC. Notons de plus, qu'une résistance de contact supplémentaire (à l'interface plaque d'écoulement/plaque collectrice) est donc présente lors de la mesure de la tension EMC par rapport à la mesure des tensions de cellules.

4.4.1.1 Évolution des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation initiales des 5 cellules et de l'EMC sont présentées sur la figure 4.22. Nous soulignons que les courbes de polarisation ne sont pas identiques lors des essais d'endurance avec l'EMC et les MC, car les caractérisations concernant l'EMC imposent systématiquement une densité de courant inférieure ou égale à 0,6 $A.cm^{-2}$ (contre 1,1 $A.cm^{-2}$ dans le cas des essais MC). Cette restriction est une préconisation du fabricant afin de ne pas détériorer prématurément l'EMC en raison de l'absence de système de refroidissement interne. Or, lors de l'obtention d'une courbe de polarisation par palier de courant, une stabilisation de 15 min est effectuée à la densité de courant maximale. Outre les différences intrinsèques entre l'EMC et la MC (géométries des canaux d'alimentation en gaz, système de refroidissement, matériaux des plaques d'écoulement, débits de gaz, etc.), l'état initial de la PàC lors de l'obtention d'une courbe de polarisation n'est pas identique. Ceci rend donc la comparaison entre EMC et MC encore plus délicate puisque l'hydratation de l'électrolyte sera par exemple différente après 15 min à 1,1 $A.cm^{-2}$ plutôt qu'à 0,6 $A.cm^{-2}$.

Nous remarquons, sur la figure 4.22, une disparité notable dans les performances obtenues en début de vie après rodage car « l'enveloppe » des courbes de polarisation est de 25 mV. Cette enveloppe des tensions est équivalente à celle observée avec les MC (30 mV). Nous observons également sur la figure 4.22.b que les performances sont plus faibles avec l'EMC qu'avec les MC en dessous de 0,3 $A.cm^{-2}$ environ. En revanche, les performances semblent plus élevées au-delà, ce qui est probablement dû à la température plus élevée qui atteint environ 168 °C en moyenne selon les cellules à 0,6 $A.cm^{-2}$ (voir figure D.6 en annexe D.2 montrant la température le long d'une courbe de polarisation avec l'EMC). C'est pourquoi nous utiliserons la notation ∼160 °C afin de signaler que la température n'est pas aussi stable que dans le cas des MC. Les performances de l'EMC sont néanmoins relativement proches de celles des MC, ce qui est remarquable et semble valider la conception de l'EMC de ce point de vue.

La figure 4.23 montre les dernières courbes de polarisation obtenues pour chacune des cellules. Les courbes de polarisation des $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2*}$ sont également représentées à titre comparatif, puisque la densité de courant d'endurance est identique pour ces deux MC et l'EMC : soit 0,2 $A.cm^{-2}$ (signalons cependant que la durée des essais d'endurance n'est pas identique entre les MC et l'EMC).

La cellule C2 montre des performances significativement différentes en fin d'essai. Cette cellule semble donc avoir été dégradée de manière anormale puisque les autres cellules ont des performances proches : enveloppe des tensions de 26 mV (contre environ 21 mV lors des essais MC entre 0,1 $A.cm^{-2}$ et 0,6 $A.cm^{-2}$ incluses). L'enveloppe des tensions est donc similaire à celle en début de vie si l'on écarte la cellule C2, ce qui indiquerait que la dégradation a été homogène entre les

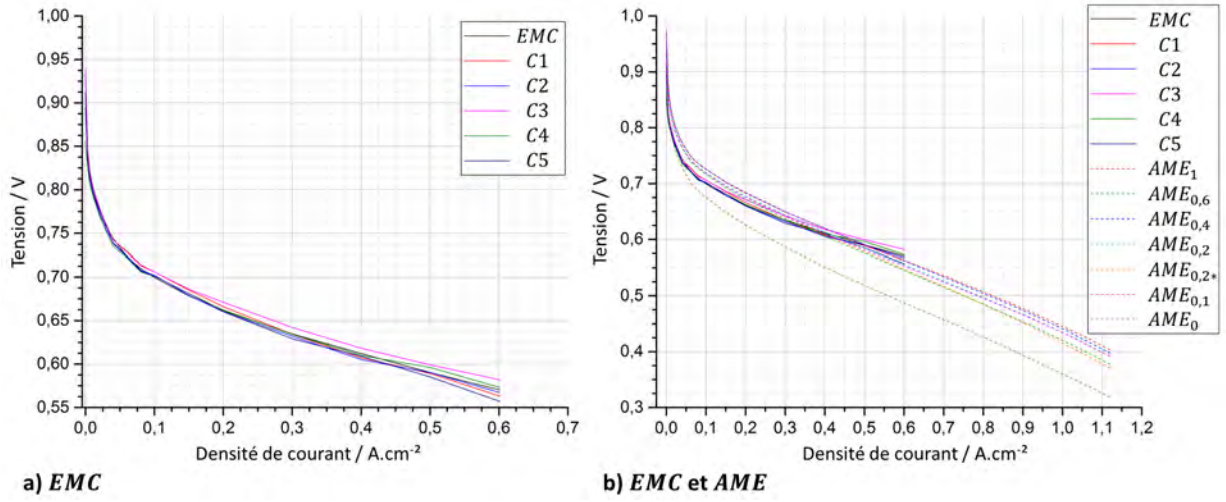


FIGURE 4.22 – Premières courbes de polarisation concernant l'EMC (**a**) et concernant à la fois l'EMC (trait continu) et les monocellules (trait discontinu) testés en endurance (**b**). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

cellules C1, C3, C4 et C5. La cellule C2 a probablement été dégradée à la suite de la caractérisation n°4 (à environ 260 h, voir 4.4.1.2). La conception de l'EMC semble donc prometteuse malgré l'anomalie que représente la cellule C2 car elle ne semble pas imputable à la conception de l'EMC.

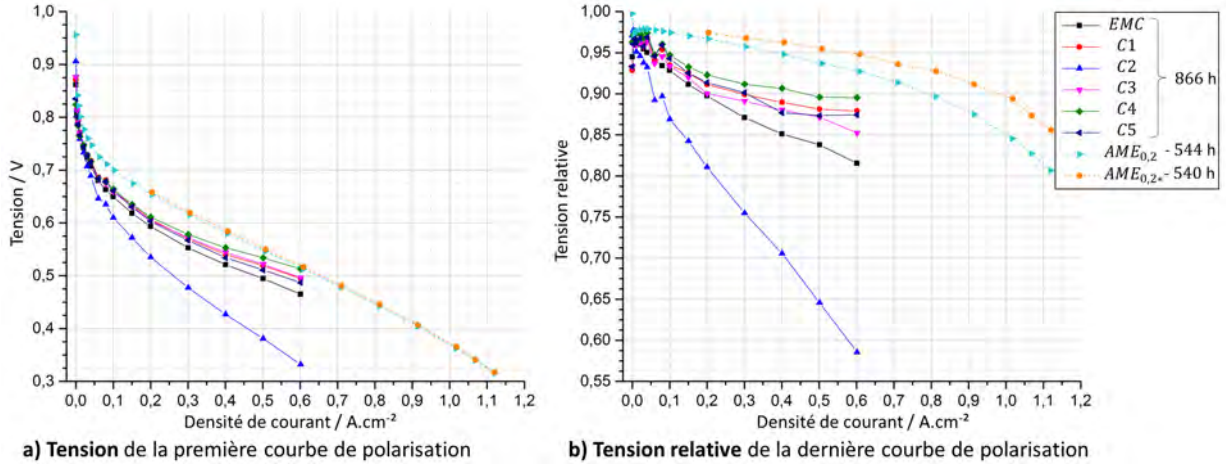


FIGURE 4.23 – Dernière courbe de polarisation (**a**) et tension relative de la dernière courbe de polarisation par rapport à la première courbe de polarisation pour l'EMC (■), chaque cellule de l'EMC et les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ (trait discontinu). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

La comparaison avec les essais MC est plus aisée à l'aide de la figure 4.24 qui montre les courbes de polarisation concernant l'EMC à 529 h contre 866 h sur la figure 4.23. Nous observons que les performances à 529 h des cellules C1, C3, C4 et C5 sont remarquablement proches des essais MC. Encore une fois, la conception de l'EMC semble satisfaisante étant donné que les essais avec EMC sont considérés beaucoup plus dégradants[34]. Au regard de la tension relative (figure 4.24.b), les tensions de cellules (hors C2) sont en moyenne 1,1 % plus faibles comparées à l'$AME_{0,2}$.

Concernant l'évolution des spectres d'impédance obtenus par SIE, la figure 4.25 montre les premiers et les derniers spectres obtenus concernant l'EMC et l'$AME_{0,2}$. Comme dans le cas

34. Voir section 1.4.3.3 au chapitre 1.

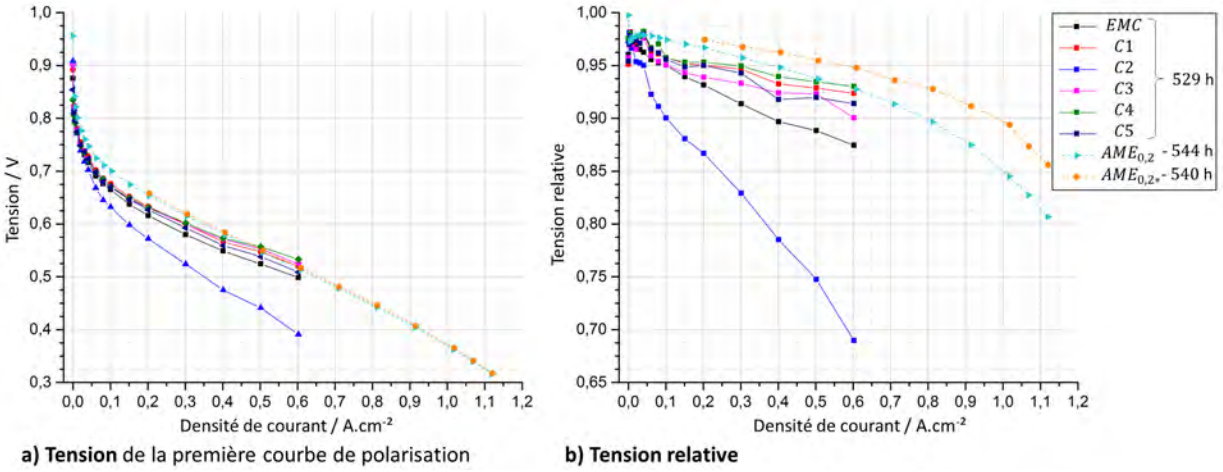


FIGURE 4.24 – Courbe de polarisation (**a**) et tension relative par rapport à la première courbe de polarisation pour l'EMC (■) et chaque cellule de l'EMC à 529 h et pour les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ (trait discontinu) à 544 h et 540 h respectivement. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

des MC, les débits de gaz sont figés à la valeur correspondant à 0,05 $A.cm^{-2}$ en dessous de cette densité de courant [35], ce qui entraîne une augmentation des surstœchiométries de gaz. Nous notons que les spectres d'impédance sont proches entre l'EMC et la MC, autant en termes d'allure que d'envergure des arcs de cercle visibles. Il semble cependant y avoir une augmentation plus marqué des arcs de cercle avec l'EMC comparé à la MC. En supposant que les conditions opératoires restent stables durant le vieillissement, il semblerait que les pertes par diffusion des gaz aient augmenté et c'est beaucoup plus marqué après 866 h (voir figure 4.26). Les pertes d'activation semblent avoir été moins impactées, mais nous observons un augmentation significative à 866 h (voir figure 4.26).

4.4.1.1.1 À propos des performances de la PàCMEP-HT comparées à celles de la PàCMEP-BT

Avant d'aborder l'évolution des tensions lors de l'essai, attardons nous encore sur les performances de l'EMC initiales, comparées à la littérature PàCMEP-BT et PàCMEP-HT à pression atmosphérique. Ceci nous permettra d'augmenter notre degré de confiance envers la conception de l'EMC qui est, rappelons le, un prototype.

La figure 4.27 montre des courbes de polarisation obtenues avec des PàCMEP-BT et PàCMEP-HT à 1 bara environ (P_{atm} dans le cas de la PàCMEP-HT). Cette figure montre deux courbes de polarisation obtenues avec un EMC PàCMEP-BT et une MonoCellule (MC) PàCMEP-HT présentes dans la littérature. Les courbes de polarisation que nous avons obtenues avec un AME Advent^{PBI} et l'EMC à 160 °C sont également présentes sur le graphe afin de comparer les performances.

Nous observons que les performances de la PàCMEP-HT apparaissent similaires voire supérieures à celles de la PàCMEP-BT à 1 bara, et ce, même en empilement. Cependant, l'EMC PàCMEP-BT est un EMC à respiration (cathode ouverte à l'air libre) et il compte 60 cellules contre 5 dans le cas de l'EMC PàCMEP-HT. En outre, la charge en Pt est différente entre les deux technologies. Notons également que la température de fonctionnement lors de l'essai de la PàCMEP-BT n'est pas indiquée mais nous avons obtenu des résultats similaires avec un EMC PàCMEP-BT de 6 cellules (≈150–200 cm^2) qui a été testé au LAPLACE à 1 bara, 80 °C, surstœchiométries de 1,5/2 et 30 %/30 % d'humidité relative (le modèle de l'EMC est confiden-

35. Voir partie 2.2.2.1 concernant les caractérisations.

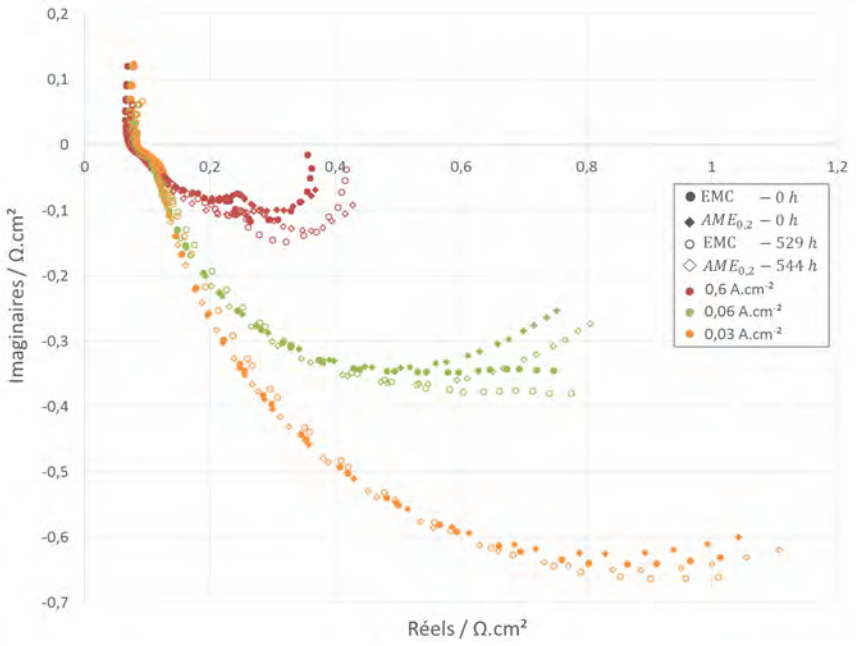


FIGURE 4.25 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant à 0,6 A.cm^{-2} (rouge), 0,06 A.cm^{-2} (vert) et 0,03 A.cm^{-2} (orange) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant l'EMC (○) et l'AME$_{0,2}$ (◇) en début d'essai (symbole plein), à 529 h et 544 h respectivement pour l'EMC et l'AME$_{0,2}$ (symbole vide). Conditions opératoires : H_2/air - ∼160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

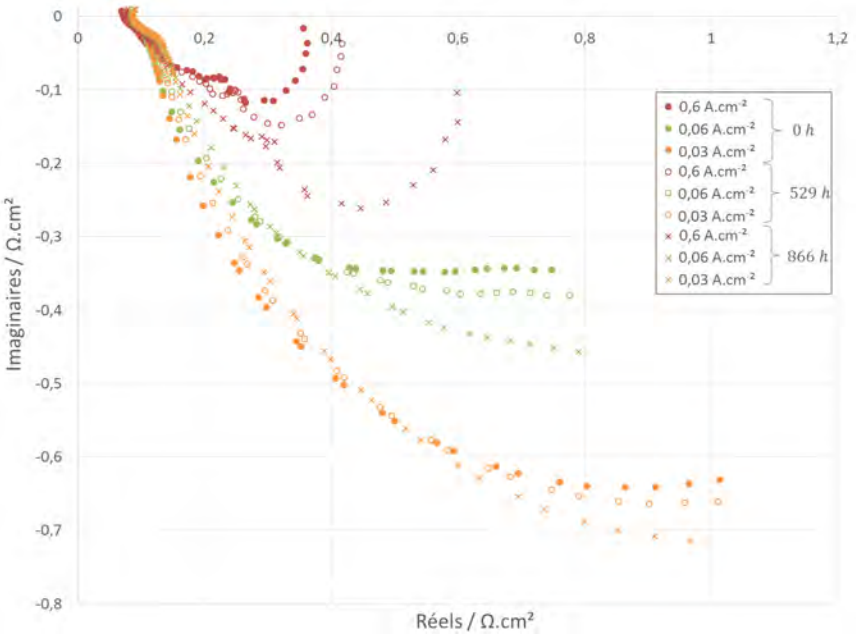


FIGURE 4.26 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, concernant l'EMC obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant à 0,6 A.cm^{-2} (rouge), 0,06 A.cm^{-2} (vert) et 0,03 A.cm^{-2} (orange) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant l'EMC (○) et l'AME$_{0,2}$ (◇) en début d'essai (● : 0 h), à 529 h (○) et à 866 h (×). Conditions opératoires : H_2/air - ∼160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

tiel). Sachant que cet EMC montrait des performances à l'état de l'art à 1,5 bara : 0,62 V à 1 A.cm^{-2} (65 °C, surstœchiométries de 1,5/2, humidité relative de 50 %/50 %).

De fait, nous sommes donc loin des performances deux fois inférieures de la PàCMEP-HT généralement annoncées dans la littérature (voir section 1.2.7 au chapitre 1).

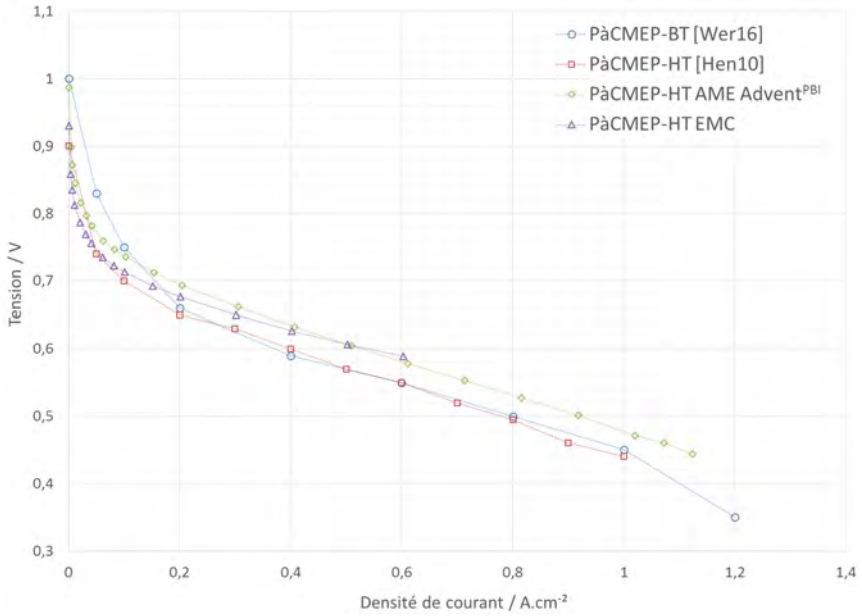


FIGURE 4.27 – Courbes de polarisation à environ 1 bara d'un AME Advent^{PBI} et de l'EMC à 160 °C et surstœchiométries de 1,2/2, d'une monocellule PàCMEP-HT utilisant un AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP, 45 cm^2, charge en Pt cathodique de 0,75 mg$_{Pt}$.cm^{-2}) à 160 °C et surstœchiométries de 1,2/2 (extrait de [Hen10, fig. 4, p. 10]) et d'un EMC à respiration de chez Hydrogenics (modèle « HyPM-XR 12 fuel cell module ») de 60 cellules (496 cm^2, charge en Pt de 0,3 mg$_{Pt}$.cm^{-2}), température et surstœchiométries non précisées (extrait [Wer16, fig. 1, p. 52]), seule la tension de cellule moyenne équivalente est représentée sur le graphe.

Les performances proches obtenues en EMC et MC semblent valider la conception de l'EMC. Les spectres d'impédances semblent également similaires en début d'essais et aux alentours de 500 h. *En revanche, à* 866 h, *les spectres d'impédances de l'EMC ont fortement évolués. Nous retiendrons également que la* cellule C2 *montre des performances significativement plus faibles que les autres cellules de l'EMC.*

4.4.1.2 Évolution de la tension durant les phases d'endurance

La figure 4.28 montre l'évolution de la tension de l'EMC au cours du temps lors de l'essai d'endurance. Les phases de caractérisation et d'endurance son identifiées et numérotées sur la figure. Nous signalons que certaines phases de caractérisation ne comportent qu'une voltammétrie cyclique : c'est le cas des phases n°3, 7 et 10. De plus, l'essai d'endurance a été interrompu durant 6 jours environ (entre l'endurance n°7 et la caractérisation n°8) durant lesquels l'EMC a été inerté à l'azote et mis en court-circuit via une résistance de 1 Ω.

Pour davantage de clarté, les phases de caractérisation ont été supprimées sur la figure 4.29 et remplacées par un trait en pointillé. La figure 4.29 montre également les tensions des cellules de l'EMC et des AME$_{0,2}$ et AME$_{0,2^*}$. La cellule C2 accuse deux chutes brutales de tension aux environ de 260 h et 530 h. La première, de ∼31 mV, se trouve à la suite de la caractérisation n°4. Aucune anomalie majeure dans la mise en œuvre ou la maîtrise des conditions opératoires n'a été détectée lors de cette caractérisation hormis une température de plus de 177 °C mesurée par le thermocouple $T2$ qui se trouve à l'intérieur de l'EMC proche de la cellule C2 (voir figure D.6 en annexe D.2 montrant la température le long d'une courbe de polarisation avec l'EMC). Il est possible que la température de la cellule elle-même ait été plus élevée au point d'être dégradante. Il pourrait y avoir également un défaut intrinsèque à l'EMC (canaux d'alimentation en gaz encombrés, défaut d'isolement entre deux plaques d'écoulement) ou à l'AME (cour-circuit

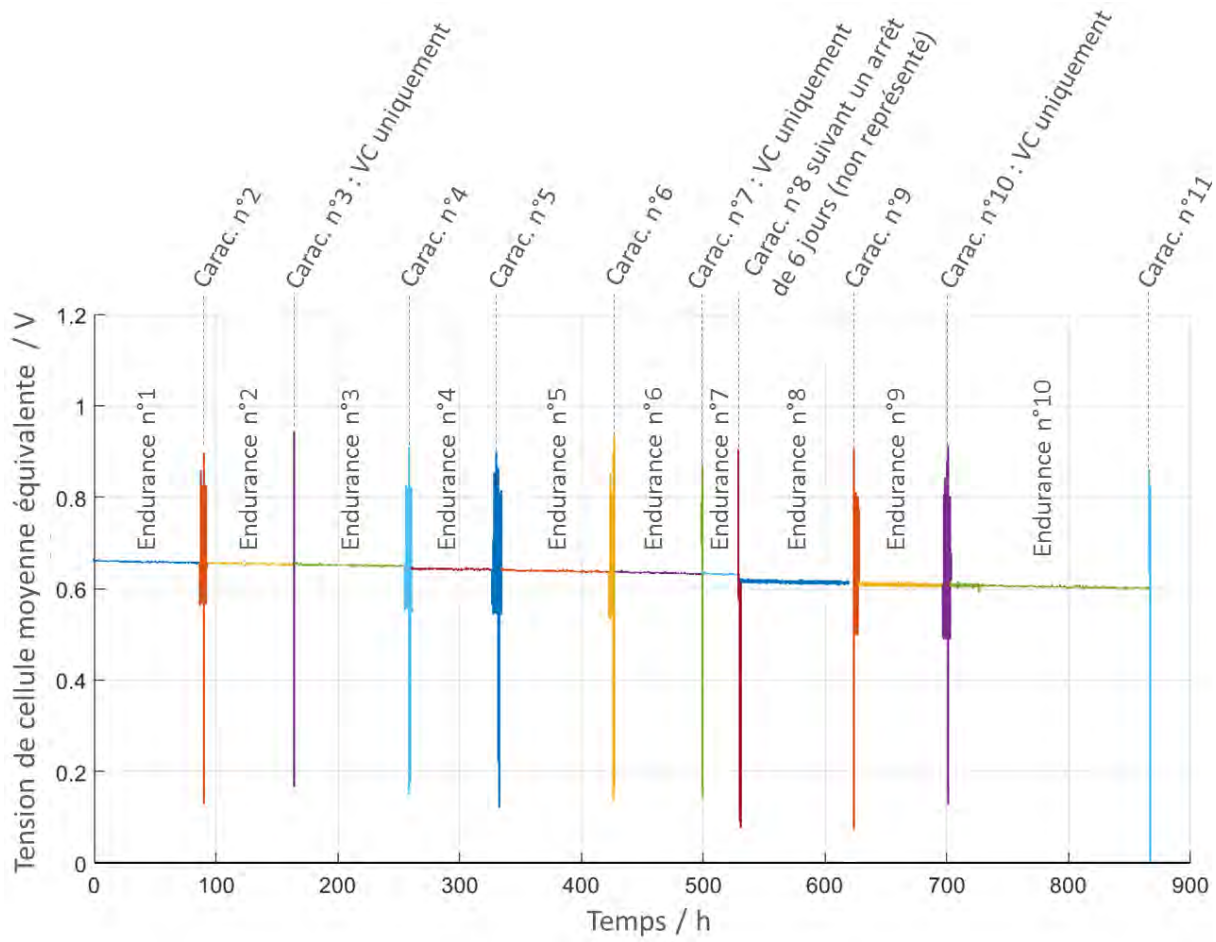


FIGURE 4.28 – Tension de l'EMC en fonction du temps lors de l'essai d'endurance à 0,2 A.cm^{-2} avec identification des phases de caractérisation (notées « Carac. ») et d'endurance. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

interne ou courant de perméation d'H_2 important). Le défaut semble partiellement se résorber, puisque la tension augmente de 12 mV environ durant la phase d'endurance suivante (environ 66 h) mais reste cependant inférieure de 25 mV à la moyenne des autres cellules, alors qu'elle était inférieure de seulement 4 mV avant l'incident (à la fin de l'endurance n°3). Le fait que ce phénomène soit en partie réversible rend son interprétation plus complexe. Il est probablement lié à la fois à un problème venant de l'EMC et un problème venant de l'AME, ce qui pourrait expliquer son caractère partiellement réversible.

Le second incident se trouve aux alentours de 530 h et engendre une chute de ∼47 mV sur la cellule C2. Cette seconde chute de tension semble être due à l'arrêt de l'essai et au stockage de l'EMC car elle concerne toutes les cellules. Selon la procédure d'arrêt et de démarrage, une étude a montré que la dégradation pouvait varier de 0,1 à 20 mV/arrêt [Hen10, p. 20]. Il semblerait donc que nos procédures d'arrêt et de démarrage soient dégradantes pour l'EMC (voir les descriptions des procédures de démarrage et d'arrêt à la section 2.2.3.1). La procédure est cependant identique avec les MC et le EMC et il n'a pas été observé de telle chute de tension avec les MC. Le stockage de 6 jours qui a suivi l'arrêt a pu également être dégradant, malgré la mise en place d'une « résistance de décharge » aux bornes de l'EMC.

Après le second incident à 530 h environ, les tensions semblent davantage bruitées et cela s'estompe brutalement durant l'endurance n°10 à 730 h environ. Ceci serait cohérent avec la thèse d'un problème d'isolation électrique comme dans le cas où un thermocouple rentrerait en contact avec une plaque d'écoulement par exemple (ce problème d'isolation étant déjà survenu

avec une autre EMC du même type).

Les chutes de tension après les caractérisations semblent majoritairement imputables à la cellule C2. Nous remarquons également que l'évolution de la tension des cellules de l'EMC semble davantage linéaire qu'avec les MC hormis en ce qui concerne la cellule C2.

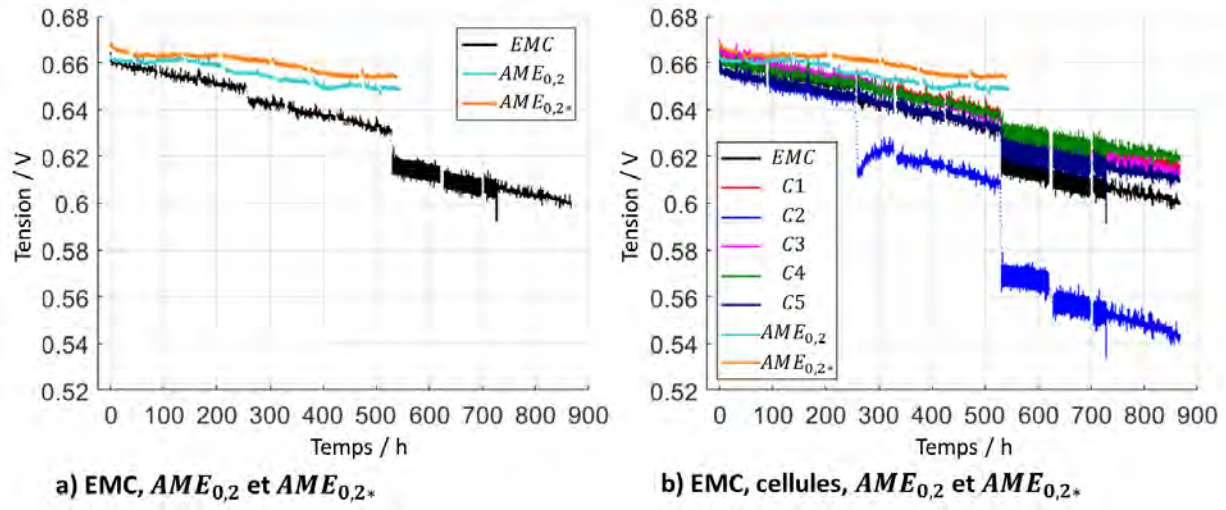


FIGURE 4.29 – Tension de l'EMC, des $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2*}$ (**a**) et des cellules de l'EMC (**b**) en fonction du temps lors des essais d'endurance à 0,2 A.cm^{-2} avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

Les niveaux de tensions pour l'EMC, les cellules et les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2*}$ sont donnés dans le tableau 4.3. Nous observons que toutes les cellules de l'EMC montrent des performances plus faibles que dans le cas des deux essais MC à 0,2 A.cm^{-2}. Cette différence de performances est davantage visible sur la figure 4.30 donnant la tension relative par rapport à la tension initiale [36] (en début d'essai : à t_0) au cours du temps lors des essais d'endurance.

TABLEAU 4.3 – Niveaux de tension en début et en fin d'essai pour l'EMC, les cellules et les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2*}$.

Nom du composant	Tension initiale [mV]	Tension à (529 h) [mV]	Tension finale [mV]	Durée totale de l'essai
EMC	661	631	600	~ 866 h
C1	663	638	616	
C2	658	609	541	
C3	665	636	613	
C4	660	637	619	
C5	657	632	610	
$AME_{0,2}$	663	N/A	649	~ 544 h
$AME_{0,2*}$	668	N/A	653	~ 540 h

4.4.1.3 Taux de dégradation

La figure 4.31 montre les taux de dégradation calculés durant les périodes d'endurance (T_{AME_j}) et durant les courbes de polarisation ($T^{j'=j}_{AME_j}$) à la densité de courant (j) de 0,2 A.cm^{-2}.

36. Voir section 4.3.1.2 pour une description du calcul de la tension relative.

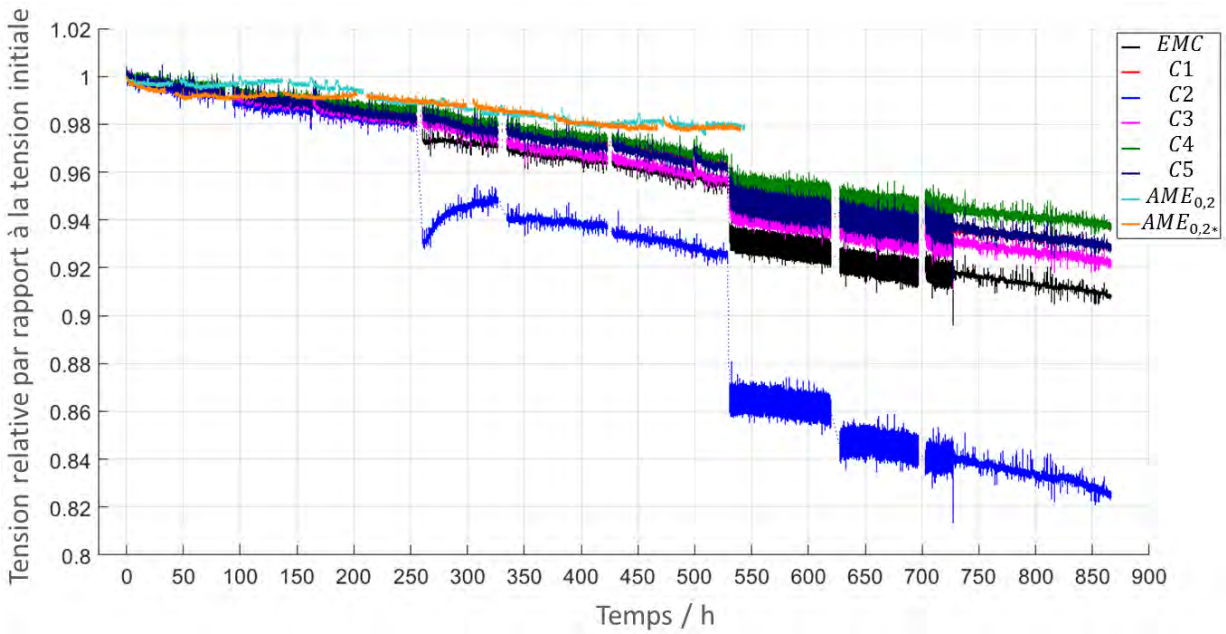


FIGURE 4.30 – Tension de l'EMC, des cellules et des $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2*}$ relative par rapport à la tension initiale[a] en fonction du temps lors des essais d'endurance à 0,2 A.cm^{-2} avec phases de caractérisation non représentées (remplacées par un trait en pointillé). Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.
a. La tension relative par rapport à la tension initiale est calculée à chaque instant, grâce à la tension de la cellule divisée par la moyenne de la tension lors de la première minute après que le courant d'endurance soit établi. Ainsi, la tension relative n'est définie qu'après une minute d'endurance. Ce choix de moyenner sur 1 minute est arbitraire et il a pour but de « lisser » les disparités entre AME inhérentes aux mises en gaz manuelles lors des démarrages.

Comme avec les essais MC, nous observons que le taux calculé durant les courbes de polarisation est globalement supérieur à celui calculé grâce aux périodes d'endurance. Le ratio entre ces deux taux se trouve entre 1 et 2 comme avec les MC. Les taux de dégradation calculés durant les périodes d'endurance à 529 h avec les cellules de l'EMC sont entre ∼44 et ∼93 µV.h^{-1} soit 1,7 à 3,7 fois plus élevés que celui obtenu avec l'$AME_{0,2}$ (∼25 µV.h^{-1}). Calculés durant les courbes de polarisation, les taux sont entre ∼59 et ∼166 µV.h^{-1} soit 1,4 et 3,9 fois plus élevés qu'avec l'$AME_{0,2}$ (∼43 µV.h^{-1}). Sans considérer la cellule C2, les taux T_{AME_j} et $T^{j'=j}_{AME_j}$ sont respectivement, 2,2 et 1,8 fois plus élevés qu'en MC au maximum (cellule C3 la plus dégradée après C2 : T_{AME_j} =∼55 µV.h^{-1} et $T^{j'=j}_{AME_j}$ =∼78 µV.h^{-1}). Donc, si nous ne considérons pas la cellule C2, « l'effet empilement » aurait engendré une dégradation deux fois plus élevée.

Comme nous l'avons abordé au chapitre 1 (section 1.4.3.3), peu d'essai avec des EMC ont été publiés dans la littérature PàCMEP-HT. Un essai avec un EMC de 25 cellules a montré des taux de dégradation faibles, à part certaines cellules (360 µV.h^{-1} pour une cellule) : entre 10 et 20 µV.h^{-1} mesurés durant les phases d'endurance [Moç10]. Cet essai comportait 12 h de fonctionnement et 12 h d'arrêt par jour et a duré au total 1000 h dont 565,5 h en génération de puissance (212 h à 0,4 A.cm^{-2} et 353,5 h à 0,2 A.cm^{-2}) avec 99% d'H_2 et 1% de CO. Les taux de dégradation sont donc 3 à 4 fois plus faibles que ceux obtenus durant nos travaux (hors cellule C2).

Notons néanmoins que la densité de courant utilisée était de 0,4 A.cm^{-2} durant 37 % de la campagne contre 0,2 A.cm^{-2} dans notre cas. Or, nous avons observé qu'en MC, l'essai à 0,4 A.cm^{-2} a été significativement moins dégradant que celui à 0,2 A.cm^{-2} (AME 20 % moins dégradé à 1,1 A.cm^{-2}). Nous avons également observé que la maîtrise de la tension en dessous de 0,7 V a permis de réduire la dégradation de 30 % par rapport à l'essai 0,2 A.cm^{-2} avec les caractérisations classiques. Si nous appliquons un principe de superposition, en supposant que

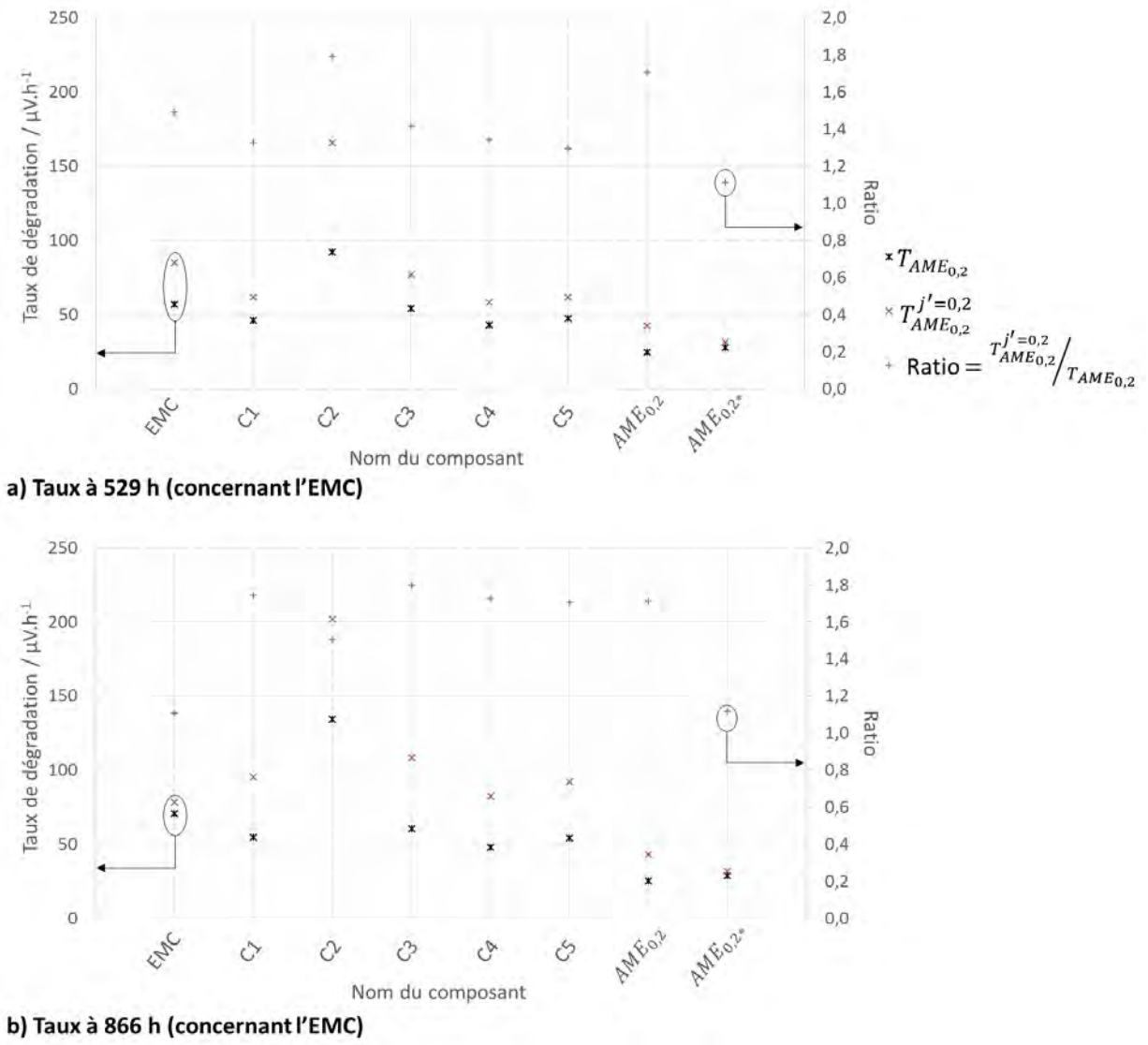


FIGURE 4.31 – Taux de dégradation (axe de gauche) calculé durant les périodes d'endurance (T_{AME_j} : $\divideontimes$) et durant les courbes de polarisation ($T^{j'=j}_{AME_j}$: $\times$) à la densité de courant (j) de 0,2 A.cm^{-2} pour l'EMC à 529 h (**a**) et 866 h (**b**) et pour les $AME_{0,2}$ et $AME_{0,2^*}$ à la fin des essais (à 544 h et 540 h respectivement). Le ratio entre ces deux taux est également représenté (axe de droite : +).

les dégradations peuvent être soustraites si nous avions effectué un essai à 0,4 A.cm^{-2} et avec caractérisation tronquée (se rapprochant davantage de l'essai publié), nous aurions obtenu moins de dégradation (en supposant également que les arrêts et les démarrages pratiqués ne sont pas dégradants). Les taux de dégradation que nous avons obtenus semblent donc cohérents avec un EMC PàCMEP-HT, mais restent relativement élevés.

Les taux de dégradation calculés durant les courbes de polarisation et les périodes d'endurance donnent le même classement des cellules les plus dégradées (voir liste ci-après). Ceci est probablement dû au fait que les cellules ont vieilli à la même densité de courant, ce qui permet d'utiliser l'un ou l'autre taux de dégradation afin de comparer les cellules. Or, lorsque nous comparions les essais MC, les densités de courant d'endurance étant différentes selon les AME, les deux taux ne permettaient pas d'obtenir un classement identique des AME les plus dégradés.

1. C4 ;
2. C1 ;

3. C5 ;
4. C3 ;
5. C2.

Les taux de dégradation observées avec les cellules de l'EMC sont globalement 2 fois plus élevés qu'avec l'essai MC à 0,2 A.cm^{-2} ($AME_{0,2}$). Mis à part le comportement de la cellule C2, ces résultats sembleraient valider la conception de l'EMC.

4.4.2 Dégradation des composants

Comme nous l'avons fait avec les MC (section 4.3.2), nous allons suivre la dégradation des cellules grâce à certains indicateurs : performances, TàV, R_{HF}, SEA et courant de perméation d'H_2.

4.4.2.1 Évolutions des performances de la PàC

La dégradation des performances des cellules de l'EMC sera illustrée à l'aide de la cellule la plus dégradée (C2) et la moins dégradée (C4). La figure 4.32 montre les premières et les sixièmes (à 529 h) courbes de polarisation concernant les cellules C2 et C4. Pour les deux cellules, une dégradation significative s'observe sur toute la plage de densité de courant et l'écart relatif devient inférieur à 5 % avec la cellule C4 en dessous de 0,3 A.cm^{-2} contre 0,4 A.cm^{-2} avec l'$AME_{0,2}$ après 544 h. De plus, l'écart relatif à 0,6 A.cm^{-2} est de 7 % avec la cellule C4 soit identique avec l'écart relatif observé avec l'$AME_{0,2}$ après 544 h. C'est ce que nous avions déjà observé sur la figure 4.24 et cela montre que la dégradation n'est pas significativement plus élevée avec cette cellule qu'avec l'essai MC. Après 866 h, l'écart relatif est de 41,5 % et 10,5 % à 0,6 A.cm^{-2} avec les cellules C2 et C4 respectivement (voir figure D.7 en annexe D.2 montrant les premières et les dernières courbes de polarisation concernant les cellules C2 et C4) contre 31 % et 7 % à 529 h.

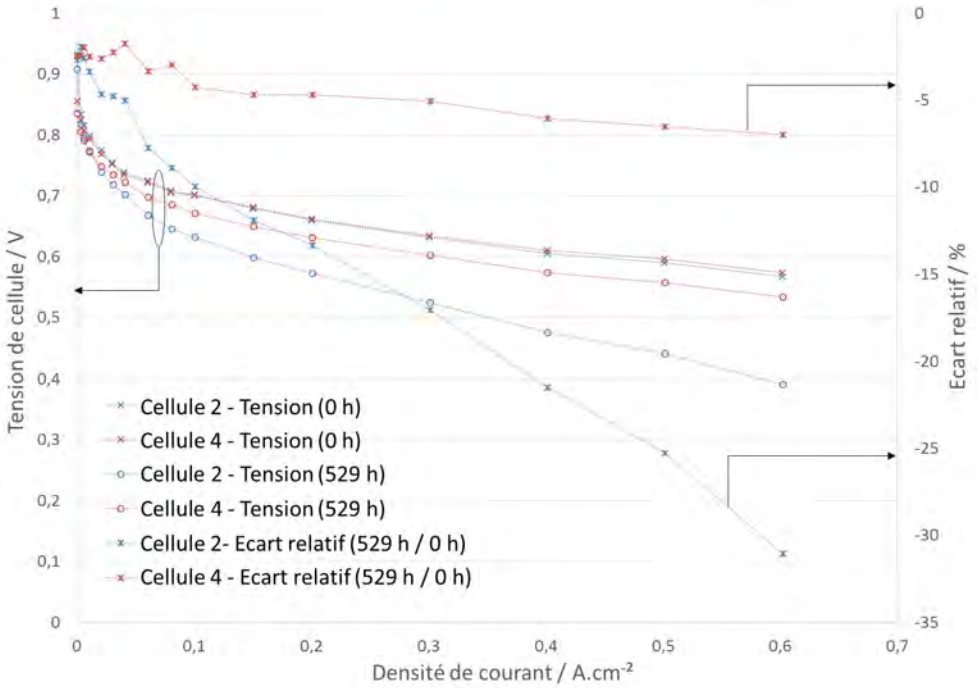


FIGURE 4.32 – Premières (× : 0 h) et sixièmes (○ : 529 h) courbes de polarisation et écarts relatifs associés (axe de droite : ✳) des cellules C2 (bleu) et C4 (rouge) obtenues par paliers de courant. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

4.4.2.2 Évolution de la tension à vide

La figure 4.33 donne un aperçu de l'évolution de la TàV de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'$AME_{0,2}$ mesurée lors des courbes de polarisation. La TàV est plus faible pour les cellules de l'EMC que pour les MC. Nous observons également une diminution sensible de la TàV (sauf pour la cellule C2) comparé à l'évolution observée avec l'$AME_{0,2}$. L'empilement semble donc avoir un impact significatif sur la TàV autant en début qu'en fin de vie de la PàC. La cellule C2 montre la TàV la plus élevée en fin d'essai. Si nous supposons que la TàV est représentative du courant de perméation d'H_2 alors la cellule C2 semble présenter le moins de courant de perméation (ceci sera vérifié par voltammétrie cyclique). Donc ce n'est pas le courant de perméation qui peut expliquer les performances beaucoup plus faibles de cette cellule en fin d'essai. Les cellules C1, C3 et C5 montrent une évolution similaire de la TàV relative (figure 4.33.b). La cellule C4 montre quant à elle la TàV la plus faible alors qu'elle possède les meilleures performances en fin d'essai.

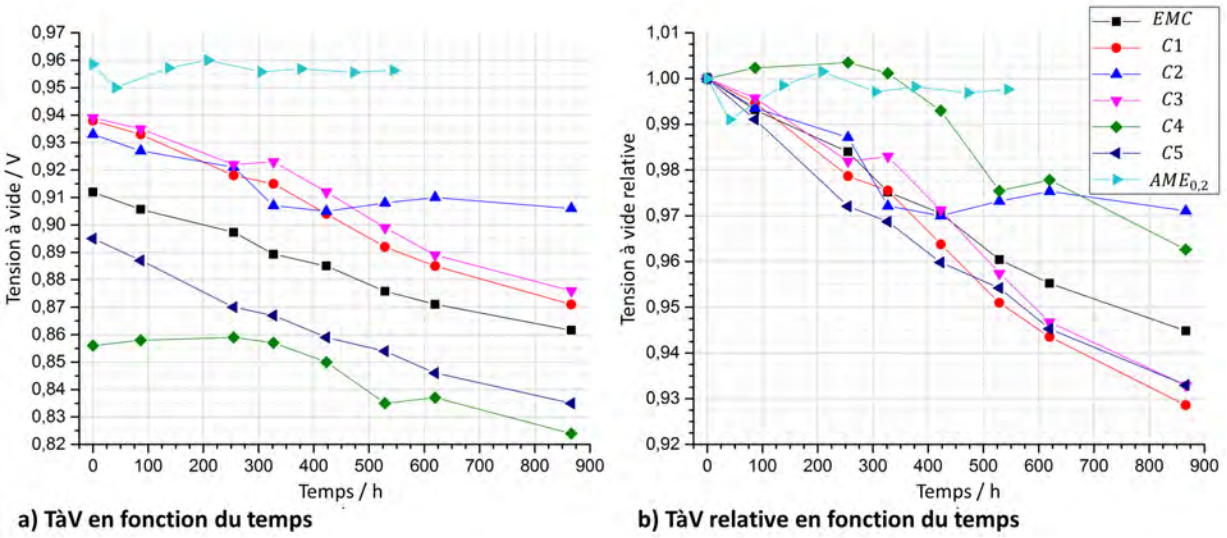


FIGURE 4.33 – Tension à vide (TàV) mesurée durant les courbes de polarisation (**a**) et tension à vide relative par rapport à la TàV mesurée durant la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance dans le cas de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'$AME_{0,2}$. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

La TàV semble significativement impactée par « l'effet empilement » tant en début qu'en fin d'essai. De plus, la TàV apparaît davantage cohérente avec la chute de performances observée au cours du temps, que dans le cas des essais MC (diminution de la TàV au cours du temps). Nous verrons lors de l'exploitation des voltammogrammes (section 4.4.2.4) si la TàV est représentative du courant de perméation d'H_2 *en EMC PàCMEP-HT lors des ces essais.*

4.4.2.3 Évolution de la résistance haute fréquence

La figure 4.34 montre l'évolution de la R_{HF} moyenne de l'EMC et des AME testés en MC au cours du temps lors des essais d'endurance. Nous rappelons que la R_{HF} moyenne est la moyenne des R_{HF} estimées par SIE à chaque palier de courant durant une courbe de polarisation. De plus, dans le cas de l'EMC, la R_{HF} a été estimée seulement par une SIE aux bornes de l'EMC et non aux bornes de chaque cellule. Nous disposons donc seulement de la R_{HF} globale de l'EMC qui a été divisée par le nombre de cellules sur la figure 4.34 afin d'obtenir une résistance comparable aux résistances obtenues dans le cas des MC. La R_{HF} de l'EMC semble équivalente à celle des AME testés en MC et elle est même équivalente à la plus faible des R_{HF} estimées (avec l'$AME_{0,4}$) avant 529 h. Elle semble cependant augmenter davantage au cours de l'essai

comparé aux essais MC entre 0 A.cm^{-2} et 0,6 A.cm^{-2} incluses avant 529 h. En revanche, après 529 h la R_{HF} augmente de manière similaire à l'essai MC à 1 A.cm^{-2}. Il est possible que le point de mesure de la R_{HF} obtenu à 529 h soit aberrant car avant ce point, les mesures ne laissait pas présager une telle augmentation. Sinon, en supposant que ce point n'est pas aberrant, une explication possible de cette augmentation soudaine pourrait être liée au revêtement des plaques métalliques. En effet, le revêtement utilisé (information confidentielle) devrait être suffisant pour un essai de 1000 h, cependant un défaut lors du procédé de déposition du revêtement est toujours possible mais reste peu probable.

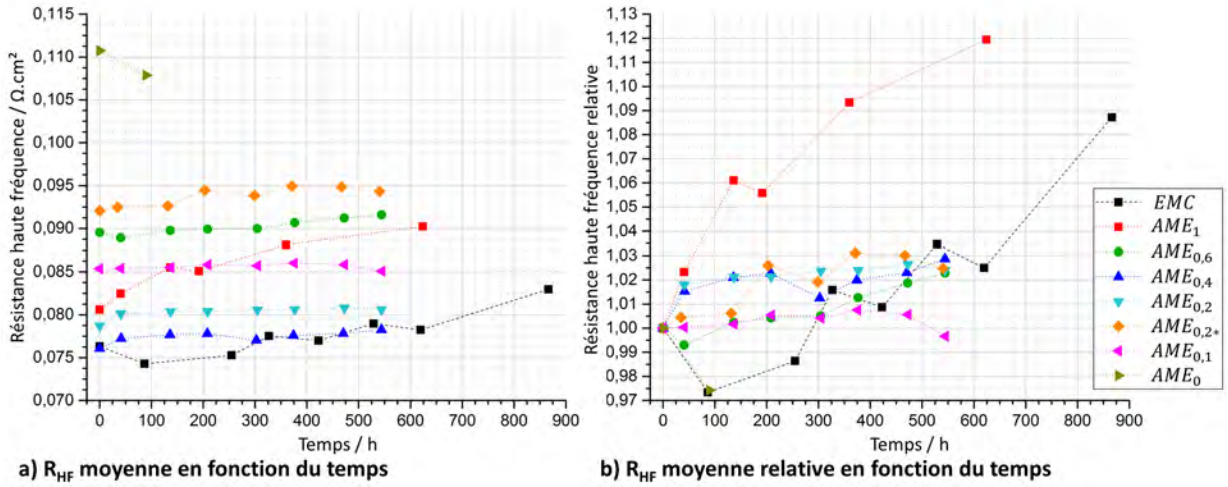


FIGURE 4.34 – Résistance haute fréquence (R_{HF}) moyenne (**a**) et résistance haute fréquence moyenne relative par rapport à la R_{HF} moyenne obtenue grâce à la courbe de polarisation n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance pour l'EMC et les AME testés en MC. La résistance haute fréquence moyenne étant la moyenne des R_{HF} estimées par SIE à chaque palier de courant durant les courbes de polarisation. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

Une augmentation de la R_{HF} peut signifier que les électrolytes des cellules de l'EMC se sont dégradés au cours du temps (pertes d'acide phosphorique), ce qui serait cohérent avec la diminution de la TàV observée.

Cependant, il serait nécessaire de connaître la R_{HF} de chaque cellule afin d'apporter des éléments d'explication à la forte dégradation observée avec la cellule C2.

4.4.2.4 Évolution des voltammogrammes, de la surface électro-active et du courant de perméation d'H_2

La figure 4.35 montre les voltammogrammes issus de la première phase de caractérisation pour l'EMC, les cellules de l'EMC et l'AME$_{0,2}$. Notons qu'une voltammétrie cyclique est nécessaire sur chaque cellule et aux bornes de l'EMC, afin d'obtenir un voltammogramme par cellule et pour l'EMC. Nous signalons également que la voltammétrie cyclique aux bornes de l'EMC est effectuée avec un profil de tension triangulaire d'une amplitude 5 fois plus élevée (4 V), afin que chaque cellule « voit » un profil de tension d'amplitude similaire au cas où la voltammétrie cyclique est effectuée séparément sur une cellule (0,8 V). Nous observons que les voltammogrammes des cellules sont relativement proches, sauf avec la cellule C4 qui est décalée vers des densités de courant plus élevées (voir un grossissement sur la figure D.8 en annexe D.2). Ceci dénote d'un courant de perméation d'H_2 plus important avec la cellule C4, comme nous le verrons par la suite. Ceci est cohérent avec les performances des cellules qui sont proches en début d'essai. En revanche, le voltammogramme de l'EMC est significativement différent avec les plateaux haut et bas davantage éloignés, ce qui correspondrait à une capacité de double couche plus élevée (voir section 2.3.6 pour une description des phénomènes visibles sur les voltammogrammes).

Nous observons également que les voltammogrammes des cellules et de l'EMC sont différents de ceux obtenus en MC. Le pic de désorption des protons H^+ est significativement plus faible et le pic lié à la sorption des ions dihydrogénophosphate semble davantage marqué. Après 529 h, les voltammogrammes ne semblent pas avoir significativement évolué, comme c'était également le cas avec les MC. Néanmoins, nous notons une diminution du pic de désorption des protons H^+ dans le cas des cellules comme de l'EMC (ce qui signifierait qu'il y a eu une diminution de la SEA).

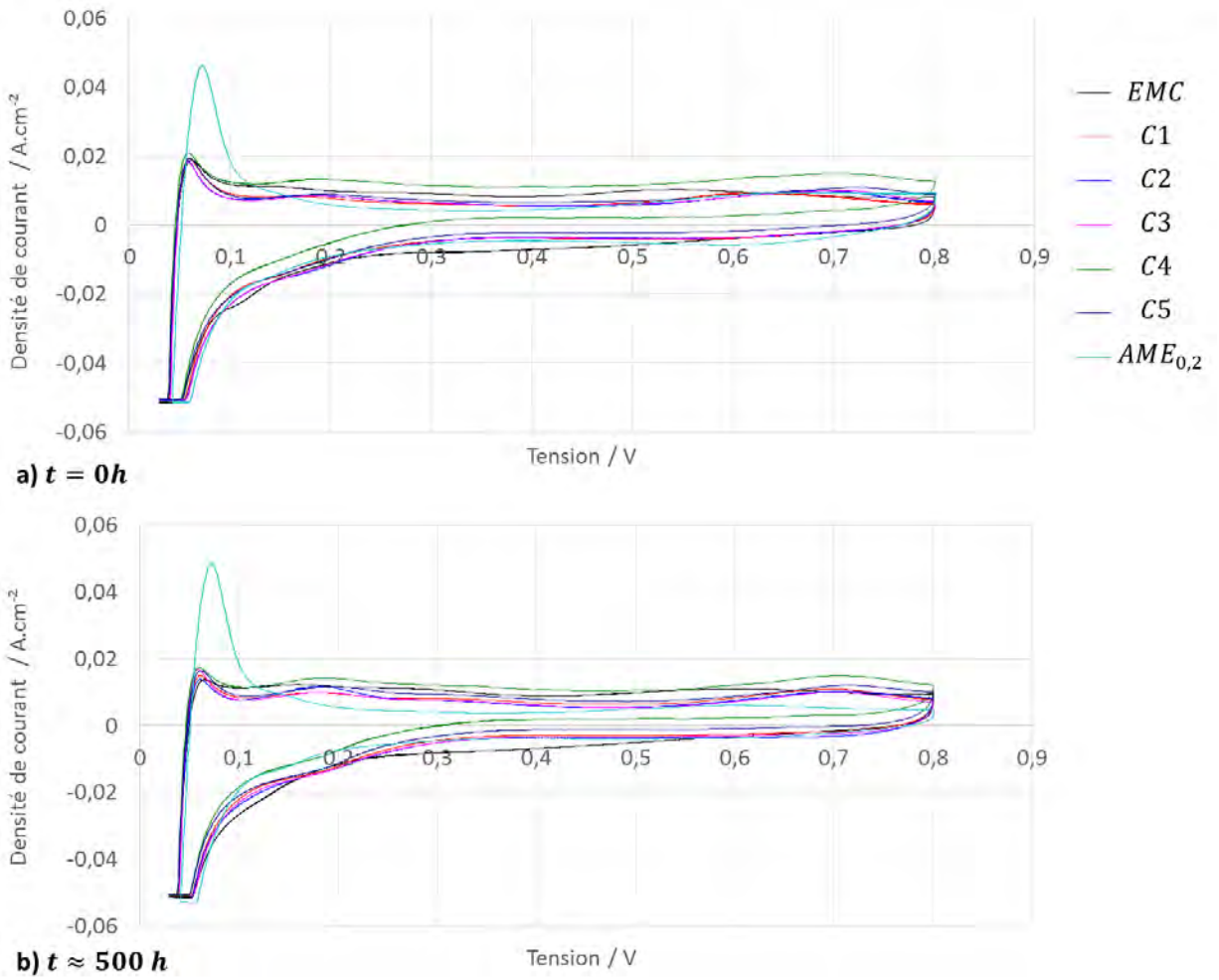


FIGURE 4.35 – Voltammogrammes de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'$AME_{0,2}$ obtenus en début d'essai (**a**) et aux alentours de 500 h (**b**) : 529 h et 544 h respectivement pour l'EMC et l'$AME_{0,2}$. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 $NL.min^{-1}$ pour l'$AME_{0,2}$ et 0,096/0,371 $NL.min^{-1}$ sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 $mV.s^{-1}$ pour l'EMC et 40 $mV.s^{-1}$ sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

La figure 4.36 montre le courant de perméation d'H_2 mesuré par voltammétrie cyclique au cours de l'essai. Contrairement aux cas des MC, des courants de perméation positifs ont été mesurés. De plus, les niveaux de courant de perméation mesurés sont cohérents avec les valeurs de TàV. En effet, au regard de la TàV nous pouvons classer les cellules les plus dégradées comme suit par ordre croissant : C2, C3, C1, C5 et C4 (avec C1 et C3 proches). Nous retrouvons ce classement en se basant sur les valeurs du courant de perméation en fin d'essai. En revanche, la TàV diminue lors des essais, ce qui devrait correspondre à une augmentation du courant de perméation. La cellule C4 présente donc le courant de perméation le plus élevé alors qu'elle possède les meilleures performances en fin d'essai. La cellule C2 quant à elle, montre le courant de perméation le plus faible alors qu'elle est significativement plus dégradée que les autres cellules en fin d'essai. Ceci est couramment observé en PàCMEP-BT ce qui oblige généralement

à suivre le courant de perméation séparément des performances, afin d'assurer une sûreté de fonctionnement de la PàC. En effet, un courant de perméation élevé peut entraîner une mise en court-circuit fluidique d'une AME au sein d'un EMC, ce qui peut être dangereux pour l'intégrité du système [Tog18 ; Gén16]. Nous observons également que le courant de perméation de l'EMC est proche du courant de perméation le plus faible (C2) ce qui est également couramment observé en PàCMEP-BT [Gén16]. Cependant, le courant de perméation de l'EMC augmente sensiblement durant l'essai, ce qui n'est pas cohérent avec l'évolution du courant de perméation des cellules.

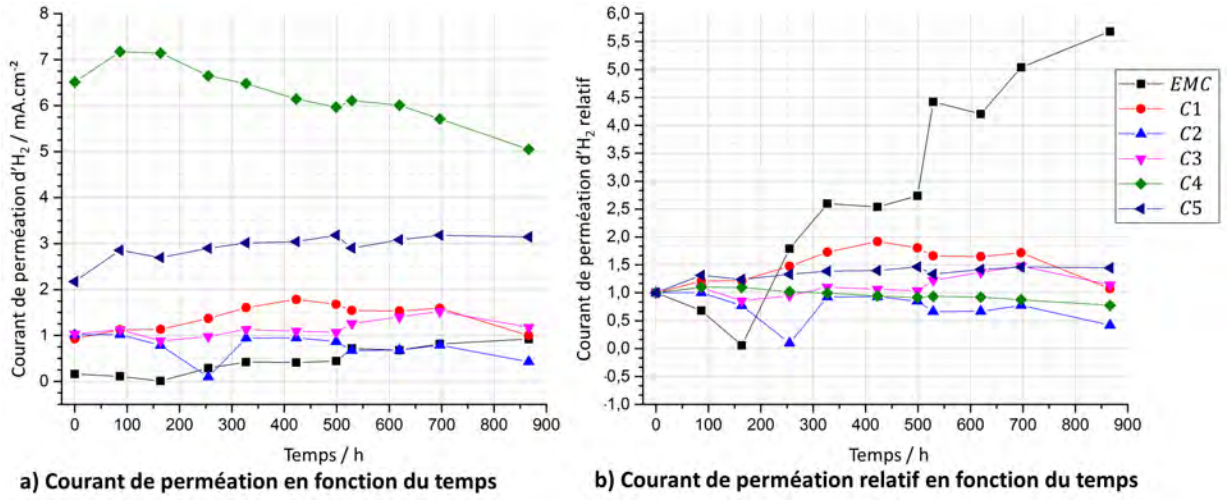


FIGURE 4.36 – Courant de perméation d'H_2 (estimé par voltammétrie cyclique) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,096/0,371 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

Nous notons également une corrélation évidente entre le courant de perméation mesuré et la tension maximale atteinte par les cellules, lors d'une voltammétrie cyclique effectuée aux bornes de l'EMC. Ceci est illustré sur la figure 4.37 lors de la voltammétrie cyclique n°10 à 697 h environ. Nous observons que plus le maximum de tension est élevé (sommet du triangle), plus le courant de perméation mesuré est élevé. Ceci avait déjà été observé en PàCMEP-BT et exploité pour du diagnostic de l'état de santé de la PàC durant la thèse de Thomas Génévé [Gén16].

La figure 4.38 montre l'évolution de la SEA au cours du temps pour l'EMC, les cellules de l'EMC, l'$AME_{0,2}$ et l'$AME_{0,2^*}$. La SEA est significativement plus faible qu'avec les essais en MC (comme nous l'avions observé sur les voltammogrammes), ce qui la rend plus proche des 145 $cm^2_{Pt}.cm^{-2}$ documentés en PàCMEP-HT [Gal13, Tab. 2 p. 6477]. Nous observons une augmentation de la SEA au cours de l'essai, ce qui n'est pas cohérent avec l'évolution des spectres d'impédance. De plus, la cellule C2 montre une des SEA les plus élevées, ce qui n'est pas cohérent avec ses performances plus faibles. De la même façon, la cellule C4 accuse la SEA la plus faible alors qu'elle possède les meilleures performances en fin d'essai. Ces incohérences peuvent être dues au fait que le pic de désorption des ions dihydrogénophosphate augmente lors de l'essai (ceci est illustré à l'aide de la cellule C2 sur la figure D.9 en annexe D.2), ce qui vient fausser la mesure de la SEA. Nous soulignons que l'augmentation de ce pic avec le temps confirmerait son lien avec un phénomène de désorption des ions dihydrogénophosphate. Il semble donc moins probable que ce pic soit lié à un élément du catalyseur (autre que du Pt) qui est un alliage à base de Pt.

Une seconde mesure de SEA a été effectuée à partir de l'aire sous le pic de désorption des protons H^+ uniquement (lorsqu'il était suffisamment différentiable du pic lié aux ions dihydrogénophosphate). La figure 4.39 montre les résultats obtenus. Nous obtenons une tendance globale à la décroissance sauf dans le cas du dernier voltammogramme qui possède une allure singulière par

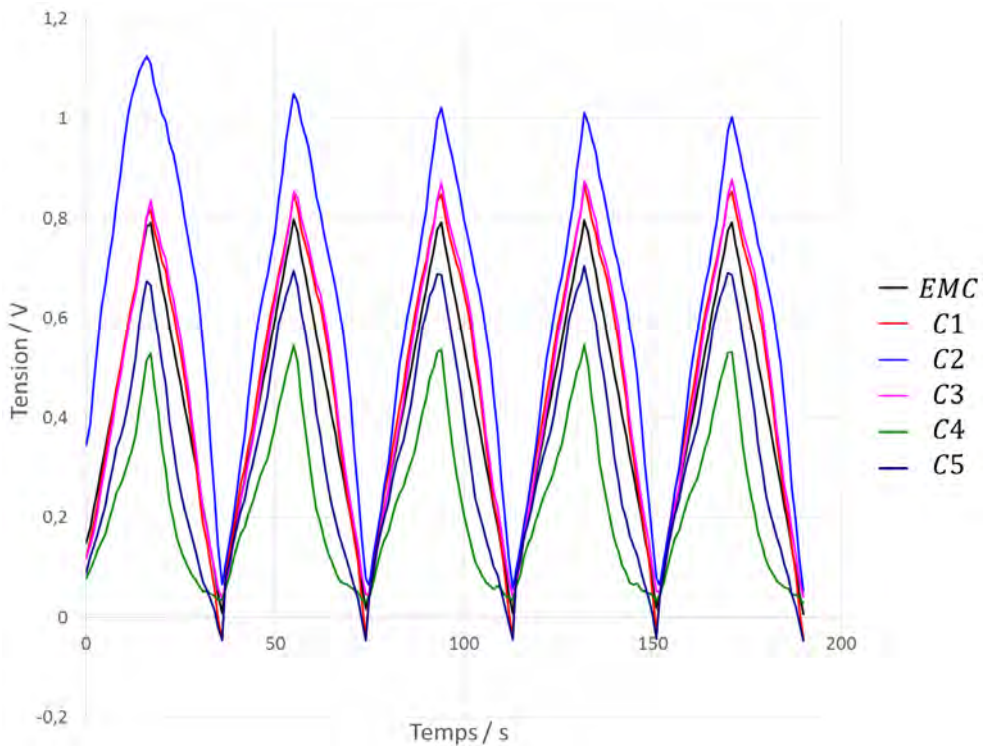


FIGURE 4.37 – Tensions de l'EMC et des cellules de l'EMC lors de 5 cycles de voltammétrie cyclique n°10 (à 697 h environ) effectuée aux bornes de l'EMC en fonction du temps. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,096/0,371 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 s.

rapport aux précédents voltammogrammes, et ce pour toutes les cellules de l'EMC. En effet, le pic de désorption des protons H^+ est fortement réduit et le pic lié aux ions dihydrogénophosphate est décalé vers des potentiels plus élevés (voir figure D.9 en annexe D.9). La cellule C2 montre cette fois la plus faible SEA, ce qui est cohérent avec ces faibles performances en fin d'essai (la valeur de la SEA à 250 h semble erronée car nous n'avons pas effectué suffisamment de cycles afin d'attendre une reproductibilité suffisante du voltammogramme). En revanche, la valeur de la SEA ne semble pas exploitable car trop faible et donc non représentative de la surface électro-active du catalyseur. La mesure de la SEA semble donc plus difficile avec l'EMC qu'avec les MC. Notons également que la SEA de l'EMC est toujours la plus faible avec ou sans prise en compte du pic de désorption des ions dihydrogénophosphate. Comme dans le cas du courant de perméation, le comportement de l'EMC vis-à-vis de la SEA semble proche de celui de la cellule montrant la plus faible SEA (cellule C2).

Nous soulignons également qu'aucune anomalie n'a été détectée sur les voltamogrammes permettant d'expliquer le deuxième incident observé sur la tension de la cellule C2 à 530 h environ (voir figure D.9 en annexe D.2). Concernant le premier incident, à 250 h, le voltammogramme n'a malheureusement pas été obtenu correctement. Cependant nous voyons sur la figure 4.38 que la tendance de variation de la SEA ne semble pas modifiée aux voisinage de 250 h (points avant et après 250 h).

La voltammétrie cyclique sur un EMC semble plus complexe à exploiter qu'avec une MC comme c'est couramment observé en PàCMEP-BT. En effet, la voltammétrie cyclique effectuée aux bornes de l'EMC est peu représentative des observations faites sur les cellules (SEA, courant de perméation d'H_2*). En particulier, l'estimation de la SEA semble plus fortement faussée par la désorption des ions dihydrogénophosphate de la surface du catalyseur. Il apparaît tout de même possible d'extraire la tendance de variation de la SEA en dissociant le pic de désorption des*

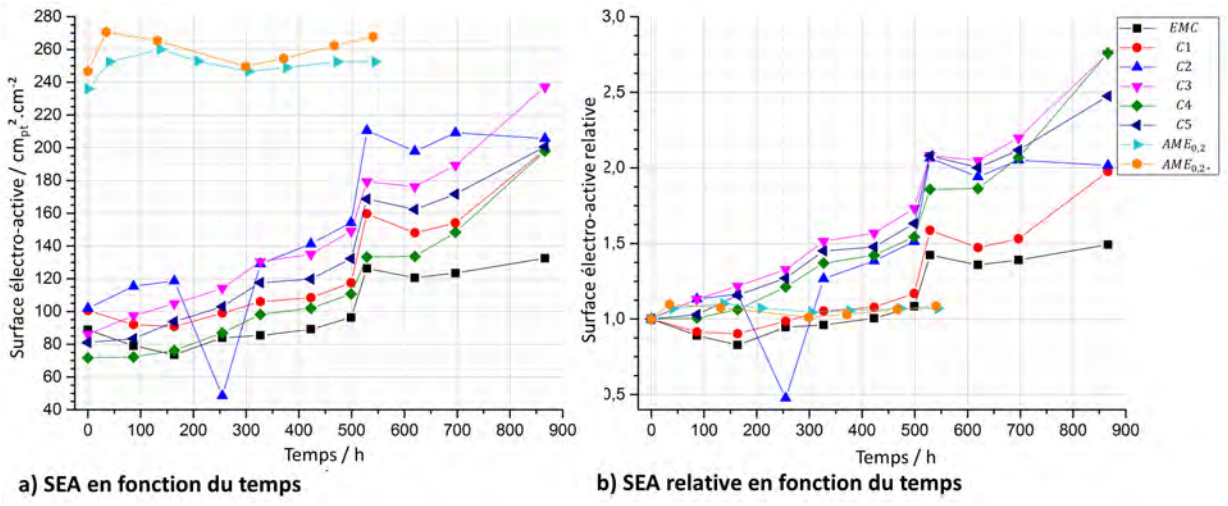


FIGURE 4.38 – Surfaces électro-actives de catalyseur (SEA), de l'EMC, des cellules de l'EMC, de l'$AME_{0,2}$ et de l'$AME_{0,2^*}$, estimées par voltammétrie cyclique (**a**) et SEA relative par rapport à la SEA obtenue grâce à la voltammétrie cyclique n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} pour les MC et 0,096/0,371 NL.min^{-1} sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

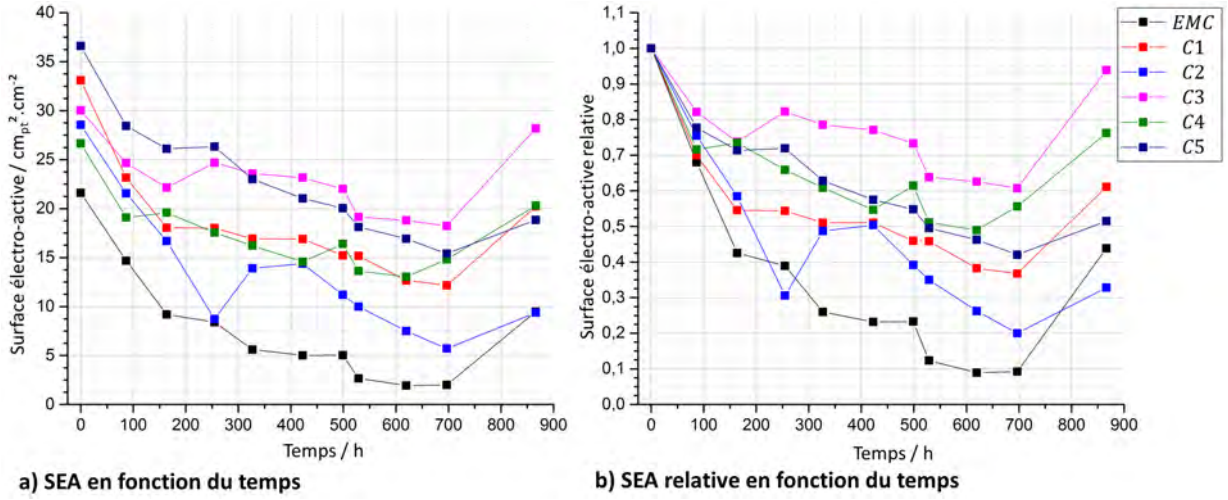


FIGURE 4.39 – Surfaces électro-actives de catalyseur (SEA), de l'EMC, des cellules de l'EMC, de l'$AME_{0,2}$ et de l'$AME_{0,2^*}$, estimées par voltammétrie cyclique (**a**) et SEA relative par rapport à la SEA obtenue grâce à la voltammétrie cyclique n°1 (**b**) en fonction du temps en endurance. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} pour les MC et 0,096/0,371 NL.min^{-1} sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

protons de celui des ions dihydrogénophosphate. De plus, les courants de perméation d'H_2 *mesurés semblent davantage cohérents avec la TàV que dans le cas des essais MC, à ceci près que le courant de perméation ne semble pas varier lors de l'essai.*

4.5 Conclusion du chapitre

Suite à l'exploitation des essais MC nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. *L'essai à* 0,6 A.cm^{-2} *semble avoir été le moins dégradant ;*
2. *Les essais à* 1 A.cm^{-2} *et* 0 A.cm^{-2} *semblent avoir été les plus dégradants avec majoritairement une dégradation supposée du support en carbone des électrodes et de l'électrolyte (perte*

d'acide phosphorique) *dans le premier cas et une dégradation du catalyseur et du support en carbone majoritaire dans le deuxième cas ;*

3. *Les caractérisations ont un impact significatif sur le vieillissement des composants, majoritairement à cause des tensions élevées explorées* (*supérieures à* 0,7 V) *;*
4. *La corrosion du support en carbone des électrodes est supposée être la dégradation majeure observée dans le cas des essais entre* 0,1 $A.cm^{-2}$ *et* 0,6 $A.cm^{-2}$ *incluses ;*
5. *Le taux de dégradation calculé grâce à la tension durant les phases d'endurance ne semble pas être un indicateur pertinent afin de comparer des essais dont la mise en œuvre diffère. Il apparaît préférable d'utiliser le taux calculé durant les courbes de polarisation ;*
6. *La modélisation des courbes de polarisation « tronquées » en dessous de* 0,2 $A.cm^{-2}$ *semble prometteuse grâce à la mise en commun de* β *entre les courbes de polarisation et le fait d'avoir fixé* α *à une valeur constante.*

Malgré la faible durée des essais d'endurance réalisés (∼500 h)*, de nombreux enseignements ont pu être tirés. Le courant de* 0,2 $A.cm^{-2}$ *utilisé quasi-unanimement comme courant nominal pour la PàCMEP-HT est donc fortement remis en question. Notons également que l'essai à vide* (0 $A.cm^{-2}$) *vient confirmer l'extrême sensibilité de la PàCMEP-HT aux tensions élevées comparé à la PàCMEP-BT. De plus, nous avons mis en évidence que le taux de dégradation en endurance doit être utilisé avec précaution, afin de comparer des essais effectués dans des conditions différentes. Or, c'est le plus souvent ce taux qui est communiqué dans la littérature. L'utilisation du taux calculé durant les courbes de polarisation semble davantage pertinent, mais il est moins facilement accessible* (*nécessite d'effectuer une caractérisation*) *et restera difficile à comparer avec d'autres équipes de recherche, puisque les conditions d'obtention des courbes de polarisation peuvent varier.*

Ces conclusions nous amènent à envisager des perspectives de travaux afin de compléter les résultats obtenus durant cette thèse, comme par exemple :

1. *Une campagne similaire pourrait être effectuée en minimisant, voire en supprimant, les caractérisations afin d'en étudier l'impact sur la dégradation des AME ;*
2. *Il semblerait intéressant d'explorer d'autres densités de courant en endurance, d'autant plus aux alentours de* 0,6 $A.cm^{-2}$*, afin de déterminer la densité de courant optimale vis-à-vis des dégradations ;*
3. *Une étude apparaît nécessaire en ce qui concerne la corrosion du carbone. Il serait intéressant de déterminer un indicateur de cette dégradation que l'on pourrait suivre en temps réel* (*comme la quantité de dioxyde de carbone dans les gaz d'échappement cathodiques*) *;*
4. *Des travaux sont nécessaires afin d'utiliser le taux de dégradation durant les courbes de polarisation, dans le but de comparer différents essais. En effet, l'impact de la mise en œuvre des courbes de polarisation sur cet indicateur mérite d'être investigué. Il serait également intéressant de chercher à minimiser le nombre de points de la courbe de polarisation* (*impact sur la modélisation à étudier dans ce cas*) *voire, à l'extrême, d'effectuer un seul palier de courant utilisé comme point de comparaison entre les essais.*

L'unique essai avec un EMC effectué nous a permis d'obtenir de nombreux résultats grâce à la richesse et la complexité amenées par « l'effet empilement ». De multiples enseignements ont pu être tirés comme notamment :

1. *Les voltammogrammes sont sensiblement différents de ceux obtenus en MC ;*
2. *La surface électro-active des EMC PàCMEP-HT semble plus difficilement mesurable par voltammétrie cyclique comparé aux cas des MC ;*
3. *Le courant de perméation apparaît plus facilement mesurable qu'avec des MC ;*

4. *L'« effet empilement » semble avoir un impact sur la TàV en début comme en fin d'essai.*

Dans la continuité de l'essai EMC, les travaux suivants pourraient être envisagés :

1. *Il serait intéressant d'effectuer des essais d'endurance à différentes densités de courant afin de les comparer aux essais MC ;*
2. *Lors de futurs essais similaires, il semble nécessaire d'obtenir les spectres d'impédance de chaque cellule de l'EMC afin d'avoir davantage d'éléments pour expliquer les dégradations observées ;*
3. *Afin de mieux visualiser « l'effet de l'empilement », il pourrait être envisagé d'effectuer des essais sur un EMC comportant davantage de cellules. Néanmoins, l'interprétation des résultats deviendra encore plus complexe comparé au format de* 5 *cellules qui semble permettre d'obtenir des résultats proches des MC, ce qui facilite les interprétations.*

Plus globalement, il semblerait pertinent d'automatiser davantage les essais afin de faciliter les comparaisons entre les composants. De plus, une analyse post-mortem des AME semblerait utile afin de visualiser les modifications du support en carbone des électrodes, ou encore, du catalyseur par exemple dans le cas d'une analyse au microscope électronique à balayage.

Ces essais exploratoires nous ont donc permis d'en apprendre davantage sur la technologie PàCMEP-HT en MC comme en empilement, résultats encore rares dans la littérature concernant cette technologie comparé à la PàCMEP-BT.

Références bibliographiques du chapitre

[Ald93] V. Alderucci, V. Recupero, E. Passalacqua, R. di Leonardo, M. Laganà et N. Giordano. "Influence of the Operating Conditions and of the Ageing upon the Electrochemical Performance of a Phosphoric Acid Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 42.3 (fév. 1993), p. 365-376.

[Cha13b] Y. Chatillon. "Méthodes Électrochimiques Pour La Caractérisation Des Piles à Combustibles de Type PEM En Empilement". Thèse de doct. Université de Lorraine, sept. 2013.

[Fon05] G. Fontès. "Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques". Thèse de doct. 2005.

[Gal13] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno et R. Marchesi. "Degradation in Phosphoric Acid Doped Polymer Fuel Cells : A 6000 h Parametric Investigation". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.15 (mai 2013), p. 6469-6480.

[Gén16] T. Génevé. "Méthodes de Diagnostic Des Piles à Combustible". Thèse de doct. Fév. 2016.

[Har11b] C. Hartnig et T. J. Schmidt. "Simulated start–stop as a rapid aging tool for polymer electrolyte fuel cell electrodes". In : *Journal of Power Sources* 196.13 (1er juill. 2011), p. 5564-5572.

[Hen10] C. Hensche. *Celtec-P series membrane electrode assembly technical information brochure*. BASF Fuel Cells GmbH, 2010.

[Kim14b] J. Kim, M. Kim, T. Kang, Y.-J. Sohn, T. Song et K. H. Choi. "Degradation modeling and operational optimization for improving the lifetime of high-temperature PEM (proton exchange membrane) fuel cells". In : *Energy* 66 (1er mars 2014), p. 41-49.

[Lab16] I. Labach. "Caractérisation et modélisation de Piles à combustible et d'Electrolyseurs PEM à conditions opératoires variables, en vue de leur association". Thèse de doct. INP Toulouse, 2016.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Second edition. Wiley, 2003.

[Lee12] K.-S. Lee, B.-S. Lee, S. J. Yoo, S.-K. Kim, S. J. Hwang, H.-J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, J. W. Yun, S. W. Nam, T.-H. Lim et J. H. Jang. "Development of a Galvanostatic Analysis Technique as an In-Situ Diagnostic Tool for PEMFC Single Cells and Stacks". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. XII International Symposium on Polymer Electrolytes : New Materials for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells 37.7 (avr. 2012), p. 5891-5900.

[Men08] M. M. Mench, éd. *Fuel Cell Engines*. en. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., jan. 2008.

[Moç10] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones et J. Rozière. "Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H3PO4/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications". en. In : *Fuel Cells* 10.2 (avr. 2010), p. 299-311.

[Moç09] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, R. Barrera et S. Ginocchio. "Long Term Testing in Continuous Mode of HT-PEMFC Based H3PO4/PBI Celtec-P MEAs for μ-CHP Applications". en. In : *Fuel Cells* 9.4 (août 2009), p. 325-348.

[Mod09] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov et N. M. Zagudaeva. "Degradation of High Temperature MEA with PBI-H3PO4 Membrane in a Life Test". In : *Electrochimica Acta* 54.27 (nov. 2009), p. 7121-7127.

[Ney05] K. C. Neyerlin, H. A. Gasteiger, C. K. Mittelsteadt, J. Jorne et W. Gu. "Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 152.6 (jan. 2005), A1073-A1080.

[Oon12] Y. Oono, A. Sounai et M. Hori. "Long-Term Cell Degradation Mechanism in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 210 (juill. 2012), p. 366-373.

[Phl19] V. Phlippoteau. "Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible". Thèse INP Toulouse. Thèse de doct. 2019.

[Qi06] Z. Qi et S. Buelte. "Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBI–H3PO4 Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1126-1132.

[Ros79] P. N. Ross. "Structure Sensitivity in the Electrocatalytic Properties of Pt I . Hydrogen Adsorption on Low Index Single Crystals and the Role of Steps". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 126.1 (jan. 1979), p. 67-77.

[Sch09] T. J. Schmidt. "High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights". en. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. Büchi, M. Inaba et T. J. Schmidt. Springer New York, 2009, p. 199-221.

[Sch08a] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. "Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode". In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers presented at the10th ULM ElectroChemical DaysW. Tillmetz, J. Lindenmayer10th Ulm ElectroChemical Days 176.2 (1er fév. 2008), p. 428-434.

[Tog18] M. Tognan. "Étude de dégradations des performances de Piles à combustible PEM BT alimentées en H2/O2 lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement". Thèse de doct. INP Toulouse, 2018.

[Wer16] C. Werner, G. Preiss, F. Gores, M. Griebenow et S. Heitmann. "A Comparison of Low-Pressure and Supercharged Operation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Systems for Aircraft Applications". In : *Progress in Aerospace Sciences* 85 (août 2016), p. 51-64.

[Xia05] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple et B. C. Benicewicz. "High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process". In : *Chemistry of Materials* 17.21 (oct. 2005), p. 5328-5333.

[Yu08] S. Yu, L. Xiao et B. C. Benicewicz. "Durability Studies of PBI-Based High Temperature PEMFCs". en. In : *Fuel Cells* 8.3-4 (juill. 2008), p. 165-174.

Conclusion générale

Ces premiers travaux prospectifs concernant la PàCMEP-HT nous ont permis de nous familiariser avec cette technologie. De nombreux aspects ont été explorés, allant de la sensibilité aux conditions opératoires, jusqu'au vieillissement, en passant par la modélisation quasi-statique.

L'étude bibliographique nous a notamment appris qu'il y avait de nombreuses similitudes entre la PàCMEP-BT, la PàCAP et la PàCMEP-HT. La PàCMEP-BT et la PàCAP étant plus documentées que la PàCMEP-HT, leur étude est intéressante afin de mieux comprendre la PàCMEP-HT.

Le second chapitre nous a permis de tirer certaines conclusions concernant le comportement des AME PàCMEP-HT en monocellule. Certaines de ces conclusions sont listées ci-dessous :

- *les trois modèles d'AME PàCMEP-HT testés ont une sensibilité à la température au premier ordre, devant la surstœchiométrie d'air ;*
- *l'impact de la surstœchiométrie d'*H_2 *semble négligeable, comparé à celui de la surstœchiométrie d'air, dans la plage étudiée (entre* 1,05 *et* 1,35*) ;*
- *le fonctionnement à des surstœchiométries d'air relativement faibles* (1,5) *n'entraîne pas un comportement instable (non reproductible) à fort courant contrairement à ce qui aurait été attendu avec une PàCMEP-BT ;*
- *la stabilité et la reproductibilité des spectres d'impédance en PàCMEP-HT permettrait à la spectroscopie d'impédance de devenir une caractérisation suffisamment fiable pour être utilisée afin d'effectuer du diagnostic en ligne.*

Dans le troisième chapitre nous nous sommes concentrés sur la modélisation d'un AME Advent^{PBI}*. Les principales conclusions de ces travaux sont les suivantes :*

- *la modélisation quasi-statique développée au LAPLACE semble suffisamment robuste pour s'adapter à la technologie PàCMEP-HT ;*
- *la prise en compte de la surstœchiométrie d'air de façon empirique permet de réduire considérablement le nombre de paramètres à identifier et d'obtenir un modèle prédictif dans les plages de températures et de surstœchiométries étudiées ;*
- *la méthode multicourbe de polarisation développée durant ces travaux semble résoudre partiellement la multimodalité du problème, en décorrélant certains paramètres via leur mutualisation entre plusieurs courbes de polarisation obtenues à différentes conditions opératoires.*

Le quatrième et dernier chapitre traite des résultats d'essais de vieillissement en monocellule et en empilement multicellule (dit aussi « stack »). Les conclusions majeures concernant ces travaux sont les suivantes :

- *l'essai d'endurance, en monocellule, à une densité de courant constante de* $0{,}6\,\mathrm{A.cm^{-2}}$ *semble avoir engendré le moins de dégradation par rapport aux autres essais d'endurance ;*

- *les caractérisations ont un impact significatif sur le vieillissement des composants, majoritairement à cause des tensions élevées explorées (supérieures à* $0{,}7\,\mathrm{V}$*) et de leur fréquence/durée élevée ;*
- *le taux de dégradation calculé grâce à la tension durant les phases d'endurance ne semble pas être un indicateur pertinent afin de comparer des essais dont la mise en œuvre diffère. Il apparaît préférable d'utiliser le taux calculé durant les courbes de polarisation. Néanmoins il est nécessaire de connaitre l'impact de ces caractérisations et de chercher à le minimiser ;*
- *la dégradation est quasiment deux fois plus élevée en empilement multicellule qu'en monocellule ;*
- *les voltammogrammes obtenus en empilement sont sensiblement différents de ceux obtenus en monocellule, ce qui engendre une surface électro-active plus délicate à mesurer mais, a contrario, un courant de perméation plus facilement mesurable ;*
- *l'« effet empilement » semble avoir un impact sur la tenson à vide (TàV) en début comme en fin d'essai (TàV plus faible qu'en monocellule).*

Les futurs travaux inspirés par cette thèse sont nombreux étant donné qu'il s'agissait d'une thèse prospective sur la technologie. Ci-dessous, sont listés quelques travaux qui nous semblent nécessaires afin de confirmer et d'enrichir les principaux résultats que nous avons obtenus :

- *réitérer les essais majeurs (études de sensibilité, essais de vieillissement) de cette thèse sur d'autres AME afin d'étudier la reproductibilité des résultats ;*
- *effectuer une étude de sensibilité réduite sur un AME* $Advent^{PBI}$ *afin de valider les résultats de la modélisation sur des plans d'expérience fractionnaires, minimiser la dégradation de l'AME et valider la reproductibilité des essais ;*
- *extrapoler la méthode d'identification multicondition opératoire à un modèle dynamique (balayage sinusoïdal et spectroscopie d'impédance) et à un modèle des voltammogrammes ;*
- *confirmer l'hypothèse de la corrosion du carbone lors des caractérisations via une mesure de la production de dioxyde de carbone à l'échappement cathodique ;*
- *étudier l'impact des caractérisations seules sur la dégradation, car nous avons vus lors de ces travaux que les longues périodes de caractérisations semblent avoir un impact majeur ;*
- *effectuer des essais de vieillissement à différents courants constants en empilement multicellule. Des essais de vieillissement en régime dynamique de courant, sur des profils de missions chahutés, pourraient être envisagés. Néanmoins, peu de connaissances ont été emmagasinées à courant constant à l'heure actuelle dans la littérature (en empilement comme en monocellule), donc cela semble être une étape encore incontournable ;*
- *les essais en empilement multicellule représente logiquement l'étape suivante de ces travaux. La nouvelle génération d'empilement de chez SAFRAN est régulée en température via un circuit d'huile et un thermorégulateur, ceci augmente significativement la stabilité en température et évite la forte dégradation parfois observée durant les courbes de polarisation. Ce nouveau modèle d'empilement permettra donc probablement de conduire des campagnes d'essais plus instructives que celles présentées durant ces travaux qui étaient, quant à elles, fortement prospectives.*

Suites à ces travaux et selon la littérature, la PàCMEP-HT apparaît comme une technologie prometteuse au vu de ses avantages, par rapport à la PàCMEP-BT, comme notamment :

- *pas d'humidification des gaz nécessaire ;*
- *fonctionnement à pression atmosphérique ;*
- *faibles surstœchiométries de gaz utilisables (propice à la production d'air appauvri en oxygène pour une application aéronautique pour l'inertage des réservoirs par exemple) ;*

- *flexibilité d'utilisation une fois la température de fonctionnement atteinte (pas de problèmes d'assèchement après un arrêt longue durée ou d'évacuation de l'eau après un engorgement) ;*
- *régulation de la température moins critique qu'en PàCMEP-BT grâce à une plus large plage de fonctionnement en température (entre* 120 °C *et* 180 °C *environ) et un plus grand écart de température avec l'extérieur (ce qui augmente la réactivité du système de régulation en température en cas de refroidissement) ;*
- *plus grandes qualité de la chaleur produite comparé à la PàCMEP-BT.*

Notons également que, contrairement à ce que laisse penser la littérature, les performances de la PàCMEP-HT semblent comparables à celles de la PàCMEP-BT à pression atmosphérique. Avec les avantages cités plus haut, il est fort probable, qu'à l'échelle du système, la PàCMEP-HT soit plus intéressante que la PàCMEP-BT pour une application donnée. La température élevée permet de minimiser la masse et le volume du système de refroidissement, ce qui peut être indispensable dans le cas d'une application embarquée avec une température ambiante élevée (citons par exemple le cas d'une application ferroviaire dans une zone aride d'Amérique du nord sur une voie ferrée non électrifiée ou encore, le cas d'un avion sur le tarmac d'un aéroport dans une zone aride). L'absence d'engorgement, de gestion de l'humification et l'utilisation de faibles surstœchiométries de gaz pourraient permettre une simplification du système dans son ensemble. La tolérance aux impuretés ouvre la voie à l'utilisation d'hydrogène moins pur, voire un couplage de la PàC directement avec un reformeur couplé à un système de purification des gaz simplifié.

En terme de durée de vie, des performances comparables à la PàCMEP-BT ont déjà été obtenues en monocellule (40 000 h).

Néanmoins, il apparait évident que la technologie PàCMEP-HT est loin de pourvoir être intégrée dans un avion à l'heure actuelle. L'aspect sécurité, vis-à-vis notamment de la température élevée de fonctionnement, du fluide caloporteur du système de régulation en température (ex. huile, kérosène) et du stockage de l'hydrogène sous pression. Cette intégration parait cependant tout à fait réalisable au regard des éléments critiques, d'un point de vue sécurité, qui sont déjà présents dans des aéronefs (ex. présence de kérosène parfois utilisé comme fluide caloporteur pour certains équipements, présence de réacteurs et de turbines, présence de circuits électriques et hydrauliques). La seule difficulté réside dans l'absence de normes et de spécifications aéronautiques officielles concernant les systèmes à PàC. Les avionneurs et les équipementiers devront donc développer eux mêmes les bases des futures normes comme ce qui est fait actuellement pour l'intégration de circuits électriques de « haute tension aéronautique » (supérieure à 400 V). *Ceci demande aux industriels de l'aéronautique de dépenser des sommes conséquentes en recherche et développement et ce, notamment afin de développer leurs propres moyens d'essai et de « précertification ».*

Au-delà de l'aspect sécurité, le diagnostic en ligne de l'état de santé du système PàC semble indispensable. Or, à l'heure actuelle, peu voire pas, de moyens fiables existent permettant de déterminer la capacité d'une PàC à assurer sa mission sur le moment et dans un futur proche (durant le vol par exemple). La tension de la PàC, à un courant donné, devient ainsi un des seuls indicateurs facilement accessibles et de manière robuste. En revanche, il ne renseigne pas l'utilisateur sur la capacité de la PàC à pouvoir fournir la puissance nécessaire à un courant plus élevé. Il peut néanmoins servir d'indicateur pour effectuer des maintenances préventives : par exemple pour changer une cellule ou tout l'empilement avant qu'il ne soit trop tard pour assurer la mission (notons que le changement d'une unique cellule d'un empilement, sans affecter les autres cellules, est un procédé encore peu maitrisé et il est d'autant plus délicat avec l'utilisation de plaques bipolaires métalliques qui sont relativement souples comparées à des plaques en graphite ou en composite). La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) nourrit beaucoup d'espoir depuis de nombreuses années comme indicateur pertinent afin d'effectuer du diagnostic. Cependant, sa mise en œuvre reste délicate notamment via sa sensibilité aux perturbations électromagnétiques et donc à la position des câbles de mesure dans l'espace et via la nécessité d'utilisation d'appareils de

mesure précis sur différentes plages de courant allants du milliampère aux centaines d'ampère et possédant des fréquences d'acquisition d'au moins 200 kHz. *Son interprétation est également sensible à cause, par exemple, de la présence de phénomènes parasites modifiants les spectres obtenus (oscillations de la pression des gaz dans les canaux d'alimentation et/ou impact de l'oxydation du catalyseur en platine, voir section 2.3.2.1). A cause de toutes ces difficultés et du fait qu'elle ne donne accès qu'à la « dérivée des pertes », la SIE reste donc, pour l'instant, quasi-inutilisable pour du diagnostic en ligne sauf peut-être pour l'estimation de la résistance ohmique totale de la PàC (R_{HF}, voir section 2.3.3), mais des travaux semblent encore nécessaires afin d'attribuer un degré de confiance suffisant à ce paramètre. Les autres caractérisations « classiques » sont probablement trop intrusives pour être utilisées durant la mission de la PàC (à moins qu'un système de compensation de puissance ne soit prévu) et leur interprétation ou leur mise en œuvre peuvent être également délicate. On citera par exemple la courbe de polarisation (potentiellement dégradante), le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude (potentiellement dégradant), la voltammétrie cyclique (potentiellement dégradante, reproductibilité et interprétation difficiles) ou encore l'échelon de courant qui permet d'accéder à la résistance totale de la PàC (non abordé durant ces travaux, mise en œuvre délicate). Même avec des indicateurs fiables et pertinents, des algorithmes de décision restent encore à développer concernant la capacité du système PàC à assurer sa mission.*

Une fois les aspects sécurité et diagnostic en ligne surmontés, il restera encore l'aspect intégration. En effet, à l'heure actuelle, pour le remplacement d'un groupe auxiliaire de secours (APU en anglais pour « Auxiliary Power Unit ») par exemple, un système PàC n'est pertinent que si l'on valorise bon nombre de ses sous-produits. La chaleur produite, par exemple, peut être valorisée pour le chauffage des plats ou de l'air par exemple. L'eau produite, quant à elle, peut être utilisée pour les sanitaires par exemple, afin de diminuer l'eau à embarquer au décollage. De plus, l'air appauvri en O_2, produit coté cathode, pourrait être exploité afin d'inerter les réservoirs de kérosène, ce qui éviterait d'embarquer de l'azote ou un générateur d'azote. On devine aisément que la valorisation de tous ces sous-produits va demander une intégration complexe du système PàC dans l'avion avec des réseaux d'eau, de chaleur, de gaz d'inertage et de circuit de fluide de régulation thermique.

Néanmoins, l'intégration et la sécurité sont tout a fait surmontables avec les technologies actuelles (nul besoin de rupture technologique a priori). De même, le diagnostic en ligne reste encore un défi à relever mais il se situe au niveau méthodologie et non pas au niveau technologique. Ces chalenges sont valables pour tout système PàC en application embarqué a priori, autant pour la PàCMEP-BT que pour la PàCMEP-HT. Concernant particulièrement la PàCMEP-HT, les deux plus grands verrous à son développement, semblent être la montée en température et la durée de vie des plaques bipolaires métalliques dans les conditions d'utilisation (due à l'environnement corrosif). Notons également que deux défis majeurs seraient de garantir une bonne conduction protonique dans la couche catalytique tout en réduisant l'interaction entre l'acide phosphorique et le catalyseur (entrainant sa passivation partielle) et limiter les fuites d'acide dans la couche de diffusion. Ceci permettrait d'augmenter les performances de la PàC, de diminuer la quantité de catalyseur et partant le coût du système global.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

ANNEXES

Présentée et soutenue par

Sylvain RIGAL

Le 10 décembre 2020

Étude du vieillissement et modélisation des piles à combustible PEM Hautes Températures (PEM-HT)

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications : du système au nanosystème**

Spécialité : **Génie Electrique**

Unité de recherche :

LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie - CNRS-UPS-INPT

Thèse dirigée par

Christophe TURPIN et Amine JAAFAR

Jury

M. Yann BULTEL, Rapporteur
M. Samir JEMEI, Rapporteur
M. Jacques ROZIÈRE, Examinateur
Mme Melika HINAJE, Examinatrice
M. Christophe TURPIN, Directeur de thèse
M. Amine JAAFAR, Co-encadrant de thèse

Mme Marion SCOHY, invitée
M. Théophile HORDÉ, invité
M. Fabio COCCETTI, invité

Annexe A

État de l'art complémentaire au chapitre 1 - État de l'art concernant la modélisation et l'étude du vieillissement de la PàCMEP-HT

Sommaire du chapitre

A.1 Figures annexées . . . 216
A.2 Le système à PàC . . . 221
A.3 Différentes technologies de PàC . . . 221
A.4 La PàC à acide phosphorique (PàCAP) . . . 223
A.4.1 Applications et fabricants de PàCAP . . . 224
A.4.2 Les composants de la PàCAP . . . 224
A.4.2.1 L'électrolyte de la PàCAP . . . 226
A.4.2.2 Les électrodes de la PàCAP . . . 228
A.4.3 La température de fonctionnement de la PàCAP . . . 228
A.4.4 Inconvénients de la PàCAP . . . 229
A.5 La PàC à membranes échangeuses de protons haute température (PàCMEP-HT) . . . 230
A.5.1 Inconvénients de la PàCMEP-BT par rapport à d'autres technologies de PàC . . . 230
A.5.2 Solutions à l'étude en vue d'élever la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT . . . 231
A.5.2.1 Utilisation de l'eau comme solvant . . . 231
A.5.2.2 Utilisation d'un électrolyte anhydre . . . 233
A.5.3 Le PoliBenzimidazole (PBI) dopé à l'acide phosphorique . . . 233
A.5.3.1 A propos du PoliBenzimidazole (PBI) . . . 233
A.5.3.2 Interaction entre l'H_3PO_4 et le PBI . . . 234
A.5.3.3 A propos du PBI APP . . . 243
A.5.4 Positionnement de la PàCMEP-HT par rapport aux autres technologies de PàC . . . 245
A.5.4.1 Avantages de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT . . . 245
A.5.4.2 Applications de la PàCMEP-HT . . . 249
A.5.4.3 Informations complémentaires à propos de BASF Fuel Cell . . . 250
A.6 Compléments concernant la modélisation de la PàCMEP-HT . . . 251
A.6.1 Pertes par diffusion des gaz : cas de deux couches de diffusion . . . 251
A.6.2 Pertes d'activation : comparatif des différentes approximations de la loi de Butler-Volmer . . . 251

A.6.3 Exemple de modélisation du vieillissement . . . 253
A.6.4 Modèle d'impédance . . . 255
A.6.4.1 Dérivation du modèle quasi-statique . . . 257
A.7 Vieillissement des PàCMEP-HT . . . 258
A.7.1 Dégradation de la SEA . . . 258
A.7.1.1 A propos de la croissance des particules de platine (Pt) . . . 259
A.7.1.2 A propos de la dissolution/redéposition des particules de platine (Pt) . . . 260
A.7.1.3 Caractéristiques de la dégradation de la SEA en PàCAP . . . 261
A.7.2 Dégradations dues aux plaques bipolaires . . . 263
A.7.3 Impact des cycles marche/arrêt sur la durée de vie . . . 264
Références bibliographiques du chapitre . . . 265

Figures

B.1 Illustration d'un profil de courant en escalier de courant permettant l'obtention d'une courbe de polarisation aller-retour. La fin des paliers « aller » est marquée d'un point rouge et la fin des paliers « retour » d'un point vert. Adapté de la figure I-13 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 40]. . . . 277
B.2 Illustration d'un profil de courant en escalier de courant permettant l'obtention de courbe de polarisation aller-retour avec des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique (SIE) à la fin de chaque palier de courant. Adapté de la figure I-20 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 45]. . . . 277
B.3 Illustration de la technique d'entrelacement des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique (SIE). Adapté des figures I-16 et I-17 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 43]. . . . 278
B.4 Illustration d'un profil de courant permettant d'effectuer un balayage sinusoïdal en courant avec des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique Ciblées (SIEC) superposée tout le long de la caractérisation. Adapté de la figure I-22 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 46]. . . . 278
B.5 Illustration du profil de tension type imposé à la PàC durant une voltammétrie cyclique. Adapté de la figure I-8 de la thèse de Thomas Génévé [Gén16, p. 20]. . . . 279
B.6 Courbes de polarisation (×) et puissances associées (○) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 280
B.7 Courbes de polarisation (×) et puissances associées (○) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 140 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 281
B.8 Courbes de polarisation (□) et puissances associées (○) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types de gaz oxydants (symbole plein : O_2, symbole vide : air) avec l'AME DPS^{PBI} à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 281
B.9 Tension de cellule de type AME Advent^{PBI} à 0,2 A.cm^{-2} pour différentes surstœchiométries de gaz (○ et axe de gauche : différents λ_{air} à λ_{H2} constant et égal à 1,2 , □ et axe de droite : différents λ_{H2} à λ_{air} constant et égal à 2). Figure similaire à la figure 2.7 à la section 2.3.1.3 mais avec un grossissement de l'axe concernant la surstœchiométrie d'H_2. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. . . . 282
B.10 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures (◇ : 180 °C, □ : 160 °C, ○ : 140 °C) et à $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. . . . 282

B.11 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}50 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 283

B.12 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 283

B.13 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 284

B.14 Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 284

B.15 Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 285

B.16 Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 285

B.17 Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 286

B.18 Illustration de la pente à 45° observée sur spectres d'impédance (représentés dans un diagramme de Nyquist) obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant avec un AME Advent^{PBI} entre 10 kHz et 500 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 287

B.19 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant, entre 1,07 et 0,1 A.cm^{-2} (+ : Aller et $\circ$: Retour), avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La R_{BF} ($\blacktriangle$) est représentée, à titre indicatif, pour les courants « Aller » seulement. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 288

B.20 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 1,07 et 0,5 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle lorsque le courant diminue ($j_{cell} \searrow$). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole $\blacktriangle$) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 288

B.21 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle selon le sens de variation du courant (j_{cell} ↘ : diminution du courant, j_{cell} ↗ : augmentation du courant). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 289

B.22 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 0,7 et 0,03 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle selon le sens de variation du courant (j_{cell} ↘ : diminution du courant, j_{cell} ↗ : augmentation du courant). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 289

B.23 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (**a** : 0,8 A.cm^{-2}, **b** : 0,4 A.cm^{-2}, **c** : 0,2 A.cm^{-2}, **d** : 0,1 A.cm^{-2}) avec différents AME (○ : AME Advent^{PBI}, □ : AME DPS^{PBI}, ◇ : AME Advent^{TPS}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 290

B.24 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (◇ : 0,7 A.cm^{-2}, □ : 0,2 A.cm^{-2}, ○ : 0,06 A.cm^{-2}) à différentes températures (rouge : 180 °C, vert : 160 °C, bleu : 140 °C) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 291

B.25 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air (○) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 291

B.26 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME DPS^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air (○) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 292

B.27 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{TPS} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air (○) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 292

B.28 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (◇ : 0,7 A.cm^{-2}, □ : 0,2 A.cm^{-2}, ○ : 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}. 293

B.29 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (◇ : 0,7 A.cm^{-2}, □ : 0,2 A.cm^{-2}, ○ : 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME DPS^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 293

B.30 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME Advent^{TPS} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}. 294

B.31 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$) avec un AME DPS^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}. . . 295

B.32 Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$) avec un AME Advent^{TPS} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}. . . 296

B.33 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 297

B.34 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME DPS^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 298

B.35 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} avec différents types de comburant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 299

B.36 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME DPS^{PBI} avec différents types de comburant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge . Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 300

B.37 Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} à différentes λ_{H2} (bleu : 1,05, vert : 1,2 et rouge : 1,35) et λ_{air} ($\circ$: λ_{air} = 1,5, $\square$: λ_{air} = 2 et $\triangle$: λ_{air} = 2,5) à 140 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}. Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant. 301
B.38 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus toutes les heures durant les 90 premières heures de rodage d'un AME Advent^{PBI} entre 50 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 303
B.39 R_{HF} estimée par SIE toutes les heures durant les 90 premières heures de rodage d'un AME Advent^{PBI} entre 50 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 304
B.40 Balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz et courbe de polarisation obtenue par paliers de courants décroissants (Quasi-statique) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 305
B.41 Grossissement à faibles courants d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz et d'une courbe de polarisation obtenue par paliers de courants décroissants (Quasi-statique : +) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 306
B.42 Température des plaques d'écoulement anodique (**a**) et cathodique (**b**) lors d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. . . . 306
B.43 R_{HF} estimées par SIE lors d'un balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 307
B.44 Température (axe de gauche) des plaques d'écoulement anodique (**a**) et cathodique (**b**) et densité de courant (axe de droite) lors d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 307

Tableaux

B.1 Principales caractéristiques des appareils de mesure associés au Banc MC. 275
B.2 Principales caractéristiques des appareils de mesure associés au Banc EMC. . . . 276
B.3 Tension de cellule en fin de rodage et après une première caractérisation et tension relative par rapport à la tension initiale en fin de rodage pour différents AME à 0,2 A.cm^{-2}. 302

A.1 Figures annexées

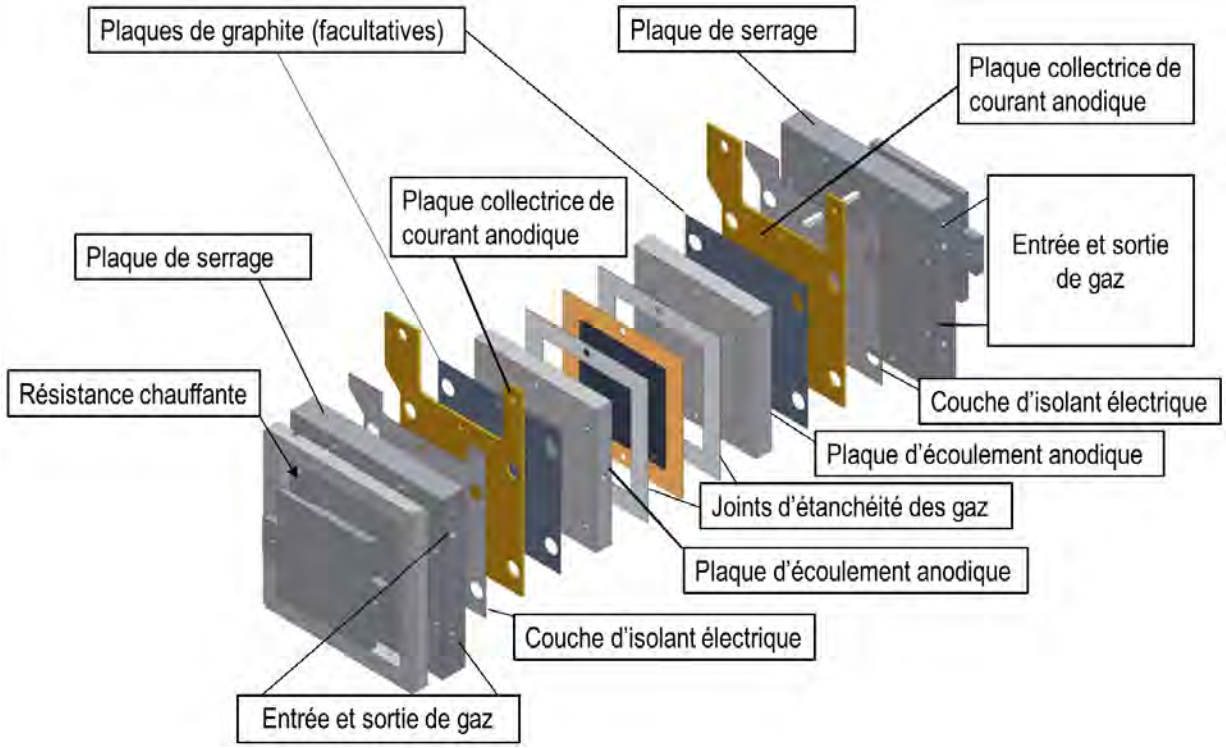


FIGURE A.1 – Vue éclatée schématique d'une monocellule PàCMEP-HT commerciale de chez BASF Fuel Cell. Adapté de [Hen07].

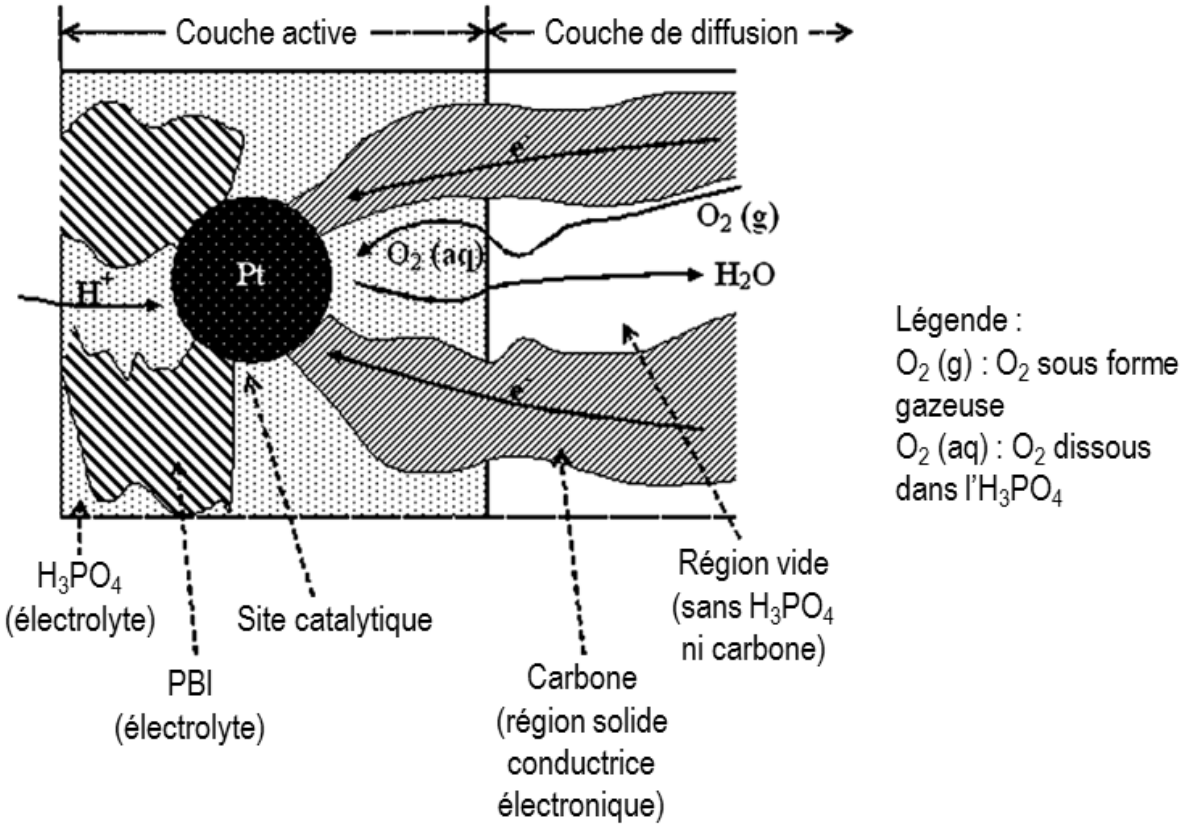


FIGURE A.2 – Schéma de la couche active et de la couche de diffusion de la cathode d'une PàCMEP-HT, illustrant la diffusion des espèces dans l'H_3PO_4. L'O_2 doit se dissoudre et diffuser dans l'H_3PO_4 afin d'atteindre les sites catalytiques. Adapté de [Che07b, fig. 2, p. 834].

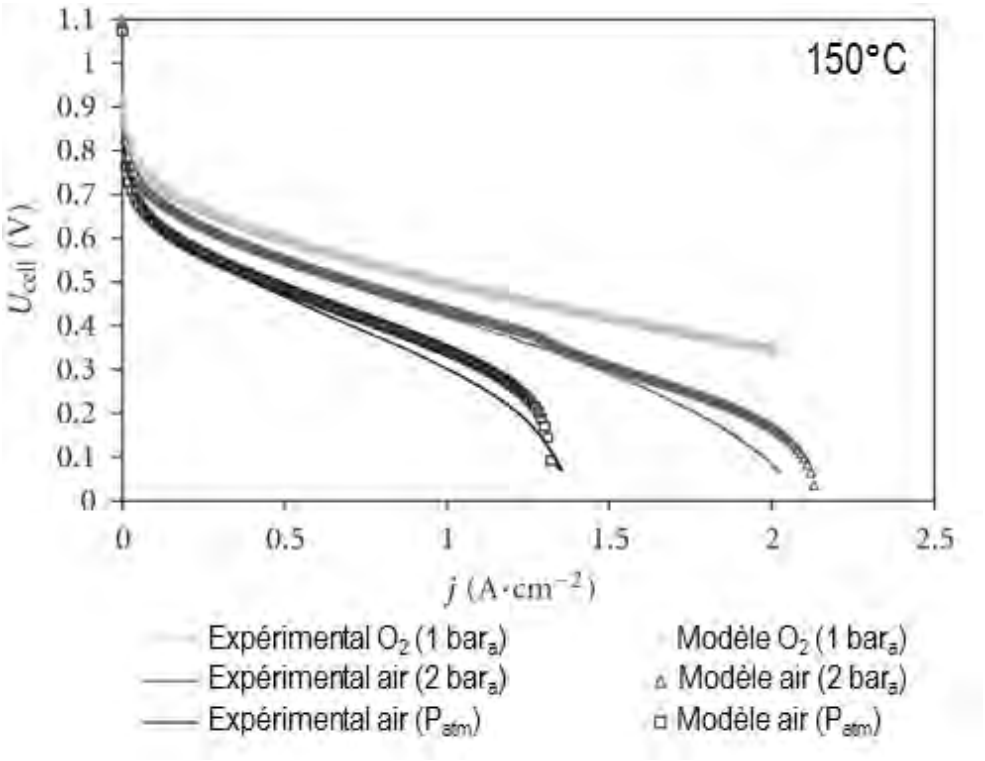


FIGURE A.3 – Courbes de polarisation d'une monocellule PàCMEP-HT à 150 °C utilisant différents comburants (air et O_2) à différentes pressions : pression atmosphérique (P_{atm}) et 2 bars absolus (bar_a) pour l'air et 1 bar absolu (bar_a) pour l'O_2. Adapté de [Mam10, fig. 4, p. 10].

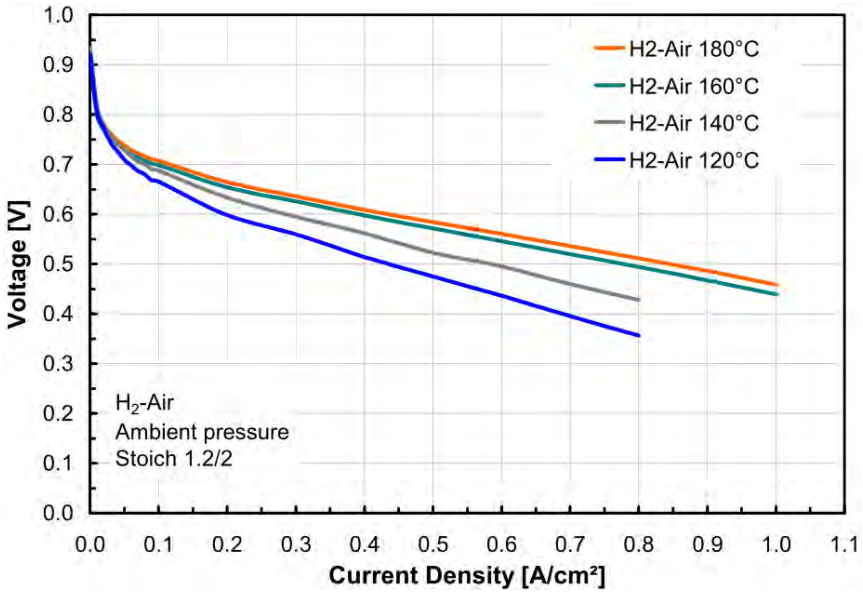


FIGURE A.4 – Courbes de polarisation d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) pour plusieurs températures de fonctionnement : 120 °C, 140 °C, 160 °C et 180 °C. Extrait de [Hen10, fig. 4, p. 10].

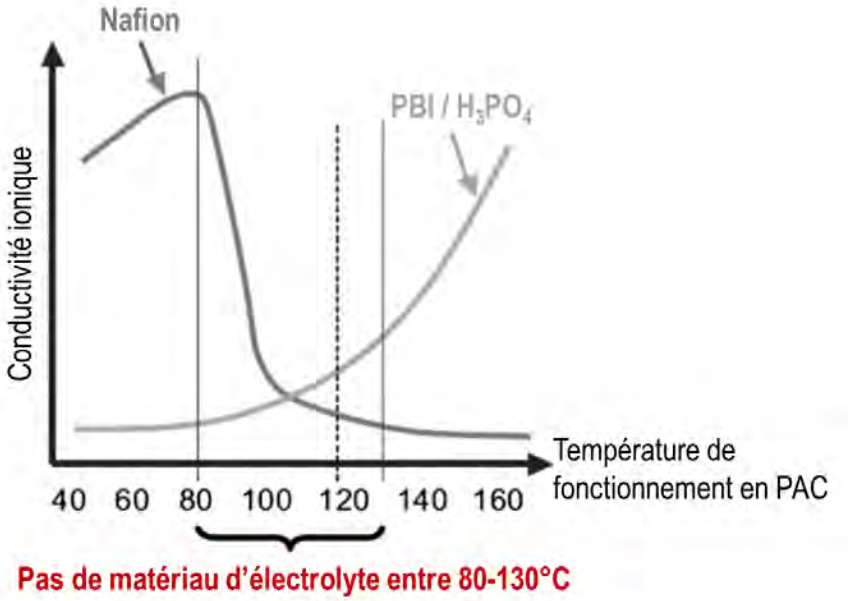


FIGURE A.5 – Schéma de la conductivité du Nafion hydraté et du PBI/H_3PO_4 en fonction de la température avec mise en évidence d'une plage de température dans laquelle le fonctionnement des deux technologies est difficile voire impossible. Adapté de [Cha13a, fig. 1, p. 265].

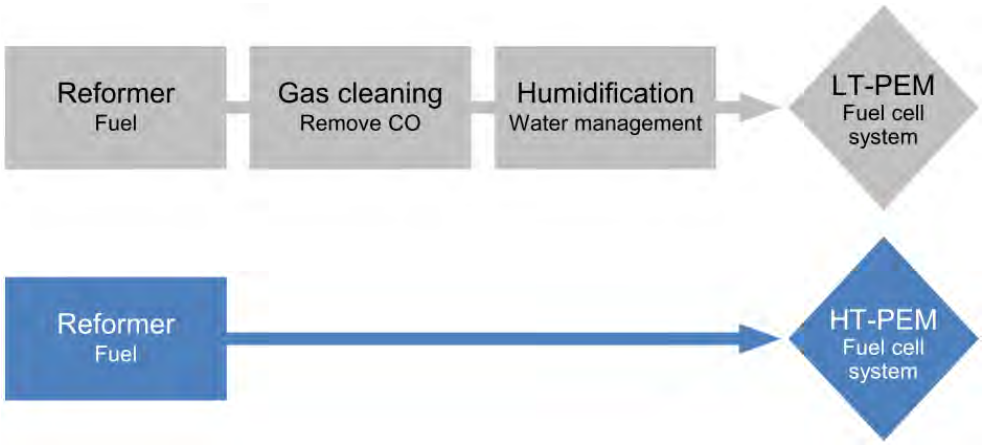


FIGURE A.6 – Schéma illustrant la purification d'un gaz issu d'un reformeur selon la technologie de PàC utilisée : PàCMEP-BT (notée « LT-PEM » sur le schéma) ou PàCMEP-HT (notée « HT-PEM » sur le schéma). Adapté de [Cas14].

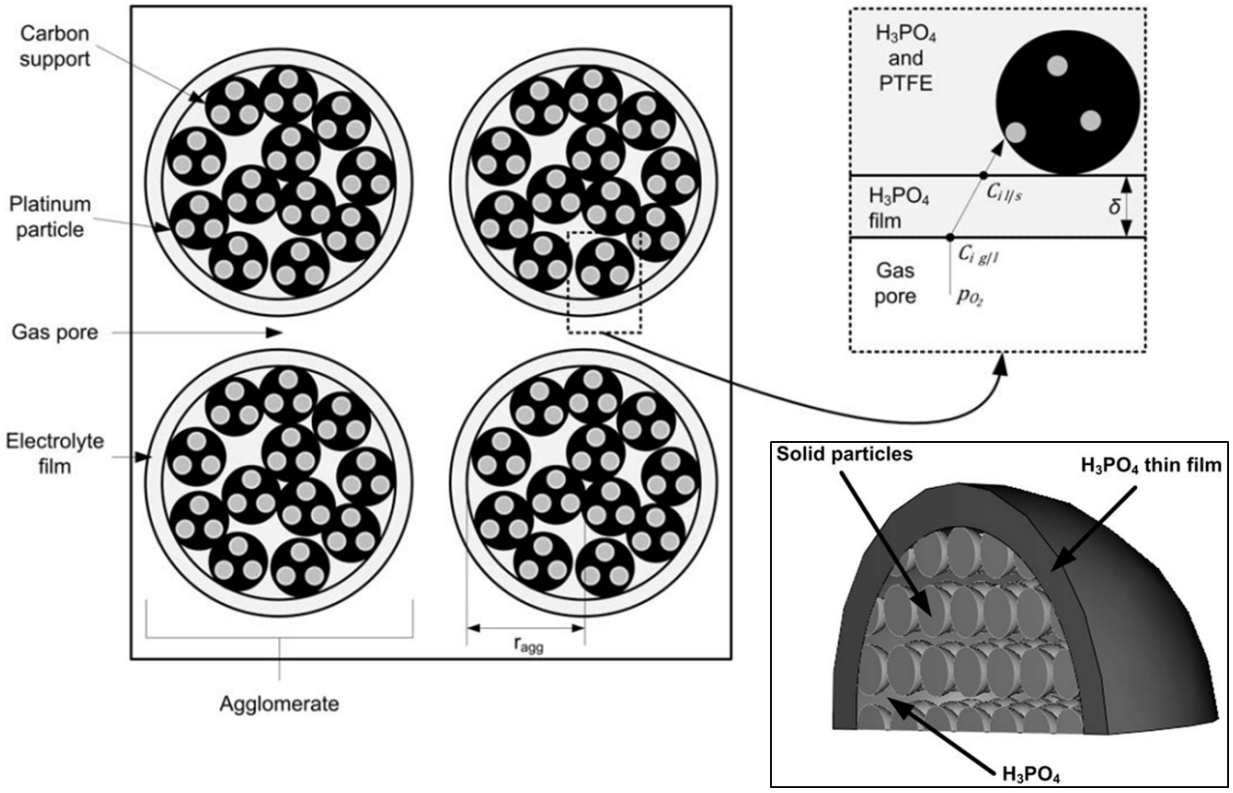


FIGURE A.7 – Représentation schématique de la couche active modélisée à l'aide d'agglomérats sphériques et représentation en 3 dimensions d'un agglomérat sphérique. Adapté de [Sou10b, fig. 2, p. 2516 & fig. 9, p. 2524].

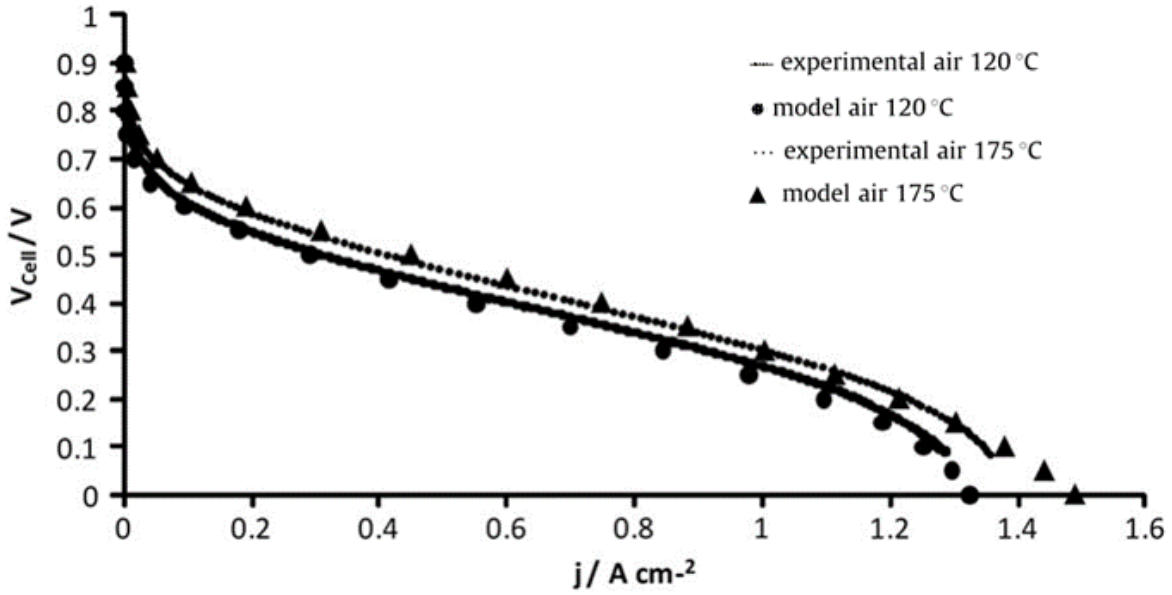


FIGURE A.8 – Comparaison entre des courbes de polarisation expérimentales et modélisées pour une monocellule PàCMEP-HT à 120 et 160 °C (gaz H_2/air, pression atmosphérique). Adapté de [Sou10b, fig. 6, p. 2523].

A.2 Le système à Piles à Combustible (PàC)

À la section 1.2.2, les systèmes à PàC ont été introduits. Un tel système doit comporter, *a minima*, les éléments suivants (si l'on fait abstraction du stockage, notamment de l'hydrogène, et de la purification des gaz) :

- un système de refroidissement afin de maintenir la température de la PàC dans une plage non dégradante ;
- un compresseur d'air afin d'atteindre un débit de gaz suffisant si l'air ambiant est utilisée comme comburant ;
- un système d'adaptation des débits de gaz actifs (H_2, O_2 ou air) par rapport au courant de la PàC (*a minima*, une interruption de l'alimentation en gaz actifs en l'absence de courant) ;
- un certain nombre de capteurs afin de surveiller l'état de santé de la PàC et d'assurer une certaine sureté de fonctionnement (capteur de température de la PàC et capteur d'H_2 par exemple) ;
- un convertisseur statique permettant d'adapter la tension délivrée par la PàC au réseau électrique auquel elle est connectée (sauf dans le cas d'une connexion directe entre la PàC et sa charge) ;
- des systèmes spécifiques à chaque technologie comme par exemple un système d'humidification dans le cas de la PàCMEP-BT ou encore un système de chauffe de la PàC dans le cas de la PàCMEP-HT afin d'atteindre une température favorable à l'imposition d'un courant.

A.3 Différentes technologies de piles à combustible (PàC)

Parmi les différentes technologies de PàC, nous allons en considérer seulement six (en plus de la PàCMEP-HT) qui sont les plus matures et qui couvrent une large plage de températures de fonctionnement possible :

- la PàC à Méthanol Direct, PàCMD (en anglais *Direct Methanol Fuel Cell, DMFC*) ;
- la PàC à Membrane Echangeuse de Protons Basse Température, PàCMEP-BT (en anglais *Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, LT-PEMFC*) ;
- la PàC à Membrane Echangeuse de Protons Haute Température, PàCMEP-HT (en anglais *High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, HT-PEMFC*) ;
- la PàC à Acide Phosphorique, PàCAP (en anglais *Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC*) ;
- la PàC Alcaline, PàCA (en anglais *Alkaline Fuel Cell, AFC*) ;
- la PàC à Carbonates Fondus, PàCCF (en anglais *Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC*) ;
- la PàC à Oxydes Solides, PàCOS (en anglais *Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*).

Afin de situer la PàCMEP-HT par rapport aux autres technologies de PàC, certaines caractéristiques de ces technologies sont récapitulées dans le tableau A.1. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter certains ouvrages sur le sujet : [Lar03 ; Men08].

Remarque concernant la PàCMD : au premier abord, la PàCMD et la PàCMEP ne se différencient que par le combustible utilisé. Cependant, l'utilisation du méthanol a entrainé une différentiation de la technologie PàCMD, car le Nafion n'est pas suffisamment imperméable au méthanol. Ceci donne lieu à des pertes supplémentaires à la cathode et à une diminution du rendement due à la perte de combustible [Hei99].

TABLEAU A.1 – Quelques caractéristiques de certaines technologies de PàC [Van14 ; Dai08 ; Soo12 ; Li04 ; Ain11 ; Ler12 ; Bar99 ; Mah15 ; Ben08 ; AFH11].

Technologie	Electrolyte	ions[1]	Catalyseur	T[2]	Gaz[3] / poison	Application
Méthanol Direct (PàCMD)	Polymère Nafion	H^+	Pt, Pt-Ru[a]	~60°C[b,c]	Méthanol / CO, H_2S[a]	Portable, embarquée[c]
PàCMEP-BT[4]	Polymère Nafion	H^+	Pt, Pt-Ru[a]	~80°C[d]	H_2 pur / CO, H_2S[a,c]	Embarquée, stationnaire, cogénération[a]
PàCMEP-HT[5]	Polymère PBI/H_3PO_4	H^+	Pt	~160°C	Gaz reformé / CO, H_2S	Stationnaire, cogénération[6]
Acide Phosphorique (PàCAP)	H_3PO_4	H^+	Pt, Pt-Co-Cr[a,e]	~200°C[f]	Gaz reformé / CO, H_2S[a]	Stationnaire, cogénération (40000h)[a]
Alcaline (PàCA)	KOH	OH^-	Ni, Ag, oxyde métallique, Pt[a,g]	20 - 250°C[c,g]	H_2, O_2 purs / CO_2[a]	Spatiale, sous-marine (transport non terrestre)[a]
Carbonate Fondu (PàCCF)	Sels fondus alcalins	CO_3^{2-}	NiCr, NiO[a]	600 - 700°C[b]	H_2, CH_4, CO / néant[b,c]	Stationnaire, cogénération[b]
Oxyde Solide (PàCOS)	Céramique oxyde solide : YSZ	O^{2-}	Ni / Pérovskite[h]	650 - 1000°C[i,j]	CH_4, CO / H_2S[a]	Stationnaire, cogénération[a]

1 : porteurs de charge dont l'électrolyte est conducteur
2 : température de fonctionnement « nominale »
3 : combustible et/ou comburant qu'il est préférable d'utiliser
4 : Pile à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons Basse Température (PàCMEP-BT)
5 : Pile à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons Haute Température (PàCMEP-HT)
6 : Cogénération : production conjointe d'électricité et de chaleur

a : source [Van14, p. 8-10]
b : source [Dai08, Tableau 1 p. 16]
c : source [Soo12, Tableau 1 p. 6]
d : source [Li04, p. 147]
e : source [Ain11, p. 4508]
f : source [Ler12, p.13]
g : source [Bar99, p. 4-5]
h : source [Mah15, 164-165 & 251-252]
i : source [Ben08, p. 39]
j : source [AFH11, p. 2]

Remarque concernant la PàCA : il existe deux principales générations de PàCA. La première génération utilise un électrolyte composé d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) liquide et d'eau [Soo12, p. 6] qui est conducteurs des anions hydroxydes (OH^-). La température de fonctionnement est très variable (entre 80 et 250 °C [Dai08 ; Vis07]) car elle dépend de la concentration en hydroxyde de potassium (de 35 à ≈100% en masse) [Bar99 ; Vis07]. C'est donc l'une des rares technologie de PàC pour laquelle il n'existe pas de température optimale de fonctionnement à l'heure actuelle. Pour des raisons encore mal comprises, la cinétique de la réaction de réduction de l'O_2 est beaucoup plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide [OHa06,

p. 240]. Ceci permet d'utiliser un catalyseur moins couteux que le platine, comme le nickel [Mer11 ; Van14]. Cependant, l'électrolyte à tendance à se dégrader en présence de CO_2 (à l'anode comme à la cathode), ce qui oblige l'utilisation d'H_2 et d'O_2 purs. Ceci rend cette technologie peu intéressante pour des applications terrestres, malgré ses performances remarquables [Van14, p. 9].

Une deuxième génération de PàCA a vu le jour depuis 2007. Elle est appelée « PàCA à cœur solide » (en anglais « Solid Alkaline Fuel Cell, SAFC » ou « Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC ») car elle utilise un électrolyte polymère conducteur anionique [1]. Ceci permet de minimiser beaucoup d'inconvénients de la première génération et notamment de supprimer l'intolérance au CO_2, d'éliminer les problèmes liés à la corrosion des électrodes et aux fuites d'électrolyte. Les densités volumiques et massiques du système PàC sont améliorées ainsi que la durée de vie, ce qui rend cette technologie prometteuse [Mer11, p. 2-3]. La température de fonctionnement des PàCA à cœur solide se situe entre 20 et 80 °C [Ler12, p. 13].

Remarque concernant la PàCOS : la température de fonctionnement de la PàCOS est comprise entre 650 et 1000 °C [Ben08 ; AFH11] afin de garantir des performances satisfaisantes. Cependant, de nombreux efforts de recherche visent à abaisser cette température de fonctionnement. En dessous de 800°C on parle de PàCOS-TI (pour « Température Intermédiaire », en anglais : « Intermediate Temperature SOFC, IT-SOFC ») qui fonctionnent actuellement entre 500 et 800 °C [Mao15]. On préfère considérer que la plage de température typique de fonctionnement de la PàCOS est de 650-1000 °C, compte tenu du faible degré de maturité de cette technologie PàCOS-TI (même si en-dessous de 800 °C, des efforts de recherche sont encore nécessaires afin que les performances soient satisfaisantes).

Dans la section suivante, la PàCAP sera traitée plus en détail car elle est peu connue au laboratoire LAPLACE et au regard des points communs entre cette technologie et la PàCMEP-HT comme nous allons le voir.

A.4 La PàC à acide phosphorique (PàCAP)

La PàCAP serait la plus documentée et la plus utilisée des PàC [Sam04, p. 372]. Elle est probablement la technologie de PàC la plus mature car elle fut la première à pénétrer le marché de la production d'électricité à l'échelle industrielle [Vis07, p. 91].

La PàCAP utilise, comme son nom l'indique, de l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme électrolyte. Cette technologie est née à la fin des années 1960 grâce notamment à l'entreprise Pratt & Whitney (devenue UTC Power) qui cherchait à fabriquer des PàC pour des applications terrestres. C'est l'H_3PO_4 qui avait été choisi comme électrolyte durant cette période [OHa06] [2]. Il est à noter cependant, que l'utilisation d'un électrolyte acide liquide date de l'invention de la PàC elle-même, puisque la première PàC, fabriquée par Grove en 1842, possédait un électrolyte en acide sulfurique [Bou12].

1. Il est à noter que cette nouvelle technologie de PàCA à coeur solide, utilisant un électrolyte polymère, remet en question les appellations « Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) » ([Men11 ; Gal13]) et « Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell (SPEFC) » ([Dod15 ; Gan95]) parfois utilisées pour désigner la PàCMEP-BT. On préférera donc utiliser l'appellation « Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC ou PàCMEP en Français) », en considérant que le terme « membrane » désigne un électrolyte composé *a minima* d'un polymère. On notera également que les appellations « Proton Conductive Electrolyte Fuel Cell (PCEFC) » ou « Proton Conductive Fuel Cell (PCFC) », sont à éviter afin de désigner la PàCMEP-BT depuis l'apparition dans les années 2000 d'une technologie utilisant un électrolyte céramique conducteur protonique : « Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC) » fonctionnant entre 400 et 600 °C [Dai08].

2. La partie concernant la PàCAP dans [OHa06] se trouve pages 235 à 237.

A.4.1 Applications et fabricants de PàCAP

La PàCAP est utilisée pour des applications stationnaires de cogénération [3] pour des puissances comprises entre quelques dizaines de kW_e [4] [Bou12] [5] jusqu'au MW_e (la plupart des systèmes sont de 50-200 kW_e) [Vis07, p. 114]. La centrale la plus puissante jamais installée était de 11 MW_e. Installée au Japon par le Tokyo Electric Power Co. (TEPCO), elle a fonctionné durant 230 000 h de 1991 à 1997 [Sam04, p. 372].

La première centrale électrique utilisant une PàCAP a été installée dans les années 70 aux USA par ONSI, une division de International Fuel Cell (IFC) qui est devenue ensuite United Technologies Corporation Power (UTC Power) [Men08, p. 401]. UTC Power est la compagnie la plus active depuis les années 70 sur le développement et la commercialisation de PàCAP aux USA. Au Japon, ce sont surtout Fuji Electric Company, Mitsubishi Electric Company et Toshiba qui ont développé des systèmes PàCAP [Men08 ; Sam04]. Depuis les années 70, plus de 500 centrales ont été installées à travers le monde [Sam04, p. 372]. Le nombre de centrales a surtout augmenté entre 1990 et 2000. Cependant, depuis 2000, l'attention s'est portée sur d'autres technologies plus prometteuses comme les PàCCF (MCFC), les PàCOS (SOFC) et les PàCMEP-BT (LT-PEMFC) [Sam04, p. 372-373]. Par exemple, le nombre de nouvelles centrales à PàCCF installées au cours de l'année 2003 dépassait celui des nouvelles centrales à PàCAP. Cependant en 2004, les PàCAP représentaient encore 40% de la production mondiale d'électricité par des PàC, contre 23% pour les PàCCF et 20% pour les PàCMEP.

La société UTC Power a construit et installé plus de 500 systèmes d'une puissance supérieure à 200 kW_e [Bou12, p. 79-82]. Le modèle le plus vendu est le PureCell 25 (PC25) qui utilise une PàCAP de 200 kW_e (cf. figure A.9). Le système inclut un reformeur de gaz naturel [OHa06, p. 262-263], de propane [Vis07, p. 91] et de biogaz [Vis07, p. 91]. De nombreux sites utilisent ce produit et notamment une station de police à New-York, un bureau de poste en Alaska, un distributeur automatique au Nebraska ou encore un centre de recherche au Japon. Le système produit également de la chaleur pour les bâtiments [OHa06, p. 262-263]. Le coût de la puissance électrique installée avec ce modèle PC25 est d'environ 3500$/$kW_e$.

Les PàCAP ont montré une grande fiabilité, bien au-dessus des systèmes traditionnels [Sam04, p. 372] : on estime que la fiabilité du modèle PC25 est supérieure à 95% [Men08, p. 402]. La durée de vie de nombreux systèmes à PàCAP est supérieure à 40 000 h [Men08, p. 408] et certains indiquent que la durée de vie a été prouvée même au-delà de 80 000 h [Adv14].

Remarque concernant la PàCAP et les applications embarquées : durant les années 80 à 90, de nombreux efforts ont été menés afin d'utiliser les PàCAP dans les applications embarquées [Vis07, p. 93]. Les bus et les camions longs-courriers sont des meilleurs candidats que les véhicules automobiles de particuliers à cause du temps de chauffe des PàCAP (due à la température élevée de fonctionnement : ≈200 °C) [Vis07, p. 92]. L'exemple le plus documenté est celui d'un bus équipé d'une PàCAP par l'université de Georgetown (USA) dans les années 90 (cf. figure A.10). Le système comprenait une PàCAP de 100 kW_e (fournie par UTC Power) ainsi qu'un reformeur de méthanol [Vis07 ; Men08]. Ce bus a fonctionné durant quelques années avant d'être envoyé à l'université de California-Davis (USA). Néanmoins, l'encombrement de ce type de système et le développement des PàCMEP ont limité l'utilisation des PàCAP aux applications stationnaires de puissance [Men08, p. 399].

A.4.2 Les composants de la PàCAP

La figure A.11 donne une vue éclatée schématique d'une monocellule PàCAP commerciale (de chez UTC Power). On peut remarquer, sur la vue éclatée du haut A.11a, que les composants

3. Production conjointe d'électricité et de chaleur.
4. L'unité W_e désigne une puissance électrique afin de faire la distinction avec une puissance thermique en W_{th}.
5. La partie concernant la PàCAP dans [Bou12] se trouve pages 79 à 82.



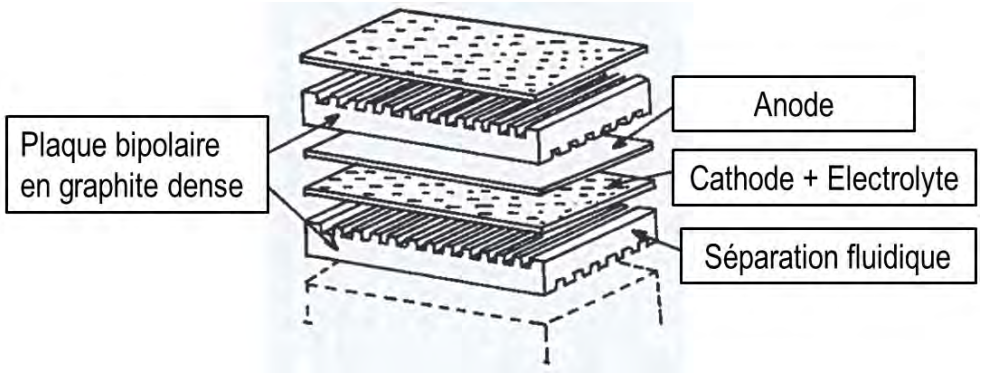
FIGURE A.9 – Photographie d'un modèle PC25C de chez UTC Power (troisième génération du modèle PC25 après le PC25A et le PC25B) qui était installé dans la ville de Halle (Allemagne) fournissant électricité et chaleur pour une piscine publique durant la quasi-totalité de l'année. Cette centrale a fonctionné durant plus de 46 500 h. Extrait de [Sam04, fig. 2, p. 375].



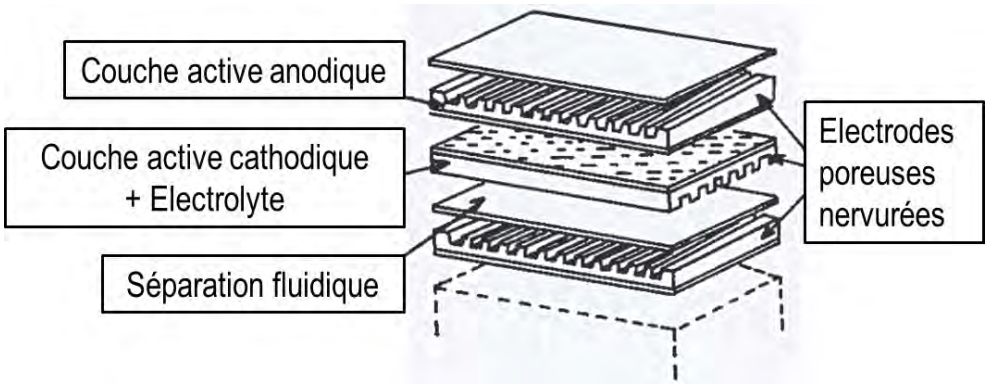
FIGURE A.10 – Photographie du système PàCAP de 100 kW_e avec un reformeur de méthanol installé dans un bus par l'université de Georgetown (USA) dans les années 90. Extrait de [Men08, fig. 7.15, p. 399].

d'une monocellule PàCAP sont relativement similaires à ceux d'une PàCMEP-BT : AME pris en sandwich entre deux plaques bipolaires imperméables aux gaz. Cependant, une nouvelle structure a été développée après 1979 par UTC Power, dans laquelle les canaux d'alimentation des gaz sont directement usinés dans la partie poreuse des électrodes (cf. figure A.11b). La

couche catalytique (CA) vient ensuite se plaquer contre la partie non nervurée de l'électrode (partie sans canaux). Dans cette configuration, les électrodes poreuses font office, à la fois de plaque d'écoulement et de réservoir interne d'H_3PO_4 (nous verrons ci-après, qu'un stockage interne d'H_3PO_4 dans la monocellule peut permettre de minimiser l'impact des fuites d'H_3PO_4 en fonctionnement) [Vis07, p. 109-112].



(a) Vue éclatée schématique de la structure « conventionnelle » (avant 1979) d'une monocellule de PàCAP.



(b) Vue éclatée schématique de la structure « à électrodes nervurées » (après 1979) d'une monocellule de PàCAP.

FIGURE A.11 – Vues éclatées schématiques de deux structures d'une monocellule de PàCAP de chez UTC Power. Adapté de [Vis07, fig. 4.10, p. 111].

A.4.2.1 L'électrolyte de la PàCAP

Parmi les différents acides inorganiques communs (acide chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique ou perchlorique), l'acide phosphorique (H_3PO_4) n'est pas celui présentant la plus grande conductivité ionique [Vis07, p. 92]. Pourtant c'est l'H_3PO_4 qui a été choisi comme électrolyte en PàCAP car il possède certaines propriétés comme celles données ci-dessous :

- stabilité thermique, chimique et électrochimique suffisante [Sam04, p. 374] ;
- le CO_2 est relativement inerte vis-à-vis de l'H_3PO_4, ce qui permet l'utilisation d'air comme oxydant et de gaz reformé comme combustible [Sam04, p. 374] ;
- pression de vapeur saturante (volatilité) suffisamment faible pour être utilisé à une température supérieure à 200 °C [Vis07, p. 92] ;
- la gestion de l'eau est simplifiée par rapport à la PàCMEP-BT car l'H_3PO_4 n'a pas besoin d'eau pour posséder une conductivité ionique suffisante [Vis07 ; Men08]. La déshydratation et la dilution ne sont pas problématiques sur une large plage de fonctionnement en courant

(impliquant une large variation de la quantité d'eau produite) [Vis07, p. 92].

Afin de limiter la corrosion des composants de la cellule, on diluait l'H_3PO_4 utilisé comme électrolyte par les premières PàCAP [Sam04 ; Vis07 ; Sto81]. Maintenant que des matériaux plus résistants à la corrosion ont été élaborés, on utilise des concentrations en H_3PO_4 supérieures à 99% en masse afin de maximiser la conductivité de l'électrolyte. Dans les années 90, des concentrations de 100% étaient utilisées, mais des additifs sont maintenant mélangés avec l'H_3PO_4 comme l'imidazole et le 1-methyl imidazole[6] [Vis07, p. 95]. Il est à noter que lors du fonctionnement de la PàCAP, cette concentration peut osciller entre environ 90 et 100% car elle dépend de nombreux paramètres comme le débit des gaz, la densité de courant (eau produite) ou encore la température [Men08, p. 406].

L'H_3PO_4 est liquide à la température de fonctionnement de la PàCAP ($\approx 200\,°C$). En conséquence, l'acide peut se déplacer par gravité et être emporté par les gaz [Men08, p. 403]. C'est pourquoi, à partir de 1961, l'H_3PO_4 fut immobilisé par action capillaire dans une matrice poreuse (≈50% de porosité) en carbure de silicium (SiC) [Bou12 ; Men08]. Cette matrice, d'épaisseur comprise entre 50 et 200 µm [Men08, p. 403], confère des propriétés mécaniques à l'électrolyte, ce qui permet de maintenir les deux électrodes séparées et de minimiser les courants de perméation de gaz [OHa06]. La maîtrise de l'uniformité de la distribution des pores et de leur taille est primordiale, afin d'éviter la présence de « trous » de matrice locaux qui engendreraient de forts courants de perméation localement [Men08, p. 404]. La résistance ohmique de la matrice est faible compte tenu de sa faible épaisseur, cependant sa résistance mécanique est limitée, ce qui oblige un contrôle de la différence de pression entre les compartiments anodique et cathodique [Sam04, p. 374]. De plus, le courant de perméation augmente lorsque la différence de pression entre les deux compartiments est supérieure à 350 mbar [Men08, p. 403]. De fait, la différence de pression entre anode et cathode ne doit pas excéder 200 mbar lors du fonctionnement de la PàC [Sam04 ; Men08].

A.4.2.1.1 À propos des fuites d'H_3PO_4 en fonctionnement

En fonctionnement normal d'une PàCAP, on observe des pertes d'H_3PO_4 qui sont dues à trois principaux facteurs [Men08, p. 407-408] :

- **l'évaporation de l'électrolyte :** la pression de vapeur saturante de l'H_3PO_4 est très faible mais non nulle (quelques ppm à 150-200 °C). Ainsi, il y a toujours une faible partie de l'H_3PO_4 qui s'évapore et qui peut être entrainée par les gaz en excès. Après un temps suffisamment long, les pertes d'H_3PO_4 peuvent devenir significatives. Pour parer à ce problème, on peut diminuer la température de fonctionnement (afin de diminuer la pression de vapeur saturante) et/ou augmenter la quantité d'H_3PO_4 initiale dans la PàC. On peut également créer une zone non catalysée (appelée « zone froide ») proche de la sortie de la cellule afin de condenser l'H_3PO_4 et le réintroduire ensuite dans l'électrolyte ;
- **réactions avec des impuretés et des composants de l'EMC :** de l'H_3PO_4 peut être consommé lorsqu'il réagit avec des impuretés. Ceci peut être limité en purifiant les gaz.

  Le catalyseur et les matériaux composant l'EMC doivent être compatibles avec l'H_3PO_4. En temps normal, la matrice en SiC est inerte. Cependant, à une époque, la taille des pores avait été réduite, passant de 5 à 0,5 µm afin de diminuer la taille de l'électrolyte et d'augmenter ainsi la densité de puissance. Il a été observé une réaction entre l'H_3PO_4 et le Si qui consommait l'H_3PO_4. Ceci est dû au fait que l'activité d'un matériau augmente

6. L'utilité de ces additifs dans l'H_3PO_4 reste encore inconnue à la suite de cette étude bibliographique. Des recherches supplémentaires seraient nécessaires afin d'éclaircir ce point.

de manière inverse à sa taille, comme on l'observe en ce qui concerne les phénomènes liés à l'agglomération des particules de platine (les particules de platine les plus petites sont les plus actives et donc les moins stables, cf. partie A.7 concernant les dégradations en PàCMEP-HT). Aujourd'hui, la taille des particules de SiC se situe autour de 1 µm afin de limiter ce phénomène ;

– **l'absorption par les composants de l'EMC :** les plaques bipolaires sont poreuses (≈15%) et absorbent significativement l'H_3PO_4 après de longues périodes de fonctionnement. Ainsi, de l'H_3PO_4 peut diffuser d'une cellule à l'autre dans un EMC à travers les plaques bipolaires. Au cours du temps, la cathode est la première électrode touchée par la perte d'H_3PO_4 (probablement à cause de la plus grande surstœchiométrie de gaz qu'à l'anode), ce qui peut induire une chute de performance.

La perte d'H_3PO_4 entraîne une augmentation du courant de perméation (probablement à cause d'une distribution non homogène de l'électrolyte) [7] et une diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte. Il existe plusieurs solutions permettant de gérer la perte d'H_3PO_4 comme notamment :

– l'utilisation d'un réservoir externe d'H_3PO_4 afin de réapprovisionner l'EMC durant le fonctionnement. Cependant, ceci est relativement délicat à mettre en œuvre [Men08, p. 404] ;
– l'EMC peut initialement contenir suffisamment d'H_3PO_4 afin de garantir sa durée de vie malgré l'évaporation. Durant les débuts des PàCAP, l'électrolyte était plus épais afin de contenir davantage d'H_3PO_4 ou il possédait un réservoir interne d'H_3PO_4 [Men08, p. 404]. Cependant, cela diminuait la densité de puissance du système, c'est pourquoi l'H_3PO_4 est désormais stocké directement dans les électrodes en carbone poreuses imbibées [Men08, p. 404] ou dans des plaques bipolaires poreuses (comme c'est illustré sur la figure A.11b) [Sam04, p. 374]. La matrice en SiC étant plus hydrophile que la couche active (CA), elle peut ainsi « aspirer » de l'H_3PO_4 depuis la CA et donc remplacer l'H_3PO_4 perdu par évaporation [Men08, p. 404].

A.4.2.2 Les électrodes de la PàCAP

Les électrodes sont relativement similaires à celles utilisées en PàCMEP, avec des particules de catalyseur dispersées sur un support en carbone [Bou12 ; OHa06 ; Vis07], comme l'indique le tableau A.2. Le catalyseur utilisé est le plus souvent du platine (Pt) [Bou12 ; OHa06 ; Men08] ou un alliage basé sur le Pt. Les métaux d'alliages avec le Pt les plus utilisés sont : le chrome, le vanadium et le cobalt [Men08, p. 403] (UTC Power utilise du Pt-Co-Cr pour ses EMC PC25 [Ain11]). La quantité totale de catalyseur dans l'AME est généralement inférieure à $1\,mg_{Pt}.cm^{-2}$ [Bou12] ($0{,}75\,mg_{Pt}.cm^{-2}$ pour les EMC PC25 de chez UTC Power [Ain11, p. 4508]).

Les électrodes sont hydrophobes afin de ne pas absorber d'H_3PO_4 et d'évacuer l'eau produite au cours du fonctionnement. L'hydrophobicité est obtenue en insérant du PTFE dans les électrodes [Sam04, p. 375] (cf. tableau A.2).

A.4.3 La température de fonctionnement de la PàCAP

La température de fonctionnement est comprise entre environ 150 et 200 °C. Ceci est le résultat d'un compromis entre une bonne conductivité de l'électrolyte et une durée de vie suffisante [Sam04, p. 273] :

7. Cette étude bibliographique n'a pas permis d'obtenir davantage d'explications concernant l'impact des pertes d'H_3PO_4 sur le courant de perméation. Des recherches supplémentaires seraient nécessaires afin d'éclaircir ce point.

TABLEAU A.2 – Évolution des composants typiques de la PàCAP entre 1965 et 2004. Adapté de [Sam04, tab. 2, p. 375].

Component	Ca. 1965	Ca. 1975	Ca. 2004[a]
Anode	PTFE-bonded Pt black	PTFE-bonded Pt/C Vulcan XC-72[a]	PTFE-bonded Pt/C
	9 mg Pt/cm^2	0.25 mg Pt/cm^2	0.25 mg Pt/cm^2
Cathode	PTFE-bonded Pt black	PTFE-bonded Pt/C Vulcan XC-72[a]	
	9 mg Pt/cm^2	0.5 mg Pt/cm^2	0.5 mg Pt/cm^2
Electrode support	Ta mesh screen	Graphite structure	Graphite structure

[a] Over 40 000 h component life demonstrated in commercial power plant.

- en dessous de 150 °C, la conductivité de l'électrolyte est trop faible pour une utilisation en PàC [Bou12] ;
- à partir de 210 °C environ, la structure de l'électrolyte se modifie, ce qui le rend inutilisable en PàC [Bou12 ; OHa06] ;
- en dessous de 42 °C l'électrolyte a tendance à se solidifier et à augmenter de volume [Bou12 ; OHa06]. Afin d'éviter le stress mécanique lié à la solidification de l'électrolyte, les PàCAP sont généralement maintenues à la température de fonctionnement (pas de cyclage thermique) [OHa06].

Remarque concernant la solidification de l'électrolyte : il est à noter que si l'on s'autorise à diluer l'électrolyte, on peut alors contrôler davantage sa température de solidification. On peut ainsi atteindre des températures jusqu'à −40 °C sans solidification de l'électrolyte et donc sans stress mécanique imposé par le changement de volume [Men08, p. 406]. Cependant, cela diminue la conductivité ionique de l'électrolyte et donc les performances.

A.4.4 Inconvénients de la PàCAP

Les principaux inconvénients de la PàCAP sont récapitulés ci-dessous :

- bien que l'utilisation d'une PàCAP dans un bus ait été démontrée, la densité de puissance est trop faible pour une application automobile. Une PàCAP est encombrante et lourde comparée à une PàCMEP-BT : densité de puissance typique entre 0.2 et 0,3 W.cm^{-2} soit moins de la moitié de celle de la PàCMEP-BT [Men08, p. 410] ;
- le catalyseur (Pt) est couteux [Bou12 ; OHa06 ; Vis07] et il est en quantité relativement similaire par rapport aux PàCMEP-BT malgré la température plus élevée [Men08, p. 410] ;
- le temps de démarrage est trop long pour l'automobile [Bou12 ; Men08]. Néanmoins, c'est moins problématique qu'en PàCOS et en PàCCF [Men08, p. 410] ;
- le coût de la puissance électrique installée se situe entre 3000 et 4000$/kW$_e$, ce qui est loin du coût maximal demandé par l'industrie (1500$/kW$_e$) afin d'espérer une profonde pénétration sur le marché des applications stationnaires [Men08, p. 402] ;
- l'électrolyte est corrosif [Bou12 ; OHa06] et doit être réapprovisionné à cause des fuites d'H_3PO_4 [OHa06 ; Bou12] ;
- la sensibilité au soufre est contraignante [Bou12 ; OHa06], mais moins qu'en PàCMEP-BT.

Les inconvénients majeurs sont : la densité de puissance et le coût. Les systèmes PàCAP sont trop encombrants pour une application automobile et trop chers pour la grande majorité des applications stationnaires [Men08, p. 410]. Pour une application stationnaire, le coût est le

principal inconvénient car il ne permet une rentabilité que pour des applications de niches où l'on a besoin d'une source d'énergie extrêmement fiable compte tenu du coût d'une durée sans électricité, comme l'illustre le tableau A.3 [Sam04].

TABLEAU A.3 – Exemples du coût par heure d'interruption de l'électricité pour différents secteurs d'activité aux USA. Extrait de [Sam04, tab. 1, p. 373].

Premium power user	Typical cost for 1 h interruption (US $)
Cellular communication	41 000
Telephone ticket sale	72 000
Air reservation system	90 000
Semiconductor manufacturer	2 000 000
Credit card operation	2 580 000
Brokerage firm	6 480 000

Les PàCAP sont donc condamnées à des marchés stationnaires de niches tant que leur coût et leur densité de puissance ne seront pas améliorés [Men08, p. 410] : deux objectifs extrêmement liés [Vis07, p. 115].

Les efforts de recherche visent l'amélioration des électrodes, du catalyseur et du système [Vis07, p. 115]. Un développement majeur serait d'utiliser un catalyseur et une matrice plus performants [Vis07, p. 115].

Certains auteurs considèrent que la nouvelle génération de PàCAP utilise un électrolyte basé sur l'H_3PO_4 et un système PàCMEP (polymère) et qu'elle montre de bien meilleures performances [Men08, p. 410]. Cette technologie n'est rien d'autre qu'une PàCMEP-HT, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

A.5 La PàC à membranes échangeuses de protons haute température (PàCMEP-HT)

A.5.1 Inconvénients de la PàCMEP-BT par rapport à d'autres technologies de PàC

Certains inconvénients de la PàCMEP-BT par rapport à d'autres technologies de PàC sont listés à la section 1.2.3.1.

Des précisions seront données ici concernant seulement l'hydratation de la membrane en PàCMEP-BT et le milieu diphasique :

– **maîtrise de l'hydratation de la membrane :** la gestion de l'hydratation de la membrane est complexe de par les deux principaux phénomènes impliquant la diffusion de l'eau : électro-osmose [8] (anode vers cathode, due à la diffusion des protons H^+) et contre-diffusion (ou rétro-diffusion, i.e. cathode vers anode, due au gradient de concentration en eau). Une mauvaise hydratation de la membrane diminue les performances car une hydratation trop faible entraîne une augmentation de la résistance ohmique et une hydratation trop forte limite la diffusion des gaz (engorgement). La gestion de l'eau rend la conception et l'opérationnalité du système PàC critique [Li04, p. 147]. De plus, la présence d'eau dans l'électrolyte peut entraîner des problèmes pour des températures négatives (à la pression atmosphérique).

8. L'électro-osmose est un phénomène qui résulte du mouvement d'un fluide (qui peut être de l'eau déionisée ou un électrolyte ou un fluide organique) lorsque l'on applique un champ électrique [Wik18].

L'augmentation de volume due à la solidification de l'eau peut entraîner une déformation de la CA et de la membrane qui peuvent être problématiques et irréversibles [Soo12, p. 10-11] ;

– **milieu diphasique :** la présence d'eau à la fois sous forme liquide et vapeur (milieu diphasique) complexifie la gestion et la compréhension de la PàC. En effet, la pression de vapeur saturante de l'eau est élevée aux alentours de 80 °C, donc l'eau s'évapore est cela entraîne la présence de vapeur d'eau même en dessous de son point d'ébullition.

A.5.2 Solutions à l'étude en vue d'élever la température de fonctionnement de la PàCMEP-BT

Certaines solutions à l'étude afin d'augmenter le température de fonctionnement de la PàCMEP-BT sont listées à la section 1.2.3.4. Ici, nous allons reprendre cette liste en donnant davantage de détails. Pour une description plus exhaustive de ces solutions à l'étude, le lecteur est invité à consulter la revue de Amrit Chandan et al. [Cha13a, p. 268-269] et la thèse de Rakhi Sood [Soo12, p. 41-47].

A.5.2.1 Utilisation de l'eau comme solvant

A.5.2.1.1 Modification du Nafion

Afin d'augmenter la tenue en température du Nafion, certaines équipes de recherche tentent de le modifier. Les deux principales voies étudiées sont les suivantes :

– **réduction de la longueur des ramifications du Nafion [Cha13a, p. 268] :** ceci permet d'augmenter le taux de cristallinité [9], la conductivité et/ou la stabilité thermique (température de transition vitreuse [10] augmentée) du Nafion. La figure A.12 illustre cette réduction de la longueur des ramifications chez Solvay Specialty Polymers SPA. Le polymère ainsi obtenu est qualifié de « Short Side Chain (SSC) » en anglais. Des performances prometteuses ont été observées avec de l'Aquivion (de chez Solvay) à 130 °C et 0% d'humidité relative (HR) en EMC et en monocellule : par exemple, en monocellule, une densité de puissance de 870 $mW.cm^{-2}$ a été obtenue contre 620 $mW.cm^{-2}$ avec du Nafion dans des conditions identiques [Sta11] ;

– **membranes composites [Soo12, p. 41-47] :** addition de particules hygroscopiques [11] au Nafion afin qu'il retienne davantage d'eau à plus basse humidité relative. Des oxydes hygroscopiques peuvent être utilisés (SiO_2 [Li04], TiO_2, $SiO_2 - ZrO_2$) ou encore des composés inorganiques zéolithes [12] (chabasite, clinoptilolite, mordenite). L'addition de particules multifonctionnelles avec des propriétés hygroscopiques et conductrices protoniques est également étudiée.

A.5.2.1.2 Remplacement partiel ou total du Nafion

9. Le taux de cristallinité mesure la proportion de matière se trouvant dans l'état cristallin (caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire) [Wik18].

10. En termes de propriétés physiques, la température de transition vitreuse (T_v, ou en anglais : T_g pour « glass ») d'une matière est souvent décrite comme représentant l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide (rigide)[Wik18].

11. Une substance hygroscopique est une substance qui a tendance à absorber l'humidité de son environnement, par absorption ou par adsorption [Wik18].

12. Une zéolithe, ou zéolite, est un cristal formé d'un squelette microporeux d'aluminosilicate, dont les espaces vides connexes peuvent être initialement occupés par des molécules d'eau. Les molécules d'eau sont mobiles au sein de la structure, ce qui permet une déshydratation partielle réversible [Wik18].

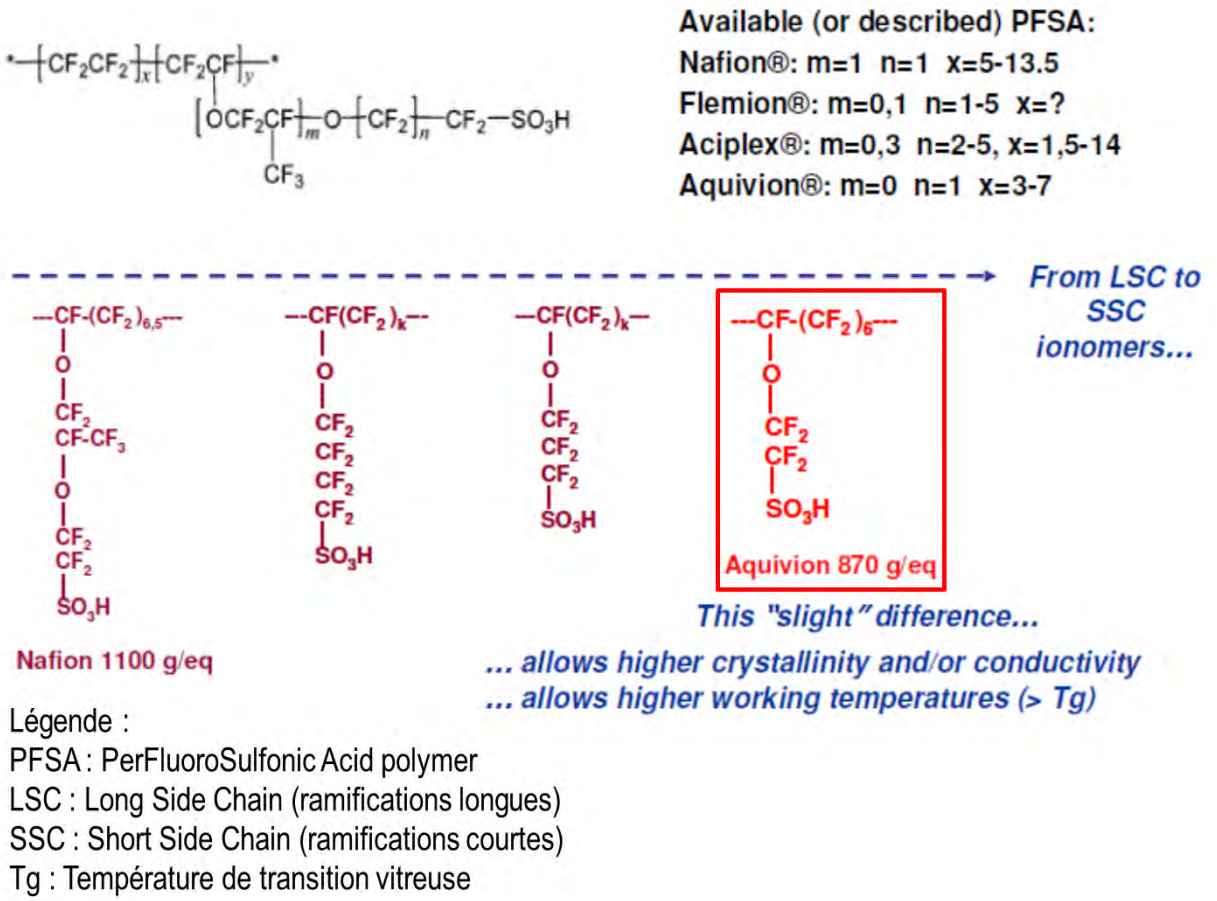


FIGURE A.12 – Polymères PerFluoroSulfonic Acid (PFSA) avec différentes longueurs de ramifications disponibles chez Solvay Specialty Polymers. Adapté de [Mer12, p. 8]

Des équipes de recherche tentent d'utiliser d'autres matériaux polymères que le Nafion ou de créer des matériaux composites avec différents polymères dont le Nafion. Les polymères les plus prometteurs sont :

- **les polymères hydrocarbonés sulfonés [Cha13a, p. 268] :** « sulfonated poly(ether ether ketone) » (SPEEK), « sulfonated polyimine » (SPI), « sulfonated polysulfone » (SPSU) ;
- **membrane inorganique ou acide solide [Cha13a, p. 269] :** matériaux possédant une phase conductrice super-protonique en dessus d'une certaine température. On les distingue en trois classes : $MHXO_4$, MH_2XO_4 et $M_3H(XO_4)_2$ (avec M = K, Rb, Cs, Tl, Li, ou NH_4 et X = P, S, As ou Se). Le plus prometteur semble être le $CsHSO_4$. Ces matériaux sont prometteurs, mais ils font face à des problèmes de solubilité dans l'eau, instabilité mécanique et incompatibilité avec les autres composants de la cellule.

Les solutions présentées précédemment utilisent de l'eau comme solvant, elles sont de fait tributaire de sa température d'ébullition qui rend difficile sa rétention dans l'électrolyte. Une voie plus prometteuse pour les PàCMEP-HT est d'utiliser un solvant anhydre conducteur protonique et une membrane polymère solide qui sert à la fois de support mécanique et de milieu conducteur protonique [Aut15, p. 475]. En choisissant un solvant liquide à la température de fonctionnement, on s'affranchit ainsi des complications liées à un changement de phase du solvant.

A.5.2.2 Utilisation d'un électrolyte anhydre

Les voies les plus prometteuses utilisant un électrolyte anhydre sont les suivantes [Soo12] :

- **complexe acido-basique :** mélange d'un polymère basique et d'un acide fort. Un des meilleurs candidats pour les PàCMEP-HT est le PolyBenzImidazole dopé à l'acide phosphorique (PBI/H_3PO_4). C'est aujourd'hui l'une des principales voies étudiées en PàCMEP-HT ;
- **liquides ioniques conducteurs protoniques (PCIL) utilisés comme électrolyte anhydre :** cette voie est également une des plus étudiées avec le PBI/H_3PO_4 car ces PCILs ont d'intéressantes propriétés telles qu'une bonne conductivité ionique, une faible volatilité et une bonne stabilité thermique et chimique. Ils sont de plus non polluants et l'on dispose d'un large choix de candidats possibles ;
- **hétérocycles :** mélange d'un polymère qui peut absorber l'eau (Nafion, sPEEK) et d'un hétérocycles [13] (imidazole, pyrazole). Le Nafion/imidazole semble être le meilleur candidat avec une conductivité entre 140 °C et 180 °C presque similaire mais inférieure au Nafion hydraté à 80 °C.

A.5.2.2.1 Précisions concernant les liquides ioniques conducteurs protoniques (PCIL) [Soo12, p. 47-54]

Les liquides ioniques conducteurs protoniques (PCIL) sont des sels fondus qui sont liquides à des températures inférieures à 100 °C et la plupart de ceux utilisés en PàC sont liquides même à la température ambiante. Les PCIL sont généralement composés d'un cation organique (alkylphosphonium, alkylsulfonium, 1,3-dialkylimidzolium, alkylpyridinium, alkyltriazolium, etc.) et d'un anion ($Al_2Cl_7^-$, $Fe_2Cl_7^-$, $CuCl_3^-$, BF_4^-, PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, etc.). Le 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BuMeImBF4) est un exemple de PCIL [Cha13a, p. 267].

Les PCIL pourraient être utilisés directement comme électrolyte, mais compte tenu des exigences en PàCMEP (tenue mécanique), on utilise une membrane polymère et le PCIL sert de solvant anhydre [Ioj10, p. 779].

Pour plus de détail sur les PCIL, le lecteur est invité à consulter la thèse de Rakhi Sood [Soo12] sur le sujet.

Le PolyBenzImidazole dopé à l'acide phosphorique (PBI/H_3PO_4) est pour l'instant l'électrolyte de PàCMEP-HT le plus répandu [Cha13a, p. 276].

Nous rappelons que, dans ce document, le terme PàCMEP-HT désigne une PàCMEP utilisant du PBI/H_3PO_4 comme électrolyte (sauf indication contraire).

A.5.3 Le PoliBenzimidazole (PBI) dopé à l'acide phosphorique (PBI/H_3PO_4)

A.5.3.1 A propos du PoliBenzimidazole (PBI)

Le PoliBenzimidazole (PBI) a été développé au début des années 1960 par le laboratoire de matériaux de l'US Air Force (« US Air Force Materials Laboratory »), conjointement avec DuPont et Celanese Research Company [Sch09, p. 201].

13. Les hétérocycles forment une classe de composés organiques comportant un cycle constitué d'atomes d'au moins deux éléments différents. Il s'agit généralement de carbone et d'un hétéroatome tel que l'oxygène, l'azote, le phosphore ou le soufre [Wik18].

A.5.3.1.1 Propriétés du PBI seul (en tant que polymère) [Jou06, p. 43-44] :

- excellente tenue en température (pour un polymère) [Zha07b, p. 163] (résiste à une température continue de 310 °C et à des pointes de 500 °C [Jou06]) ;
- non inflammable à l'air [Jou06] ;
- température de transition vitreuse [14] de 425 °C [Jou06] ;
- stable chimiquement : peu sensible à l'oxydation [Zha07b, p. 163], aux acides et aux bases [Jou06] ;
- peu perméable au gaz [Jou06].

A.5.3.1.2 Applications du PBI seul (en tant que polymère) [Jou06, p. 43-44] :

- protection anti-incendie (combinaisons des pompiers) et garnitures ignifugées (sièges d'avions) [Jou06 ; Sch09] ;
- autres applications à température élevée (pour un polymère) : joints, connecteurs électriques, etc [Jou06].

Le PBI est une classe de polymère qui regroupe de nombreuses molécules différentes. Le plus utilisé en PàC est le poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazole) qui est généralement désigné simplement par « m-PBI » ou encore « meta-PBI ». A titre de comparaison, des représentations du Nafion et du m-PBI sont données sur la figure A.13. Ce sont les cycles aromatiques [15] qui confèrent sa stabilité thermique au PBI comparée à d'autres polymères composés essentiellement de chaines carbonées.

Remarque : l'appellation meta-PBI est utilisée afin de faire la distinction avec le para-PBI, également nommé p-PBI. La différence entre ces deux polymères se situe uniquement au niveau du groupe fonctionnel phénylène qui peut être « meta » ou « para » selon la position des substitutions dans le cycle benzène (voir figure A.14).

Dans la suite, sauf indication contraire, **le terme PBI désignera le m-PBI** afin de simplifier la lecture.

A.5.3.2 Interaction entre l'H_3PO_4 et le PBI

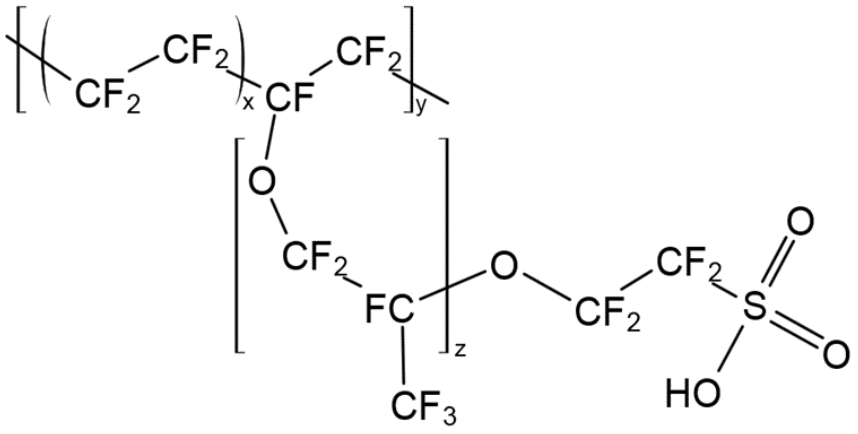
Le PBI pur n'est pas un conducteur ionique [Jen10 ; Chi12 ; Mod09] (conductivité de 10^{-12} S.cm^{-1} à température ambiante [Chi12, p. 30]) et c'est pourquoi on le dope avec un acide (acide phosphorique ou sulfurique).

Le PBI avait déjà été testé dans les débuts du développement des PàCAP comme matrice pour l'électrolyte [Sch09, p. 200-201]. En 1994 a débuté la première et probablement la plus approfondie des études portant sur l'utilisation du PBI dopé à l'H_3PO_4 (PBI/H_3PO_4) en PàC par une équipe de l'université de Case Western au USA et notamment par Robert F. Savinell et Jesse S. Wainright [Sav94 ; Wai95 ; Wan96].

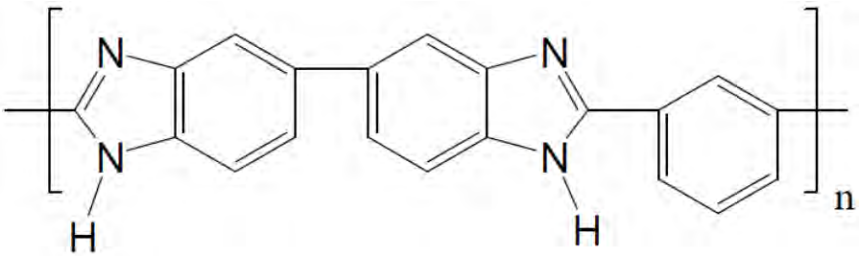
L'acide phosphorique (H_3PO_4) a été choisi comme dopant pour les mêmes raisons qu'il avait été choisi comme électrolyte en PàCAP (cf. section A.4.2.1).

Parmi les différentes méthodes permettant d'obtenir du PBI dopé à l'H_3PO_4 [Xia05], une méthode consiste à immerger du PBI dans de l'H_3PO_4 concentré [Sch09, p. 201]. Cette méthode

14. Voir note 10 en bas de la page 231 pour une définition de la température de transition vitreuse.
15. En chimie organique, les composés aromatiques sont des molécules telles que le benzène dont les atomes forment des structures cycliques et planes particulièrement stables [Wik18].

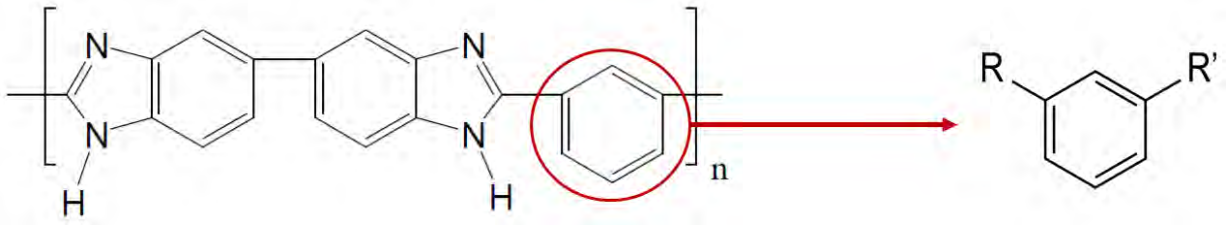


(a) Formule semi-développée du Nafion : PerFluoroSulfonic Acid (PFSA) de chez Solvay.

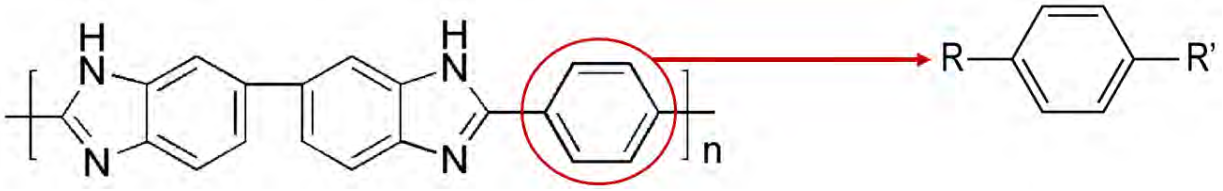


(b) Formule topologique du m-PBI (ou meta-PBI) : poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazole) [Jou06, p. 43].

FIGURE A.13 – Représentations schématiques du Nafion et du m-PBI.



(a) Formule topologique du m-PBI (à gauche) [Jou06, p. 43] et du m-phénylène (à droite).



(b) Formule topologique du p-PBI (à gauche) [Yu08, p. 166] et du p-phénylène (à droite).

FIGURE A.14 – Illustration de la différence entre le meta-PBI et le para-PBI.

est la méthode la plus utilisée par les équipes de recherche car c'est la méthode la plus simple à mettre en œuvre.

Des liaisons hydrogène se forment entre l'H_3PO_4 et le PBI. Les molécules d'H_3PO_4 liées au polymère semblent relativement immobiles [Li04 ; Wan96] comparées à des molécules d'H_3PO_4 non liées [Wan96, p. 193]. Seulement deux molécules d'H_3PO_4 peuvent se lier à un motif de répétition de PBI, ce qui correspond à un niveau de dopage (ND, en anglais : « Doping Level ») de $ND = 2$ [Ma04 ; Che07b ; Li04]. On parle alors de molécules d'H_3PO_4 « absorbées » par le PBI. L'H_3PO_4 en excès aurait le même comportement que de l'H_3PO_4 concentré en solution. On

parle alors de molécules d'H_3PO_4 « libres ».

Afin de faciliter la lecture, le PBI dopé par immersion sera désigné par l'expression « PBI imbibé » durant la suite de ce document.

A.5.3.2.1 Mécanismes de conduction protonique envisagés dans le PBI dopé par immersion (PBI imbibé)

Le mécanisme de conduction du PBI dopé à l'H_3PO_4 est encore incertain. Il semblerait dépendre du niveau de dopage (*ND*) [Ma04, p. A11–A13] :

- $0 < ND < 2$: compte tenu du faible nombre de molécules d'acide présentes, les protons H^+ se déplaceraient majoritairement le long des chaines PBI, en passant d'un « azote » (groupement imides [16]) ionisé à un azote non ionisé : $N-H^+...N-H$ (cf. figure A.15a pour une illustration du mécanisme d'ionisation du PBI avec une molécule d'H_3PO_4 et figure A.15b pour une illustration de la conduction le long des chaines PBI). Ceci donne lieu à une conductivité trop faible pour une utilisation en PàC ;
- $2 < ND < 3$: à partir de $ND = 2$, il existe des molécules d'H_3PO_4 libres. Cependant, en dessous de $ND = 3$, il n'y a pas assez de molécules d'H_3PO_4 libres, ce qui fait qu'elles sont trop éloignées les unes des autres. Ainsi, la distance entre deux molécules d'H_3PO_4 libres (distance $P-P$) serait en moyenne plus grande que la distance entre deux groupes imides du PBI (distance $N-N$). Il est donc supposé que la conduction se fait majoritairement le long de la chaine PBI (cf. figure A.15b), comme pour $ND < 2$ (mécanisme de Grotthuss par « sauts » des protons H^+) ;
- $3 < ND < 4.2$: le nombre de molécules d'acide libres est supposé suffisant pour que les protons H^+ puissent migrer d'une molécule d'acide ionisée à une molécule d'acide non ionisée ($H_2PO_4^-...H_3PO_4$). On suppose que la conduction peut se faire également d'un groupe imide ionisé (positivement) à une molécule d'acide ionisée (négativement) et ensuite à une molécule d'acide non ionisée ($N-H^+...H_2PO_4^-...H_3PO_4$). Cette dernière molécule d'acide va ensuite pouvoir céder un proton à une autre molécule d'acide non ionisée ou à un groupe imide non ionisé en se réorientant si besoin est (cf. figure A.15c) ;
- $4.2 < ND < 6$: la conduction serait similaire à de l'H_3PO_4 concentré en solution. La conduction se ferait selon le mécanisme de Grotthuss le long de chaines acide-acide ($H_2PO_4^- - H^+...H_2PO_4^-$ cf. figure A.15d) et aussi le long de chaines acide-H_2O ($H_2PO_4^-...H-O-H...H_2PO_4^-$ cf. figure A.15e). A ce niveau de dopage, on suppose que la contribution des groupes imides à la conduction est faible : $NH^+...H_2PO_4^-$ ou $NH^+...H-O-H...H_2PO_4^-$.

Pour un niveau de dopage suffisamment élevé ($ND > 4.2$), la diffusion des protons H^+ se ferait donc sans diffusion des molécules d'acides [Wan96, p. 193] car uniquement par transfert de protons H^+ puis réorientation des molécules d'acide [Ma04]. Ainsi il n'y aurait pas de diffusion des molécules d'acide par électro-osmose [17] (anode vers cathode, due à la diffusion des protons H^+), ce qui se traduit par un nombre d'électro-osmose proche de zéro [Wan96]. Donc, les protons H^+ n'entraîneraient pas de molécules d'acide dans leur « passage » comparé au Nafion hydraté pour lequel le nombre d'électro-osmose se situe entre 0,6 et 3.2 (dans le cas du Nafion, les protons H^+ entraînent des molécules d'eau) [Wan96 ; Zha07b ; Li04]. Ainsi, en PàCMEP-HT, les seuls mouvements possibles seraient ceux liés à la contre-diffusion (ou rétro-diffusion) de l'eau (cathode

16. Ici, un groupement imide désignera, par abus de langage, un azote présent dans un cycle aromatique (cf. note 15 en bas de la page 234).
17. Voir note 8 en bas de la page 230 pour une définition de l'électro-osmose.

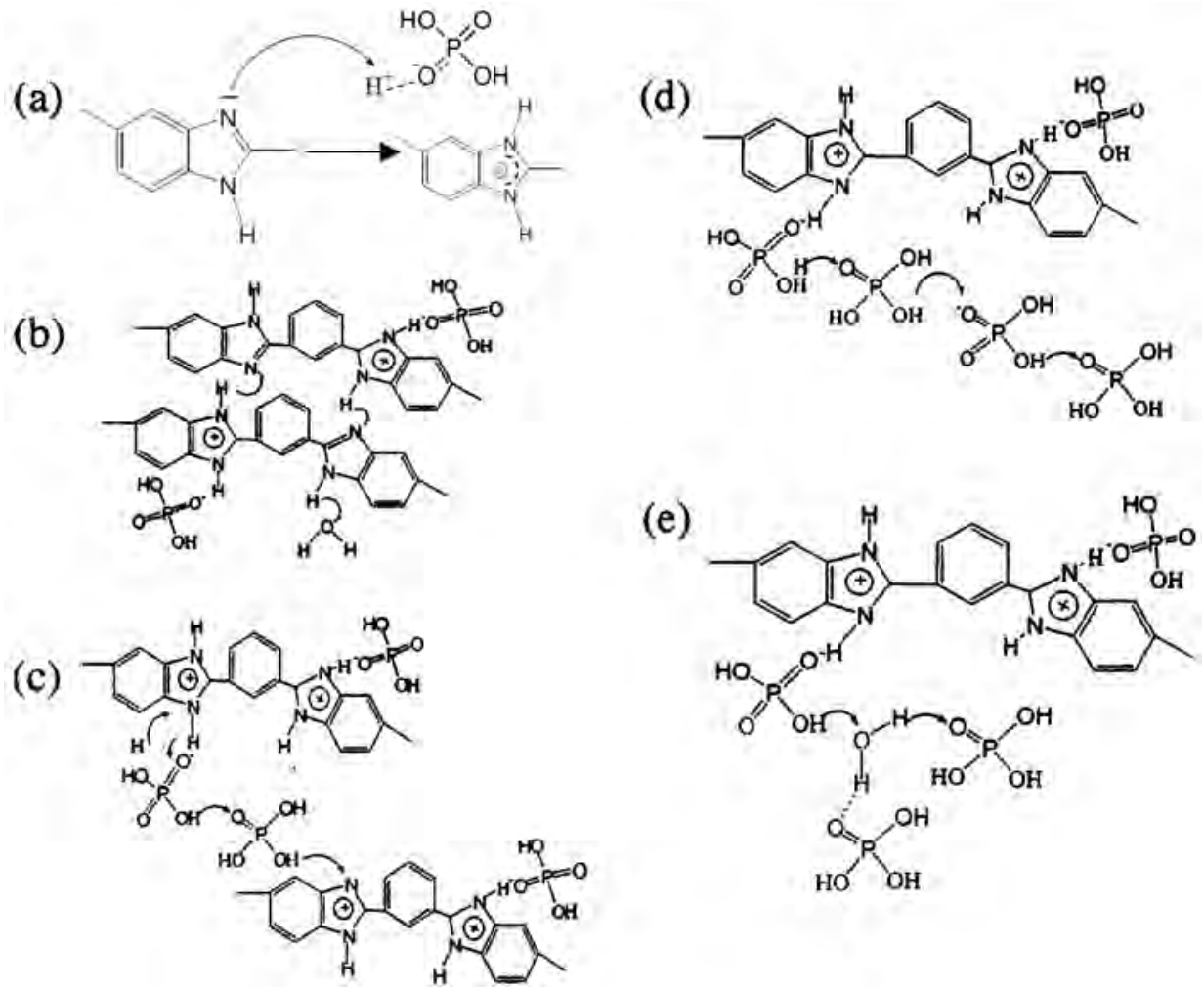


FIGURE A.15 – Illustrations des différents mécanismes de conduction envisagés concernant le PBI dopé à l'H_3PO_4 par immersion selon le niveau de dopage à l'H_3PO_4. (a) mécanisme d'ionisation du PBI par des molécules d'H_3PO_4 ; (b) transfert protonique le long d'une chaine PBI ; (c) conduction protonique entre des molécules d'H_3PO_4 libres et le PBI ; (d) transfert protonique le long d'une chaine acide-acide ; (e) transfert protonique le long d'une chaine acide-H_2O. Adapté de [Ma04, fig. 2, p. A10]

vers anode), ce qui aurait pour effet d'hydrater l'électrolyte (en supposant que les molécules d'eau, comme les molécules d'acide, ne sont pas entrainées par le passage des protons H^+) [18].

A.5.3.2.2 Conductivité du PBI dopé par immersion (PBI imbibé)

La conductivité des électrolytes PBI dopés à l'H_3PO_4 dépend essentiellement de quatre facteurs :

- le niveau de dopage [Jou06 ; Sco07] ;
- la température [Jou06 ; Sco07] ;
- le taux d'hydratation [Jou06 ; Sco07] ;
- la méthode de fabrication [Che06b ; Cha13a].

18. Compte tenu de ce qui précède, il semblerait que les molécules d'eau ne migrent pas par électro-osmose dans le PBI suffisamment dopé ($ND > 4.2$) puisque la conduction se ferait le long de chaines acide-acide ou acide-eau. Cependant, ceci n'est pas indiqué explicitement dans les publications consultées au cours de cette étude bibliographique. Il serait nécessaire d'approfondir les recherches afin d'éclaircir ce point.

C'est pourquoi, l'on rencontre de nombreuses valeurs de conductivité différentes dans la littérature. À 160 °C, la conductivité serait comprise entre 0,2 et 6,8 $\times 10^{-2}$ S.cm^{-1} [Che06b, p. 1492], ce qui est 1, voire 2 ordres de grandeur en dessous de la conductivité du Nafion hydraté à 80 °C : ≈14-17 $\times 10^{-2}$ S.cm^{-1} [Che06b, p. 1492 ; Asg13, fig. 3a, p. 5897]. Cependant, il convient de rester prudent car la conductivité dépend de nombreux facteurs et il est impossible d'affirmer que les conductivités présentées ici ont été obtenues dans des conditions représentatives d'une utilisation en PàC.

A.5.3.2.2.1 Influence du niveau de dopage sur la conductivité du PBI imbibé

Le niveau de dopage impacte fortement la conductivité du PBI imbibé [Qin01 ; Ma04], comme l'illustre la figure A.16 où la conductivité dépend du niveau de dopage à la puissance 1,21 à 150 °C. Cette dépendance semble s'accroître lorsque l'on augmente la température.

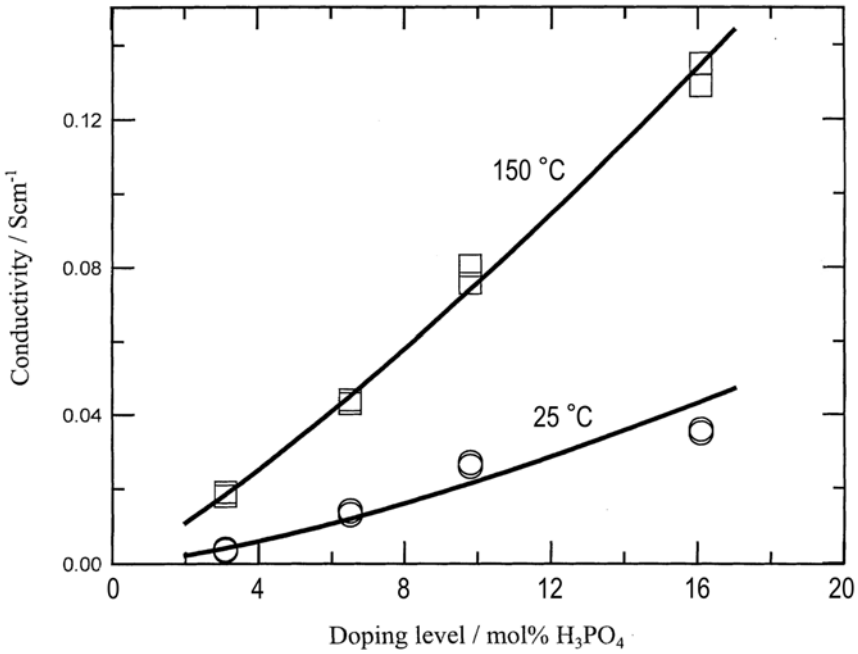


FIGURE A.16 – Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction du niveau de dopage pour une humidité relative comprise entre 80 et 85%. Adapté de [Qin01, fig. 3, p. 777].

Lors de la fabrication du PBI dopé, on cherche donc à maximiser le niveau de dopage afin de maximiser la conductivité. Cependant, la tenue mécanique du PBI dopé dépend également du niveau de dopage.

A.5.3.2.2.2 Influence du niveau de dopage sur la tenue mécanique du PBI imbibé

Le dopage du PBI imbibé permet d'augmenter sa conductivité ionique, mais cela diminue sa tenue mécanique [Qin01 ; Sco07], comme c'est illustré sur la figure A.17. On observe également sur cette figure, que la tenue mécanique diminue lorsque l'on augmente la température. Cependant, la dépendance par rapport au niveau de dopage ne semble pas être influencée par la température.

Le niveau de dopage optimal, maximisant à la fois la conductivité et la tenue mécanique, se trouverait entre 3,5 et 7,5 mol d'H_3PO_4 par unité de répétition de PBI [Qin01 ; Ma04] et certains proposent un niveau de dopage optimal de 5 [Sco07 ; Wan96].

A.5.3.2.2.3 Influence de la température sur la conductivité du PBI imbibé

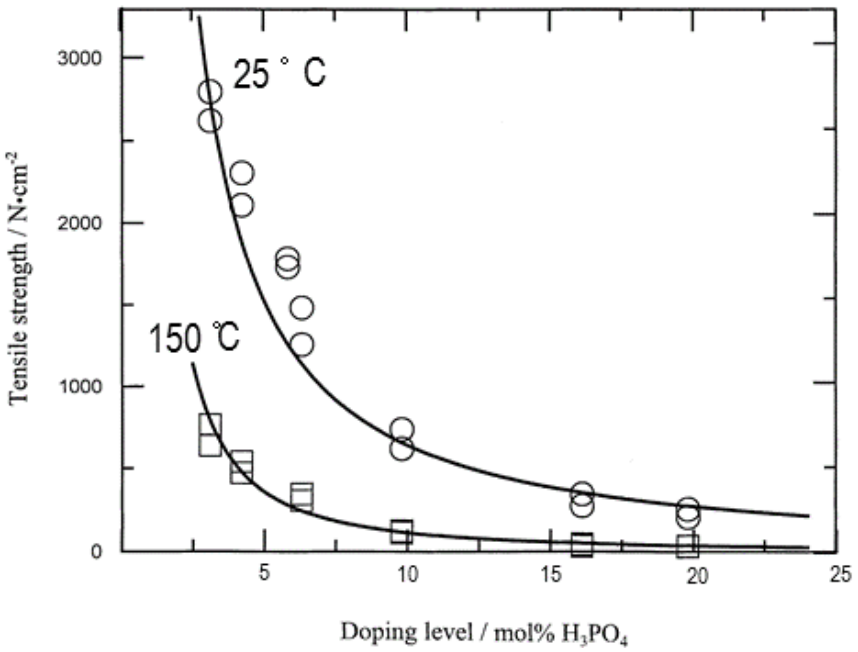


FIGURE A.17 – Résistance à la traction du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction du niveau de dopage à 25 °C et 150 °C. Adapté de [Qin01, fig. 4, p. 777].

L'augmentation de la température augmente la conductivité du PBI imbibé et ceci de façon exponentielle selon une loi de type Arrhenius, comme le laisse entendre les tracés présents sur la figure A.18 (pour une humidité relative, HR, non nulle) [Ma04, p. A12].

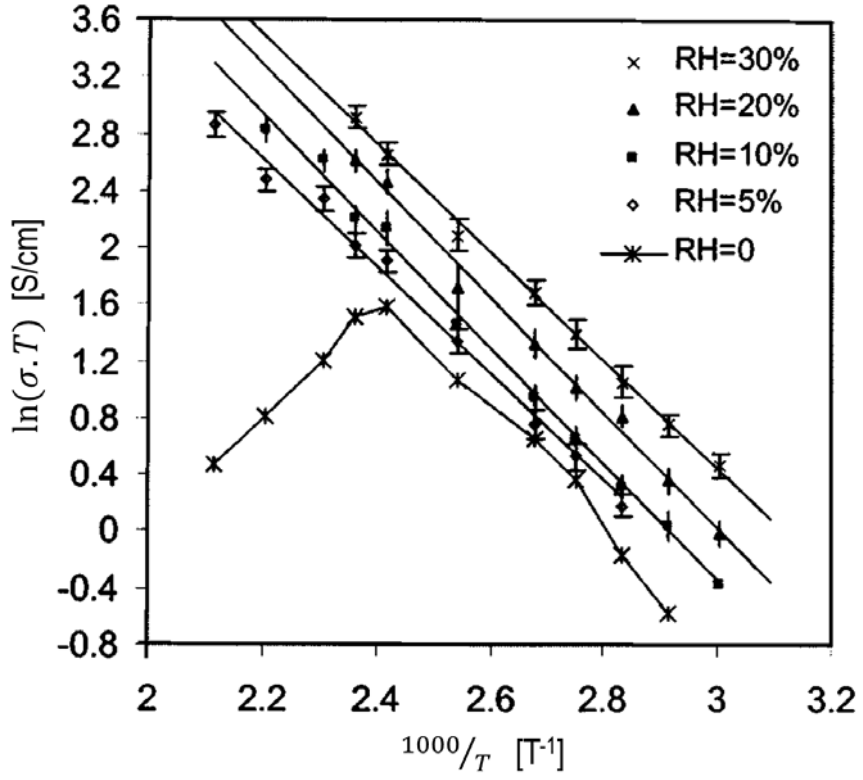


FIGURE A.18 – Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction de la température pour un niveau de dopage de 4.2 et pour plusieurs humidités relatives (HR). Adapté de [Ma04, fig. 4, p. A12].

Sur la figure A.18, le comportement singulier de la conductivité pour le cas sans humidification

(HR=0%) à $ND = 4.2$ a été également observé pour des niveaux de dopage de 3 et 6 par Ma et al. [Ma04]. Il semblerait que plus le niveau de dopage augmente et plus le comportement à HR=0% est chaotique. Ceci serait dû à la déshydratation de l'H_3PO_4 à température élevée et humidité nulle [Ma04].

En effet, dans le cas de l'acide pur (« concentré » à 100%) et donc sans eau, l'autodissociation de l'acide phosphorique anhydre se produit spontanement selon deux réactions [Ma04, p. A13] :

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2PO_4^- \tag{A.1}$$

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O \tag{A.2}$$

La réaction (A.1) est la réaction de dissociation de l'H_3PO_4 due au caractère acide de l'H_3PO_4. La réaction (A.2) forme de l'acide pyrophosphorique (ou acide diphosphorique : $H_4P_2O_7$) qui est un moins bon conducteur ionique que l'H_3PO_4. Lorsque l'on laisse reposer de l'H_3PO_4 pur, fraîchement fabriqué, la conductivité chute lentement jusqu'à stagner lorsqu'un équilibre est atteint entre les espèces d'H_3PO_4 et d'acide pyrophosphorique. C'est pourquoi l'on considère que la réaction (A.2) est beaucoup plus lente que la réaction de dissociation de l'H_3PO_4 (A.1) [Ma04, p. A13].

Dans le PBI imbibé, l'H_3PO_4 commencerait à se déshydrater (apparition d'$H_4P_2O_7$) à partir de 130-140 °C en conditions sèches. Ainsi, au-dessus de cette plage de température, la conductivité est censée diminuer car l'$H_4P_2O_7$ est moins conducteur ionique. Cependant, la formation d'$H_4P_2O_7$ entraîne la formation d'eau selon la réaction (A.2) (car c'est une déshydratation). Donc même s'il n'y a pas d'eau introduite, l'humidité relative n'est pas nulle. Ceci pourrait permettre d'expliquer le comportement singulier à HR=0% (cf. figure A.18) [Ma04, p. A15] car l'humidité relative à un impact sur la conductivité du PBI dopé (cf. ci-après).

A.5.3.2.2.4 Influence de l'humidité relative (HR) sur la conductivité du PBI imbibé

La conductivité augmente avec l'augmentation de l'humidité relative (HR) (cf. figures A.19, A.18) car l'eau diminue la viscosité du milieu, ce qui rend la réorientation des molécules d'acide plus rapide [Ma04, p. A14]. De plus, le transfert de protons H^+ le long des chaines acide-H_2O semble plus rapide que le long des chaines acide-acide. Ceci serait dû à la présence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules d'acide, ce qui formerait un réseau en trois dimensions. Les protons H^+ diffuseraient plus rapidement le long de ce réseau que le long des chaines acide-acide [Ma04, p. A14]. En outre, la présence d'eau favoriserait la dissociation de l'H_3PO_4 dilué ($H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$), ce qui augmenterait la conductivité [Li04, p. 152]. Cependant, une trop forte dissolution réduit la proximité des molécules d'acide, ce qui diminue la conductivité [Li04, p. 152].

A.5.3.2.2.5 Comparaison entre le PBI imbibé et l'H_3PO_4 concentré

Malgré un fort niveau de dopage, la conductivité à 160 °C du PBI imbibé reste un ordre de grandeur inférieur à celle de l'H_3PO_4 concentré en solution (sans PBI), comme l'illustre la figure A.20 à température ambiante. Ceci pourrait être dû à la présence des liaisons entre le PBI et l'H_3PO_4 qui diminueraient la viscosité du milieu par rapport à l'H_3PO_4 seul. Ainsi, la réorientation des molécules d'H_3PO_4 serait ralentie. De plus, les chaines acide-acide sont probablement discontinues à cause de la présence du PBI, ce qui n'est pas le cas dans l'H_3PO_4 seul [Ma04, p. A11–A13].

On remarque sur la figure A.20, que l'ajout de fibres inertes dans l'H_3PO_4 concentré diminue la conductivité, mais elle garde la même dépendance à la concentration en H_3PO_4 : dépendance non-linéaire avec un maximum à environ 45% d'H_3PO_4 en masse (22×10^{-2} S.cm^{-1} à température ambiante pour l'H_3PO_4 seul [Li04, p. 152]). En revanche, la dépendance de la

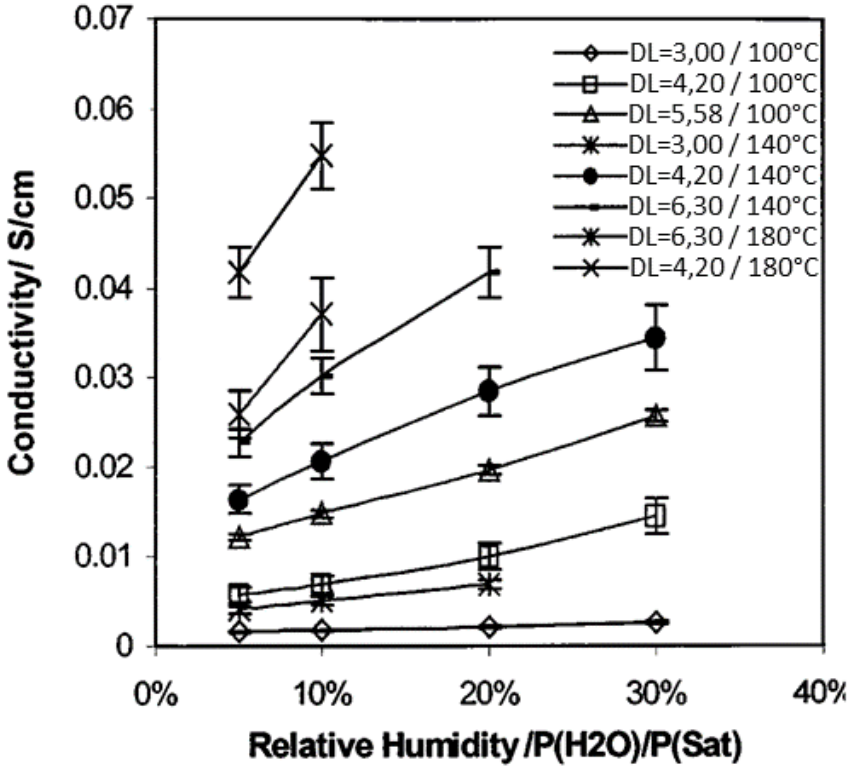


FIGURE A.19 – Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 en fonction de l'humidité relative (HR) pour plusieurs niveaux de dopage (ND) et plusieurs températures. Adapté de [Ma04, fig. 8, p. A14].

conductivité à la concentration en H_3PO_4 est différente avec du PBI dopé : elle semble être linéaire.

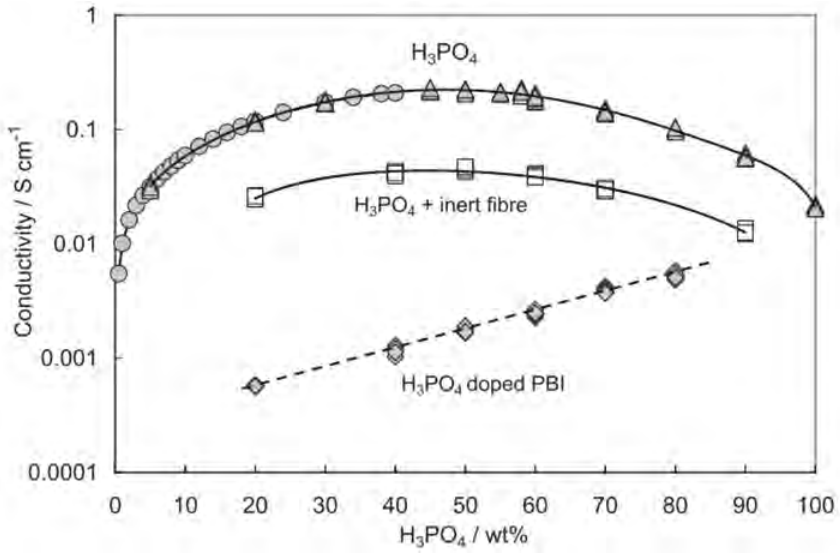


FIGURE A.20 – Conductivité à la température ambiante de l'H_3PO_4 liquide (H_3PO_4), de l'H_3PO_4 liquide mélangé à un film poreux en fibre de verre (H_3PO_4+ inert fiber) et d'une membrane de PBI immergée dans l'H_3PO_4 en fonction de la concentration en H_3PO_4. Extrait de [Li04, fig. 5 p. 152].

Dans le but d'augmenter la conductivité, on peut tenter de doper le PBI avec des particules conductrices ioniques. Cependant, cela ne ferait que diminuer la conductivité car cela « casserait » encore davantage les chaines acide-acide [Ma04, p. A11–A13].

A.5.3.2.2.6 Conclusion sur le PBI dopé à l'H_3PO_4 par immersion (PBI imbibé)

La méthode de dopage par immersion du PBI donne lieu à un électrolyte dont la conductivité est faible (0,2 à 6,8 $\times 10^{-2}$ S.cm^{-1}) par rapport au Nafion hydraté (≈14-17 $\times 10^{-2}$ S.cm^{-1} à 80 °C) car elle est limitée par la nécessité de maintenir une certaine tenue mécanique pour une utilisation en PàC. Cette conductivité serait même plus faible que la conductivité de l'H_3PO_4 concentré. Or, la PàCAP utilise un électrolyte en H_3PO_4 concentré, fonctionne à une température plus élevée que 160 °C et partage des électrodes relativement similaires à celles utilisées en PàCMEP-BT et en PàCMEP-HT (cf. partie A.4.2.2 concernant la PàCAP). Donc, la PàCAP devrait avoir des performances supérieures à une PàCMEP-HT au PBI imbibé. Cependant, nous avons vu dans la partie A.4.4 que le frein au développement de la PàCAP est dû aux performances faibles de cette technologie, ce qui la rend relativement inintéressante au regard d'autres technologies de PàC plus prometteuses (PàCMEP-BT, PàCOS).

Il convient de rester prudent à propos de ces conjectures car on rencontre de nombreuses valeurs de conductivité différentes dans la littérautre. Par exemple, la figure A.21 suggère que le PBI imbibé à 200 °C pourrait avoir une conductivité similaire au Nafion hydraté. De plus, certains PBI imbibés montrent une durée de vie remarquable, comme nous le verrons lorsque nous aborderons le vieillissement des PàCMEP-HT (section A.7). En outre, la technologie PàCMEP-HT au PBI imbibé est une technologie récente (1995 [Wai95]) qui a probablement encore un fort potentiel de développement et beaucoup d'efforts de recherche sont menés en ce sens. Par ailleurs, la faible maturité de la technologie induit une grande disparité des données disponibles dans la littérature car chaque équipe de recherche synthétise et dope ses propres électrolytes. De fait, il n'y a pas d'électrolyte « standard » comme l'on pourrait le dire du Nafion en PàCMEP-BT.

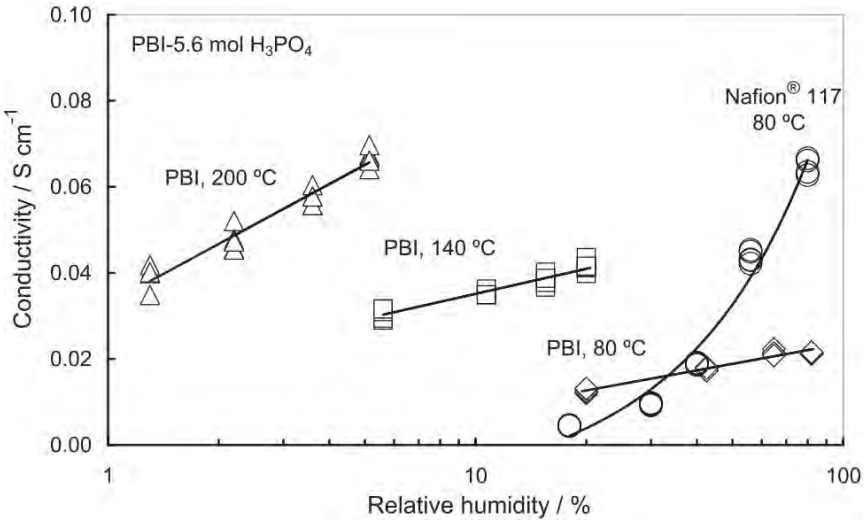


FIGURE A.21 – Conductivité du PBI dopé par immersion à l'H_3PO_4 et du Nafion hydraté en fonction de l'humidité relative (HR) pour différentes températures. Extrait de [Li04, fig. 6 p. 152].

Il convient donc de ne pas tirer des conclusions hâtives de cette étude bibliographique.

Remarque : il est à noter qu'une autre méthode d'obtention du PBI dopé consiste à synthétiser le PBI directement dans un solvant comme l'H_3PO_4 ou un précurseur[19] d'H_3PO_4 (par exemple : le Trifluororaoacétique, TFA). Ce PBI dopé souffrirait du même inconvénient que le PBI imbibé en ce qui concerne la tenue mécanique à des niveaux de dopage élevés [Xia05]. Néanmoins, ce PBI est peut-être davantage prometteur, mais il n'a pas été traité durant cette étude bibliographique car il est beaucoup moins utilisé que le PBI imbibé. Il serait nécessaire

19. En chimie, un précurseur d'un composé A est un composé participant à une réaction qui produit un ou plusieurs autres composés, dont le composé A [Wik18].

d'approfondir cette étude bibliographique afin de savoir si cette méthode permet d'obtenir du PBI dopé davantage prometteur que le PBI imbibé.

Il existe une méthode de fabrication du PBI dopé radicalement différente de la méthode par immersion (PBI imbibé) et elle semblerait davantage prometteuse. C'est la méthode dite « APP » que nous allons aborder durant la suite.

A.5.3.3 A propos du PBI APP

Dans la méthode de dopage par immersion, on synthétise d'abord le PBI seul et ensuite on le dope par immersion dans de l'H_3PO_4 concentré [Sch09, p. 201].

La méthode APP (pour Acide PyroPhosphorique) est une méthode sol-gel [20] permettant de synthétiser directement du PBI dopé à l'H_3PO_4 en une seule étape. Ceci est dû au fait que l'acide pyrophosphorique (APP) est un précurseur [21] d'H_3PO_4 et il peut également être utilisé comme un solvant pour des précurseurs du PBI [Xia05, p. 5329].

Cette méthode a été développée à l'issue d'une collaboration entre BASF Fuel Cell et le Rensselaer Polytechnic Institute (USA) [Sch09, p. 201].

A.5.3.3.1 Propriétés du PBI APP

Les niveaux de dopage (ND) obtenus sont compris entre 25 et 40 mol d'H_3PO_4 par unité de motif du PBI [Xia05 ; Yu08] et même jusqu'à 70 [Sch08b ; Sch09] (ce qui correspondrait à une concentration d'H_3PO_4 de 95% en masse [Sch09, p. 202]) avec des propriétés mécaniques et thermiques suffisantes pour une utilisation en PàC [Sch09, p. 202].

La figure A.22 montre une comparaison entre la conductivité du PBI APP (niveau de dopage : $ND = 32$) et du PBI imbibé, effectuée par une équipe du Rensselaer Polytechnic Institute [Xia05]. Les auteurs ont mesuré une conductivité du PBI APP de $1 \times 10^{-2}\,\mathrm{S.cm^{-1}}$ à la température ambiante et de $26 \times 10^{-2}\,\mathrm{S.cm^{-1}}$ à 200 °C (le PBI APP avait été préalablement déshydraté à 200 °C durant une heure puis refroidi sous vide afin de limiter le plus possible la présence d'eau) [Xia05]. En comparaison, les PBI imbibés reportés dans la littérature atteignent $4 \times 10^{-2}\,\mathrm{S.cm^{-1}}$ à 190 °C (avec $ND = 6$) voire $13 \times 10^{-2}\,\mathrm{S.cm^{-1}}$ pour le PBI imbibé avec le plus haut niveau de dopage reporté dans la littérature ($ND \approx 13 - 16$) [Xia05], sachant que ces PBI imbibés n'ont pas été préalablement déshydratés contrairement au PBI APP précédemment mentionné (ce qui devrait donner un avantage à ces PBI imbibés en matière de conductivité). De plus, un PBI imbibé avec un niveau de dopage de 13-16 est inutilisable en PàC car sa tenue mécanique est trop faible [Xia05, p. 5332]. En revanche, le PBI APP possède un fort poids moléculaire et il semblerait que la tenue mécanique et la conductivité du PBI APP augmentent lorsque le poids moléculaire augmente [Xia05, p. 5332], ce qui rend le PBI APP plutôt intéressant pour une utilisation en PàC.

Le Rensselaer Polytechnic Institute rapporte une conductivité similaire de $25 \times 10^{-2}\,\mathrm{S.cm^{-1}}$ à 160 °C (hydratation non précisée) [Yu08, tab. 1, p. 166]. En revanche, l'entreprise Advent Technologies Inc. (qui a acquis la licence d'un AME Celtec-P de BASF Fuel Cell [Adv14]) indique une conductivité de $10 \times 10^{-2}\,\mathrm{S.cm^{-1}}$ (humidité et température non précisées) [Adv15]. Si l'on compare avec le Nafion hydraté à 80 °C ($\approx$14-17 $\times 10^{-2}\,\mathrm{S.cm^{-1}}$ [Che06b ; Asg13]), le PBI APP posséderait une conductivité du même ordre de grandeur voire peut-être supérieure dans certaines conditions. De plus, lors d'une utilisation en PàC, même avec des gaz secs, l'humidité relative n'est pas nulle (car de l'eau est produite à la cathode et migre à l'anode par contre-diffusion, ou rétro-diffusion, due au gradient de concentration en eau). Donc, lors d'une utilisation en PàC, le

20. Les procédés sol-gel (ou solution-gélification) permettent la production de matériaux vitreux (constitués de chaînes macromoléculaires repliées, enchevêtrées, en désordre : structure amorphe), éventuellement microporeux à macroporeux par polymérisation (et éventuel retraitement thermique) sans recourir à la fusion [Wik18].

21. Voir note 19 en bas de la page 242 pour une définition d'un précurseur en chimie.

PBI est hydraté et l'on peut espérer que la conductivité du PBI APP soit encore plus élevée que celle donnée précédemment pour du PBI APP déshydraté à 200 °C (26×10^{-2} S.cm^{-1}). Cependant, il serait nécessaire d'avoir davantage de données concernant la conductivité du PBI APP sous différentes conditions afin de confirmer ou d'infirmer ces conjectures.

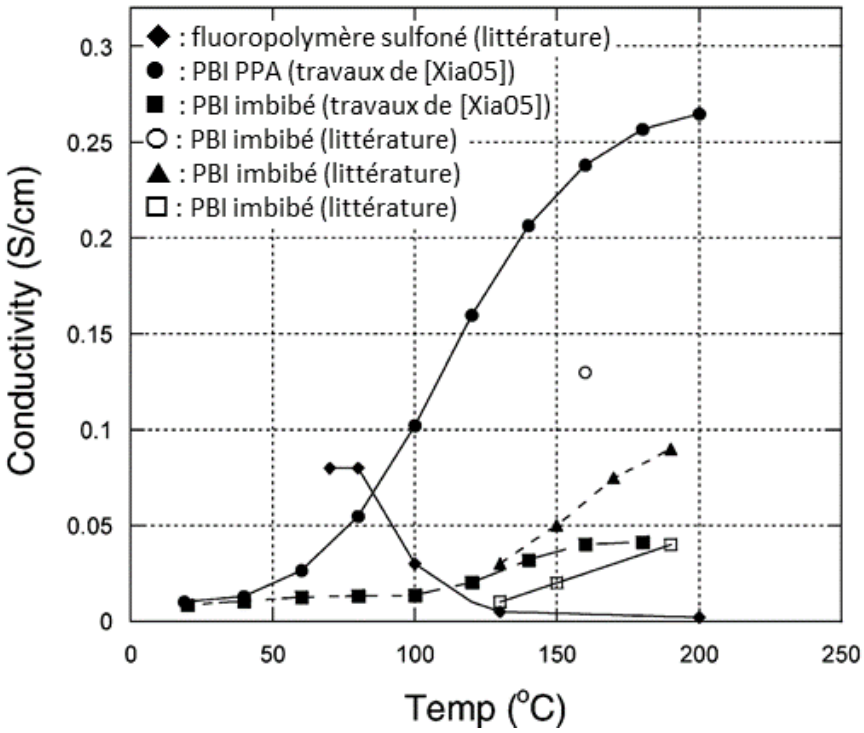


FIGURE A.22 – Conductivité en fonction de la température de plusieurs électrolytes PBI/H_3PO_4 obtenues par différentes méthodes (PBI imbibé ≡ PBI dopé par immersion). Adapté de [Xia05, fig. 4 p. 5332].

Il semblerait qu'il n'y ait quasiment que BASF Fuel Cell et le Rensselaer Polytechnic Institute qui aient publié à propos du PBI APP. En effet, durant cette étude bibliographique, une seule publication n'émanant pas de ces deux entités a été rencontrée : une publication de l'entreprise Plug Power Inc. en 2006 à propos d'un essai de vieillissement à vide (à courant nul) d'une PàCMEP-HT utilisant du PBI APP (nous y reviendrons dans la section A.7 concernant le vieillissement). Il est impossible de garantir que d'autres acteurs n'ont pas publié sur le sujet, cependant on peut déjà conclure que le PBI APP est largement moins documenté que le PBI imbibé. De fait, nous avons relativement peu d'information concernant les propriétés du PBI APP. Compte tenu de son niveau de dopage beaucoup plus élevé que le PBI imbibé, il est probable que la conductivité du PBI APP soit moins dépendante de l'humidité relative, mais rien ne nous permet de l'affirmer. Compte tenu de la figure A.22, il semblerait que la conductivité du PBI APP soit davantage dépendante de la température que le PBI imbibé.

Remarque concernant le PBI APP et l'H_3PO_4 concentré : en supposant que la conductivité du PBI APP soit plus élevée que la conductivité de l'H_3PO_4 concentré en solution, alors on pourrait remettre en question le mécanisme de conduction proposé à la section A.5.3.2.1. En effet, à niveau de dopage élevé, la conduction serait similaire à de l'H_3PO_4 concentré en solution avec le mécanisme envisagé. La conduction se ferait le long de chaines acide-acide et aussi le long de chaines acide-H_2O, en supposant que la contribution des groupes imides à la conduction soit faible : $NH^+...H_2PO_4^-$ ou $NH^+...H-O-H...H_2PO_4^-$ [Ma04]. Or, si l'on suppose que la conductivité du PBI APP est plus élevée que celle de l'H_3PO_4 concentré, alors il doit y avoir une contribution des groupes imides à la conduction. Dans le cas contraire, on pourrait envisager que des molécules d'acide libres (non liées au PBI) dans le PBI APP ont un comportement différent de molécules d'acide en solution, ce qui donnerait lieu à une meilleure conduction ionique du PBI

APP. Cependant, la conductivité de l'H_3PO_4 concentré à 95% est inférieure à $10 \times 10^{-2}\,S.cm^{-1}$ à température ambiante [Li04, fig. 4, p. 152], mais elle augmente avec l'augmentation de la température, donc il est difficile de conclure que le PBI APP montre une conductivité supérieure à 160 °C. Il convient de rester prudent car peu de données concernant la conductivité du PBI APP et de l'H_3PO_4 concentré ont été rencontrées durant cette étude bibliographique.

A.5.4 Positionnement de la PàCMEP-HT par rapport aux autres technologies de PàC

Notons que par défaut, les avantages et les inconvénients de la PàCMEP-HT seront donnés en comparaison avec la PàCMEP-BT. Les comparaisons se feront également par rapport à la PàCAP compte tenu des points communs entre la PàCAP et la PàCMEP-HT (dans ce cas, ce sera précisé).

A.5.4.1 Avantages de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT

Cette section vient compléter la section 1.2.5 concernant les avantages de la PàCMEP-HT par rapport à la PàCMEP-BT.

A.5.4.1.1 Tolérance au monoxyde de carbone (CO)

A.5.4.1.1.1 A propos des mécanismes régissant l'impact du CO sur le catalyseur

On définit la tolérance au CO comme la capacité à fonctionner en présence de CO sans pertes significative de performances. La chute de tension admise, à un courant de fonctionnement donné, est arbitraire et elle se situe généralement entre 10 et 20 mV [Cha13a, p. 266].

Le CO et l'H_2 sont en compétition vis-à-vis de leur adsorption [22] sur la surface du catalyseur. Un des mécanismes réactionnels envisagés pour la réaction d'oxydation de l'H_2 possède deux étapes [Aut15, p. 476] : adsorption (éq. (A.3)) et oxydation électrochimique (éq. (A.4)).

$$H_2 + 2M \rightleftharpoons 2(M-H) \tag{A.3}$$

$$2(M-H) \rightleftharpoons 2M + 2H^+ + 2e^- \tag{A.4}$$

Avec :

M	site réactionnel sur la surface de Pt
M − X	espèce X adsorbée sur un site réactionnel

Tant qu'un site réactionnel est occupé par un atome adsorbé, il ne peut pas servir à un autre atome.

L'adsorption du CO en présence d'H_2 dépend de sa concentration et de la température [Cha13a ; Aut15]. En effet, à température fixée, la fraction de la surface de Pt couverte par le CO (θ_{CO}) semble dépendre logarithmiquement du rapport des concentrations des deux gaz ($\frac{[CO]}{[H_2]}$), comme l'illustre la figure A.23 [Gan95, p. 2892]. Donc, plus il y a de CO dans l'H_2 et plus le CO est majoritaire vis-à-vis de l'adsorption sur le Pt.

L'augmentation de la température semble fortement favoriser l'adsorption de l'H_2 [Cha13a ; Aut15 ; Gan95]. Comme indiqué précédemment, la PàCMEP-HT tolérerait de l'ordre de qq %

22. En chimie, l'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses. Un atome adsorbé est un adatome [Wik18].

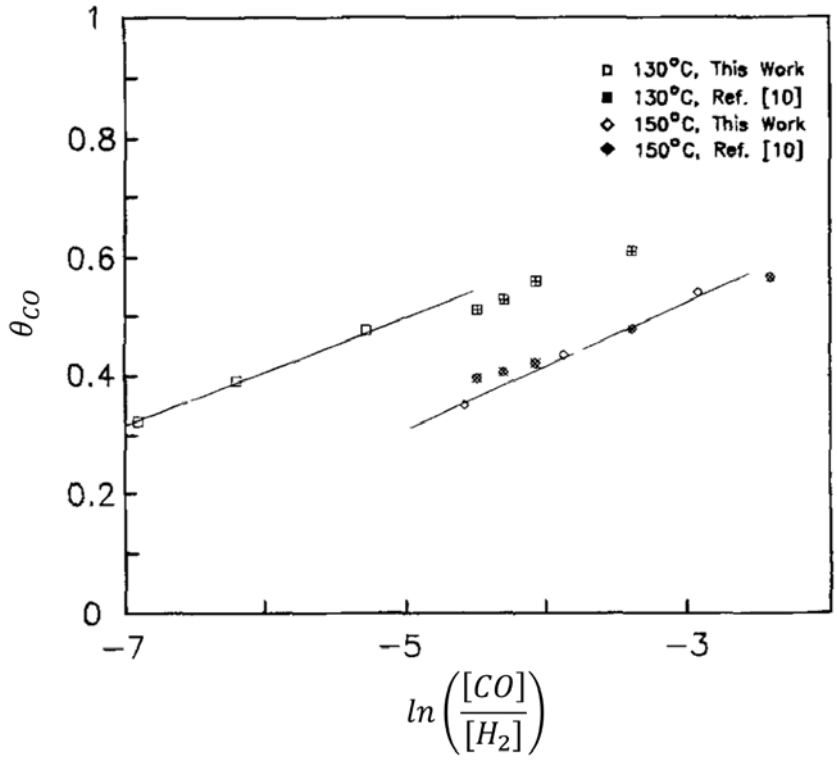


FIGURE A.23 – Fraction calculée de la surface de Pt couverte par le CO (θ_{CO}) en fonction du logarithme du rapport des concentrations des deux gaz ($ln\left(\frac{[CO]}{[H_2]}\right)$) à 130 °C et 150 °C. Adapté de [Gan95, fig. 4, p. 2892].

de CO dans l'H_2 sans dégradations irréversibles[23] [Van14, p. 12]. Certains indiquent jusqu'à 3% de tolérance à 160°C [Cha13a ; Sch08a]. Pour un fonctionnement prolongé de la cellule, il est préférable de diminuer significativement la quantité de CO afin de limiter les dégradations irréversibles : de 1% à 160 °C [Van14, p. 12] jusqu'à 2,1% à 180 °C [Sch08a]. Un test à 10% de CO dans l'H_2 a été mené et il semble y avoir des dégradations irréversibles de l'AME en dessous de 180 °C [Kor06].

Il convient donc de rester prudent sur cette tolérance de 3% annoncée car aucun essai longue durée avec cette concentration en CO ne semble avoir été mené à ce jour. De plus, les PàCAP ne tolèrent pas plus de 1% de CO de façon permanente (durée de vie supérieure à 40 000 h), alors qu'elles utilisent des électrodes relativement similaires aux PàCMEP-HT (catalyseur majoritairement en Pt), de l'H_3PO_4 comme électrolyte et fonctionnent aux alentours de 200 °C [Soo12 ; Sta07] (pour plus de détail se reporter, à la section A.4 concernant la PàCAP). En revanche, davantage de CO peut être toléré sur une courte durée.

A.5.4.1.1.2 Impact du CO sur les performances d'une monocellule commerciale

La chute de performance en présence de CO serait due à une perte de surface active car les sites catalytiques occupés par du CO adsorbé ne participeraient plus à la réaction d'oxydation de l'H_2. De plus, l'empoisonnement au CO augmente la résistance de la cellule [Van14 ; Moç09], comme en PàCMEP-BT [Moç09] car le CO « bloquerait » l'accès des électrons au Pt (bien connu en PàCMEP-BT).

A titre d'exemple, concentrons-nous sur la tolérance au CO d'un AME commercial (modèle

23. Aucune information concernant la nature de ces dégradations irréversibles n'est donnée dans les sources consultées : [Van14 ; Kor06].

Celtec-P series de chez BASF Fuel Cell utilisant du PBI APP). La figure A.24 donne le potentiel de cellule d'un AME Celtec-P en fonction de la température et du pourcentage de CO dans l'H_2 pur. Cette figure suggère qu'entre 160 °C et 180 °C, 1% de CO peut être toléré sans impact significatif sur les performances avec les Celtec-P. 3% de CO peuvent être tolérés entre 170 °C et 190 °C, mais cela nécessite un système de refroidissement performant afin de ne pas dégrader la monocellule au-delà de 190 °C. Le fonctionnement à 190 °C n'est cependant pas recommandé sur de longues périodes car cela accélère les dégradations. De plus, on remarque que la concentration en CO impose une température de fonctionnement minimale afin d'atteindre des performances acceptables (par exemple, on ne peut pas fonctionner à 140 °C avec 3% de CO) [Hen10, p. 11].

La figure A.25 montre une courbe de polarisation d'un AME Celtec-P1000 testé avec du gaz reformé simulé contenant : 70% H_2, 1% CO et 29% CO_2. La chute de densité de courant à 0,6 V est de 30% environ entre le fonctionnement avec de l'hydrogène pur et avec du gaz reformé. En comparaison, une réduction de 21% de la densité de courant à 0,6 V a été observée sur une PàCMEP-BT avec 100 ppm de CO (contre 1% $\widehat{=}$ 10 000 ppm ici) [Van14, p. 12]. Il est à noter que la perte de performance est du même ordre de grandeur pour ces deux essais en PàCMEP-HT et en PàCMEP-BT alors qu'il y a 100 fois plus de CO dans le cas de la PàCMEP-HT et qu'elle fonctionne avec seulement 70% d'H_2 et non 100% comme la PàCMEP-BT (à l'humidification prés).

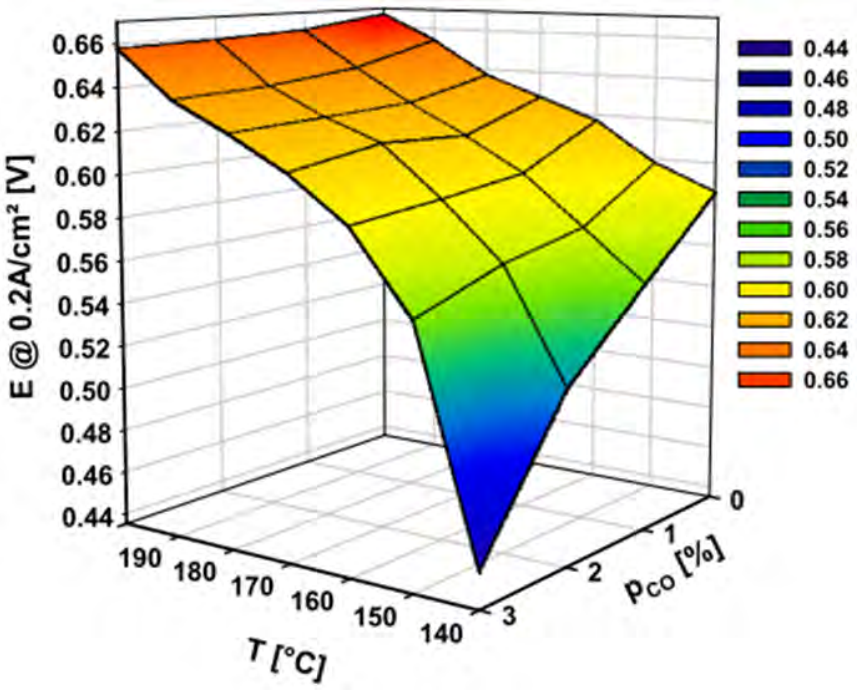


FIGURE A.24 – Potentiel à 0,2 A.cm^{-2} d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P series de chez BASF Fuel Cell (utilisant du PBI APP) en fonction de la température de fonctionnement et du pourcentage de CO dans du gaz reformé simulé : 70% d'H_2, 0-3% (0-30 000 ppm) de CO et le reste de CO_2. Extrait de [Hen10, fig. 5, p. 11].

Remarque concernant l'impact du CO_2 : le CO_2 est suspecté de réagir avec l'H_2 pour former du CO [Jia11, p. 570]. Cependant, une étude a montré que 25% de CO_2 dans l'H_2 n'avait qu'un faible impact sur les performances par rapport à de l'H_2 pur et qu'un impact relativement identique est obtenu avec 25% d'azote dans l'H_2 [Li03, fig. 10, p. A1604]. Le CO_2 aurait donc seulement pour effet de diluer l'H_2.

Il est possible que la température favorise la désorption[24] du CO. De plus, la température

24. Le phénomène inverse de l'adsorption, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent,

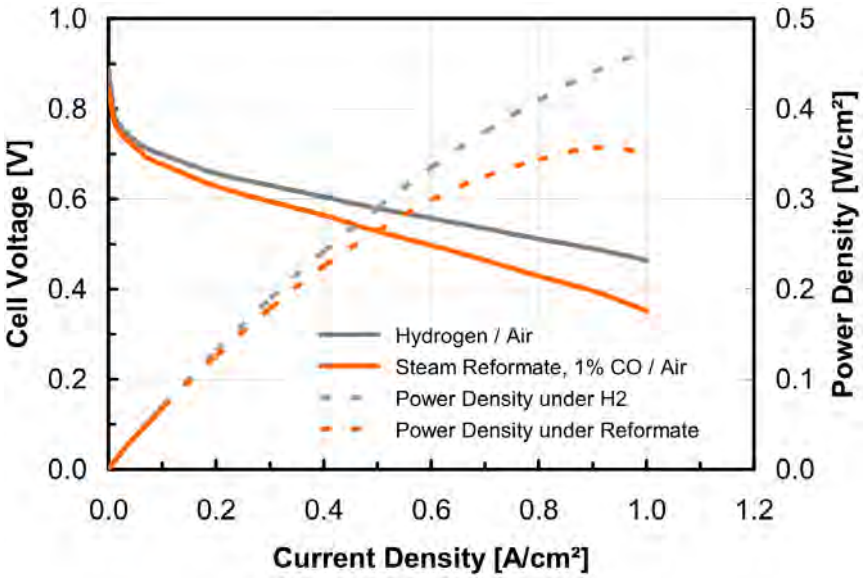


FIGURE A.25 – Courbes de polarisation et courbes de densité de puissance en fonction de la densité de courant de l'AME Celtec-P1000 à 160 °C, pression atmosphérique, stœchiométrie anodique de 1,2 et cathodique de 2, H_2 pur ou gaz reformé simulé : 70% H_2, 1% CO et 29% CO_2. Données moyennées issues de plusieurs monocellules. Extrait de [Hen10, fig. 7, p. 13].

accélère peut-être certaines réactions permettant la production de CO_2 à partir du CO et d'un autre réactif tel que l'eau ou l'oxygène, comme l'électro-oxydation du CO [Aut15, p. 476] :

$$M + H_2O \rightleftharpoons M - OH + H^+e^- \tag{A.5}$$

$$M - CO + M - OH \rightleftharpoons 2M + CO_2 + H^+ + e^- \tag{A.6}$$

$$2M - CO + M - OH \rightleftharpoons 3M + CO_2 + H^+ + e^- \tag{A.7}$$

La tolérance au CO peut ainsi être augmentée en modifiant la composition du combustible. D'après quatre études, il semblerait que l'utilisation d'H_2 humidifié permet d'augmenter la tolérance au CO grâce à l'élecro-oxydation (éq. (A.5) à (A.7)) du CO qui serait favorisée, ce qui produit du CO_2 [Aut15, p. 476]. De plus, l'injection d'O_2 à l'anode permet également d'augmenter la tolérance au CO grâce à la réaction d'oxydation du CO en CO_2. En PàCMEP-BT, cela a permis de tolérer 100 ppm de CO sans pertes de performances significatives. En PàCAP, 5% d'O_2 ont permis de tolérer 0,5% de CO à 130 °C [Gan95, p. 2890-2891].

A.5.4.1.2 Tolérance aux impuretés

Comme indiqué précédemment, par rapport à la PàCMEP-BT, la PàCMEP-HT possède une meilleure tolérance aux impuretés : organiques, inorganiques, soufre (H_2S) et méthanol [Sch08a, p. 428]. A tire d'exemple, regardons l'impact du méthanol et du soufre sur une monocellule commerciale.

A.5.4.1.2.1 Tolérance au méthanol

Les produits du reformage du méthanol contiennent souvent du méthanol qui est un poison pour la PàC [Hen10, p. 11]. Cependant, la figure A.26 montre que 5% de méthanol n'engendre pas de pertes significatives de performances avec un AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (utilisant du PBI APP) [Hen10, p. 12].

notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption [Wik18].

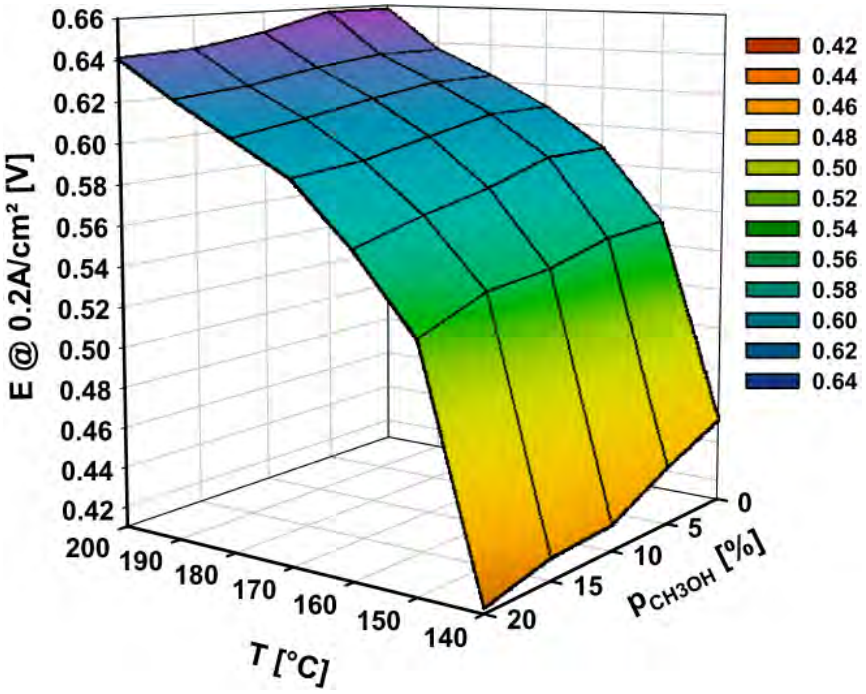


FIGURE A.26 – Potentiel d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) en fonction de la température de fonctionnement et du pourcentage de méthanol dans du gaz issu du reformage de méthanol simulé : 60% d'H_2, 17% d'H_2O, 3% de CO ; 0-20% de méthanol et le reste de CO_2 (pourcentage en pression partielle). Extrait de [Hen10, fig. 6, p. 12].

A.5.4.1.2.2 Tolérance au soufre

La Celtec-P1000 tolèrerait jusqu'à 10 ppm d'H_2S dans du gaz reformé ou de l'H_2 pur. Plus de 1000 h de tests avec 5 ppm d'H_2S (dans 60% H_2, 2% CO, de l'eau et du CO_2) ont été effectuées par BASF Fuel Cell et montrent un fonctionnement stable [Hen10, p. 12]. En comparaison, une étude en PàCMEP-BT a montré une chute de performance de 96% après environ 13 h d'exposition à 5 ppm d'H_2S dans l'H_2 à 50 °C (cf. figure A.27) [Moh05, p. 37].

A.5.4.1.3 Conclusion sur les avantages de la PàCMEP-HT PBI/H_3PO_4

La PàCMEP-HT bénéficie de tous les avantages de la haute température par rapport à la PàCMEP-BT (sauf l'augmentation des performances) : milieu monophasique gazeux, tolérance aux impuretés, valorisation de la chaleur.

De plus, la PàCMEP-HT bénéficie d'un avantage lié à l'utilisation du PBI/H_3PO_4 : possibilité de fonctionner avec des gaz secs et gestion de l'hydratation de l'électrolyte simplifiée.

L'utilisation de membrane en PBI/H_3PO_4 permettrait également de limiter les courants de perméation de gaz et notamment de méthanol. De plus, la PàCMEP-HT tolère davantage le méthanol grâce à la température de fonctionnement plus élevée. Compte tenu de ces deux avantages, la PàCMEP-HT est prometteuse au regard d'une utilisation avec du méthanol comme combustible et donc en tant que PàCMD [Qin01, p. 774].

A.5.4.2 Applications de la PàCMEP-HT

Lors de l'utilisation en cogénération d'une PàCMEP-HT, la chaleur excédentaire peut être utilisée de différentes façons :

– **couplage avec un vapo-reformeur :** la chaleur produite par la PàC à 200 °C pourrait

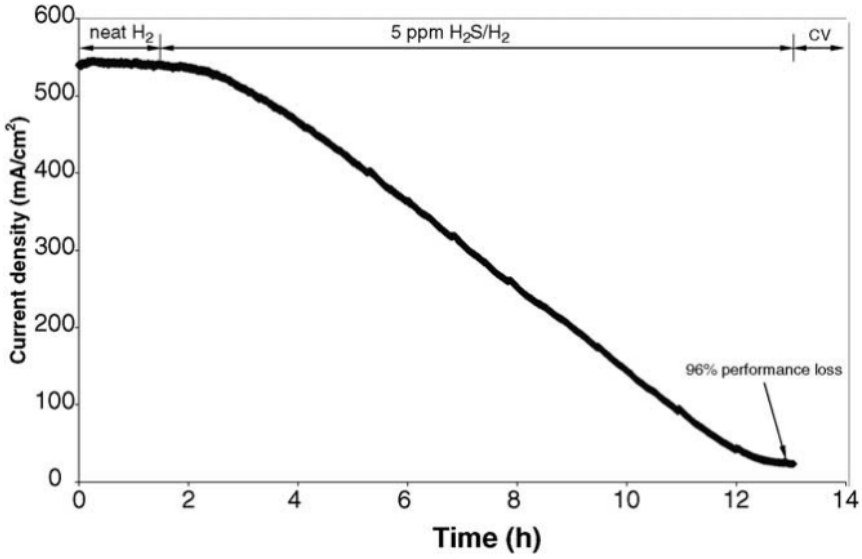


FIGURE A.27 – Évolution des performances d'une PàCMEP-BT fonctionnant à 50 °C et alimentée avec de l'H_2 contenant 5 ppm d'H_2S. Le potentiel est maintenu constant à la valeur correspondant à ≈0,52 A.cm^{-2} avec de l'H_2 pur (« neat »). Légende : neat = pur, CV = voltammétrie cyclique (N_2 anode / H_2 cathode). Extrait de [Moh05, fig. 1, p. 39].

être employée afin d'évaporer l'eau utilisée dans un vapo-reformeur et de préchauffer les gaz réactifs à 200 °C, ce qui représente grossièrement 30% de l'énergie totale nécessaire pour réformer du gaz naturel entre 800 et 900 °C [Li04, p. 157] ;

- **production de vapeur sous pression :** au-delà du chauffage direct, de la chaleur à une température de 200 °C permet de produire de la vapeur d'eau à 15 bar. Cette vapeur peut être utilisée pour effectuer du travail mécanique (entraîner une turbine) ou pressuriser les gaz afin d'augmenter les performances du système PàC [Li04, p. 148] ;
- **couplage avec des hydrures métalliques :** les hydrures métalliques permettent généralement de stocker entre 1 et 2% d'H_2 en masse lorsque on les utilise à environ 80 °C. De nouveaux hydrures métalliques tels que le $NaAlH_4$ permettent de stocker jusqu'à 4-5% d'H_2 en masse à 150 °C. La chaleur de la PàCMEP-HT permettrait ainsi d'économiser 14-16% d'H_2 qui serait habituellement brulé pour chauffer à 150 °C l'hydrure métallique afin d'en extraire l'H_2 adsorbé [Li04, p. 157] ;
- **couplage avec un refroidisseur à absorption de gaz**[25] **:** l'excès de chaleur peut également être utilisé pour générer du froid à l'aide d'un refroidisseur à absorption de gaz (en anglais « adsorption chiller ») [Aut15, p. 481].

A.5.4.3 Informations complémentaires à propos de BASF Fuel Cell

Le premier modèle d'AME haute température nommé « Celtec » a été fabriqué par l'entreprise PEMEAS Fuel Cell Technologies formée en 2004 par Celanese AG et un consortium d'investisseurs [Sto12, p. 11]. BASF Fuel Cell a racheté PEMEAS en 2007 [FCB07] et est devenu un leader sur le marché de la technologie PEMHT. BASF Fuel Cell a annoncé en 2013 son intention de quitter le marché des PEMHT pour se concentrer sur la commercialisation de catalyseurs et d'absorbants (son activité historique) et ainsi redevenir un fournisseur de matériaux et non de technologie [Car13]. Depuis 2014, la société Advent a acquis les droits des modèles Celtec-P1100 de BASF Fuel Cell [Adv14 ; Cas14].

25. Un refroidisseur à absorption de gaz utilise une source de chaleur (<200 °C) pour faire tourner le cycle qui permettra d'extraire la chaleur, à la place du compresseur utilisé habituellement dans un réfrigérateur par exemple [Wik18].

A.6 Compléments concernant la modélisation de la PàCMEP-HT

A.6.1 Pertes par diffusion des gaz : cas de deux couches de diffusion

Dans la section 1.3.1.3, la modélisation par une seule couche de diffusion de l'H_2 dans l'anode est explicitée. Nous traiterons ici le cas où l'anode est modélisée par deux couches de diffusion représentant la CA et la CD.

La figure A.28 illustre la modélisation de la diffusion de l'H_2 dans l'anode à l'aide de deux couches de diffusion : la CA et la CD. La densité de courant limite de diffusion pour la CA (j_{lim}^{CA}) est égale à la densité de courant correspondante à une concentration d'H_2 nulle au niveau de l'interface CA/Electrolyte ($[H_2]^*$). La densité de courant limite de diffusion pour la CD (j_{lim}^{CD}), quant à elle, est définie lorsque la concentration d'H_2 au niveau de l'interface CA/CD ($[H_2]^{CA/CD}$) est nulle. j_{lim}^{CA} est donc dépendante de j_{lim}^{CD}, ce qui se traduit par une imbrication [26] des lois modélisant la diffusion dans la CA et la CD, comme celle donnée en équation (1.11) (voir la relation (3.18) au chapitre 3, page 132). Cette modélisation de la diffusion s'applique également pour l'oxygène à la cathode par analogie (en négligeant les interactions entre l'O_2, l'azote et l'eau).

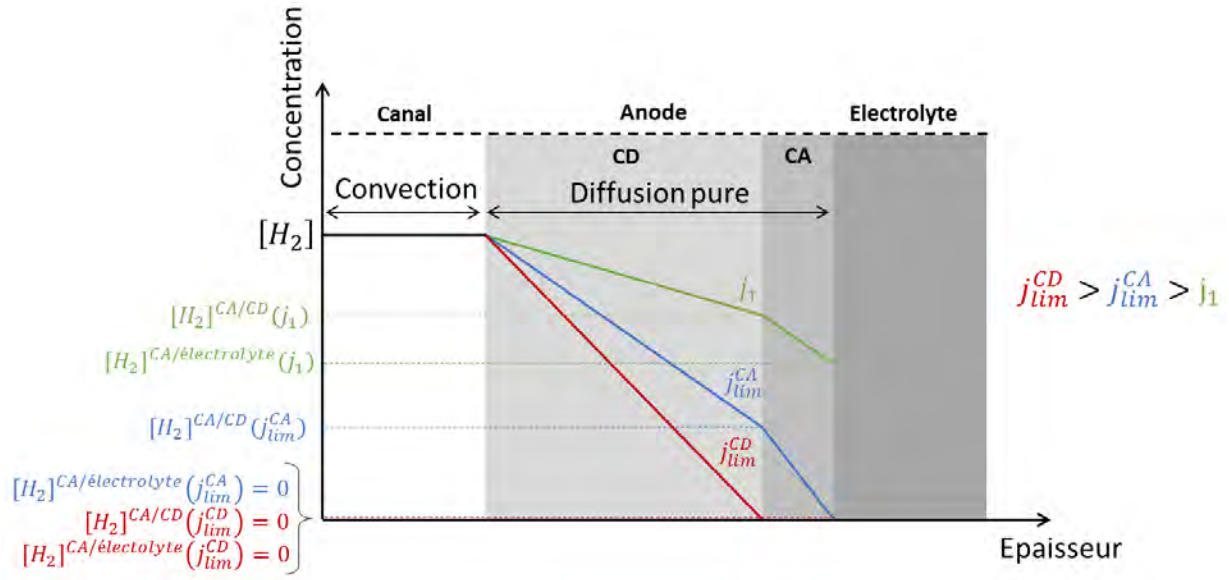


FIGURE A.28 – Schéma de principe de la modélisation en deux couches de diffusion (CA et CD) des pertes par diffusion des gaz dans le cas de l'hydrogène (H_2) à l'anode (modélisation de la diffusion de matière par une loi de Fick). Les notations utilisées se lisent comme suit, pour $[H_2]^{CA/electrolyte}$: concentration d'H_2 à l'interface CA/électrolyte pour une densité de courant de cellule $j_{cell} = j_1$ (correspond à la concentration au niveau des sites réactifs, $[H_2]^*(j_1)$, de la figure 1.4).

A.6.2 Pertes d'activation : comparatif des différentes approximations de la loi de Butler-Volmer

Les chutes de tension dues aux pertes d'activation sont généralement modélisées par la loi de Butler-Volmer (B-V), équation (A.8), appliquée de manière globale (sans dissociation des électrodes). Pour plus de détail sur l'obtention de la relation globale à partir des relations appliquées à chaque électrode, se référer à l'annexe C.2.2.

26. Voir la thèse de Guillaume Fontès pour plus de détails concernant l'imbrication des lois de la diffusion dans la CA et la CD [Fon05, p. 62].

$$j_{cell} = j_0 \left[exp\left\{ \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act} \right\} - exp\left\{ -\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_{act} \right\} \right] \tag{A.8}$$

Avec :

α	Coefficient de transfert de charge électronique global [sans unité]
η_{act}	Chute de tension d'activation globale [V]
j_0	Densité de courant d'échange global à l'équilibre thermodynamique [A.cm^{-2}]
j_{cell}	Densité de courant de la cellule [A.cm^{-2}]

Cette modélisation fait apparaître deux paramètres : α et j_0. Ceci nous permet de calculer le courant de la cellule connaissant la chute de tension d'activation (η_{act}). Cependant, la modélisation quasi-statique impose de calculer η_{act} en fonction du courant. Il nous faut donc inverser la loi de B-V. Or, cette loi n'est pas directement inversible ou alors sous conditions. Trois relations sont généralement utilisées afin d'obtenir η_{act} en fonction du courant :

- loi en sinus hyperbolique si $\alpha = \frac{1}{2}$:

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} sinh^{-1}\left\{ \frac{j_{cell}}{2j_0} \right\} \tag{A.9}$$

  Cette loi est rigoureusement égale et équivalente à la loi de B-V si $\alpha = \frac{1}{2}$. Elle semble rarement utilisée dans la littérature PàCMEP-HT ;

- approximation de Tafel (ou approximation à courant « fort » : $j_{cell} \gg j_0$) :

$$\eta_{act_{Tafel}} \approx \frac{RT}{\alpha n F} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0} \right) \tag{A.10}$$

  Les deux paramètres α et j_0 sont présents dans l'approximation de Tafel. Cette relation devient négative pour $j_{cell} < j_0$, ce qui rend la loi de Tafel non applicable en dessous de j_0 ;

- approximation linéaire (ou approximation à courant « faible » : $j_{cell} \ll j_0$) :

$$\eta_{act_{lineaire}} \underset{\eta \approx 0}{\approx} \frac{RT}{nF} \left(\frac{j_{cell}}{j_0} \right) \tag{A.11}$$

  Le paramètre α n'apparaît pas dans l'approximation linéaire, seul j_0 subsiste.

On remarque sur la figure A.29 qu'il existe une zone autour de j_0 dans laquelle les deux approximations Tafel et linéaire s'écartent fortement de B-V. On considère que ces approximations ne sont pas applicables dans cette zone car cela induit une trop grande erreur avec B-V. On remarque également que plus le courant d'échange (j_0) est faible et plus l'approximation de Tafel sera applicable sur toute la plage de fonctionnement de la PàC. En PàCMEP-BT, le courant d'échange j_0 est généralement de l'ordre de quelques dizaines de µA.cm^{-2}. Ainsi, l'équation de Tafel est applicable sur la quasi-totalité de la courbe de polarisation, sauf pour des courants de l'ordre de quelques µA.cm^{-2}.

Remarque concernant la PàCOS : en PàCOS, la densité de courant j_0 est plus grande qu'en PàCMEP-BT (elle peut atteindre la centaine de mA.cm^{-2}) compte tenu de la température beaucoup plus élevée (650-1000 °C [Ben08 ; AFH11]) qui accélère les réactions chimiques. Donc en PàCOS, l'approximation de Tafel peut ne pas être applicable en dessous de la centaine de mA.cm^{-2}, ce qui est conséquent sur la plage de fonctionnement d'une cellule de PàC. En revanche, l'approximation linéaire peut devenir valide jusqu'à la centaine de mA.cm^{-2}. Cependant, la zone autour de j_0, dans laquelle aucune des deux approximations n'est applicable, se trouve pour des densités de courant significativement élevées par rapport à la plage de courant utile d'une PàC. Donc en PàCOS, aucune des deux approximations n'est parfois applicable sur la quasi-totalité de la plage de fonctionnement.

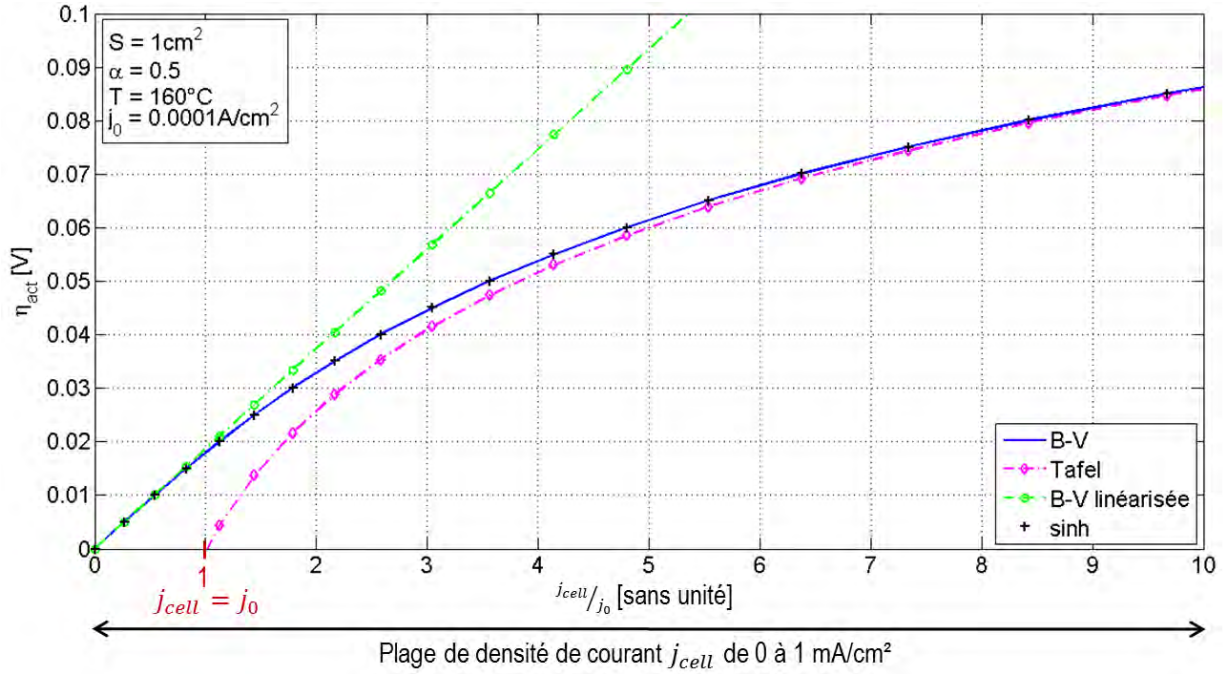


FIGURE A.29 – Tracés de la loi de Butler-Volmer (B-V), de la loi en sinus hyperbolique (sinh) et des approximations de Tafel et linéaire (B-V linéarisée) en fonction du rapport des densités de courants j_{cell}/j_0.

A.6.3 Exemple de modélisation du vieillissement

La modélisation du vieillissement en PàCMEP-HT est présenté à la section 1.3.2. Ici, nous allons présenter deux études concernant la modélisation du vieillissement en PàCMEP-HT et PàCAP.

Une étude a modélisé le vieillissement d'une PàCMEP-HT en utilisant uniquement le taux de dégradation pour plusieurs températures de fonctionnement à l'aide des données expérimentales de Yuka Oono et al. [Oon10]. Pour ce faire, les auteurs ont d'abord modélisé l'évolution de la chute de tension à 0,2 A.cm^{-2} en fonction du temps avec un polynôme de degré 3 et pour différentes températures (150, 170 et 190 °C) [Kim14b]. Ensuite, des lois empiriques décrivant l'évolution des coefficients du polynôme en fonction de la température (T) ont été élaborées [Kim14b]. La validation du modèle est illustrée sur la figure A.30. Durant cette étude, la fin de vie de la monocellule est considérée atteinte lorsque la tension a chuté de 60 mV (soit environ 8% de chute de tension). Les auteurs ont ensuite cherché à maximiser, à la fois la durée de vie et la tension de la monocellule au cours du temps, appellée « tension moyenne de vie » (voir figure A.31). Ceci a permis d'estimer la température optimale maximisant le potentiel moyen de vie pour une durée de vie donnée : soit 181,5 °C pour 1000 h avec un potentiel moyen de 0,686 V et 150 °C pour 2000 h (0,630 V) [Kim14b, p. 47]. Cette étude met en évidence le caractère contradictoire de ces deux objectifs que sont la maximisation de la durée de vie et de la tension moyenne de vie. Les auteurs concluent que la température de fonctionnement ne devrait pas être choisie seulement en fonction des performances initiales, mais aussi et surtout, en fonction de la durée de vie souhaitée. En effet, la température a un impact sur les performances initiales (16 mV entre 150 °C et 190 °C) mais beaucoup plus sur la durée de vie (15 fois moindre à 150 °C qu'à 190 °C) [Kim14b].

Une étude a également été menée en PàCAP sur un EMC qui a fonctionné durant plus de 43 000 h dans une centrale de production d'électricité [Ain11]. Une modélisation de l'évolution de la surface électro-active de catalyseur (SEA) en fonction du temps a été réalisée et la validation est illustrée sur la figure A.32. Le modèle prend également en compte la température, ce qui fait que l'on peut modéliser la chute de SEA pour différentes cellules dans l'EMC qui ne sont pas

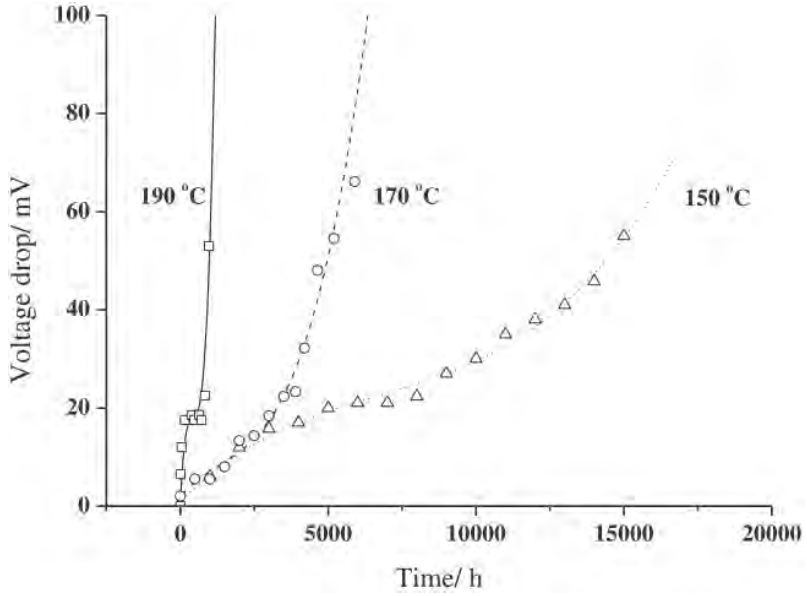


FIGURE A.30 – Comparaison entre les données expérimentales (issues de Yuka Oono et al. [Oon10]) et les prédictions d'un modèle afin de modéliser la chute de tension au cours d'essais à courant constant ($0{,}2\,\mathrm{A.cm^{-2}}$) pour trois températures différentes : 150, 170 et 190 °C. Extrait de [Kim14b, fig. 5, p. 46].

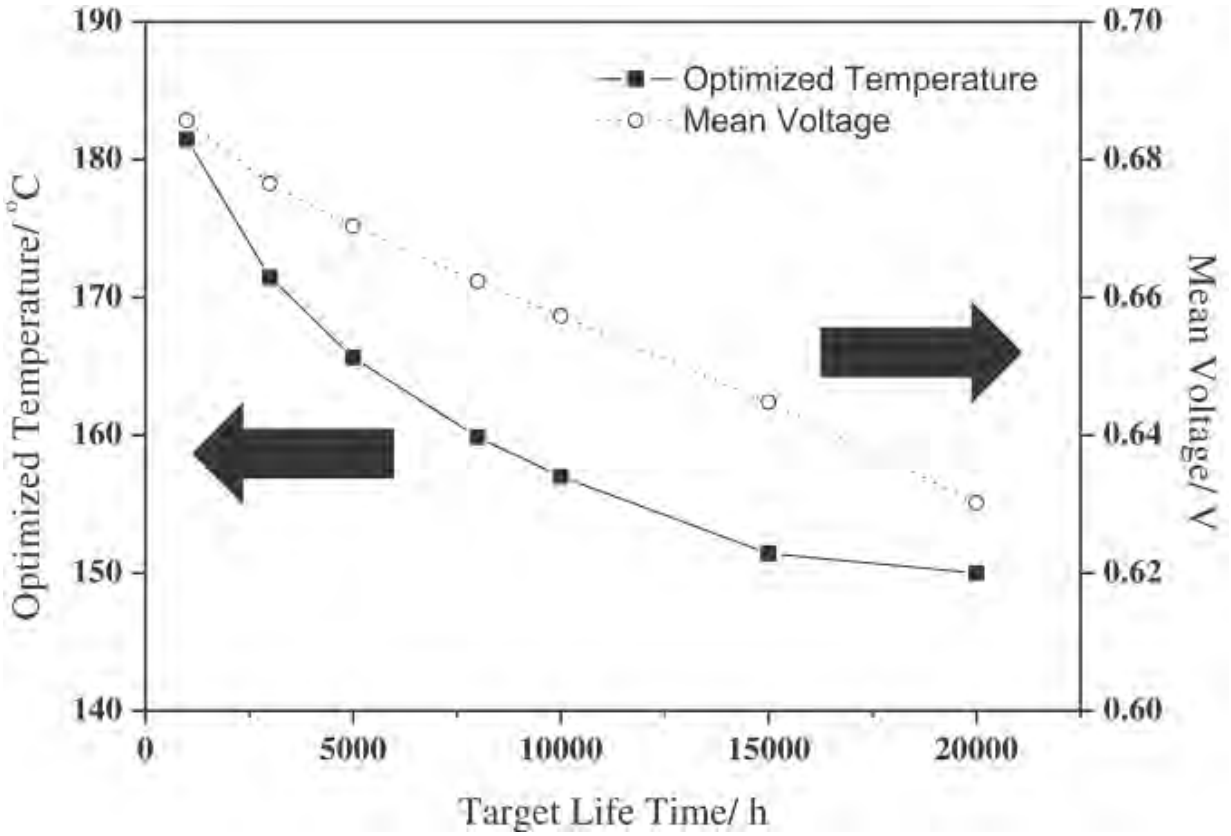


FIGURE A.31 – Tracés de la température de fonctionnement et du potentiel moyen de la monocellule au cours du temps en fonction de la durée de vie de la monocellule. Les tracés sont issus d'un modèle. Extrait de [Kim14b, fig. 10, p. 49].

soumises à la même température, comme c'est illustré sur la figure A.32.

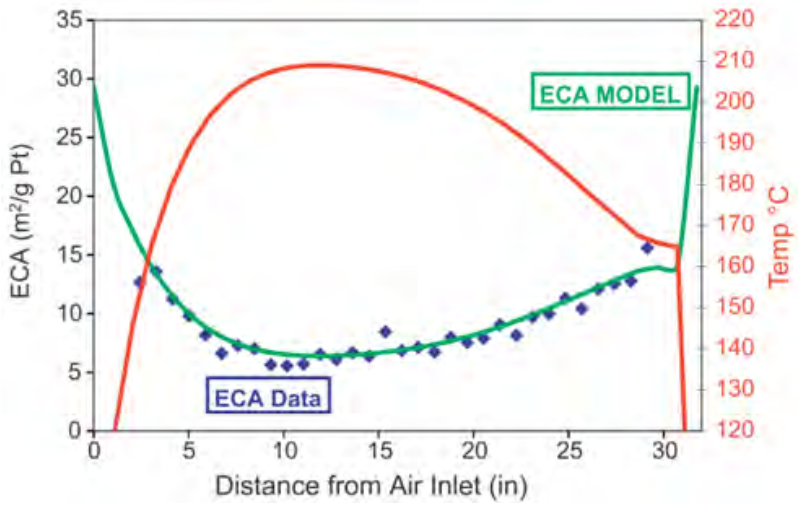


FIGURE A.32 – Surface électro-active du catalyseur (notée ECA sur la figure, pour *Electrochemical Area* en anglais, en $m^2.g_{Pt}^{-1}$) et température de fonctionnement en fonction de la position de la cellule dans un EMC PàCAP (modèle PC25 de chez UTC Power) qui a fonctionné dans une centrale de production d'électricité durant plus de 43 000 h. Extrait de [Ain11, fig. 11a, p. 4513].

A.6.4 Modèle d'impédance

La modélisation quasi-statique n'est pas toujours suffisante pour dissocier les différents phénomènes impactant la chute de performances avec l'augmentation du courant. C'est pourquoi, il est utile de modéliser le comportement de la cellule lors d'une sollicitation dynamique. Ceci permet ensuite de vérifier la concordance entre les paramètres obtenus par la méthode quasi-statique et la méthode dynamique, voire d'utiliser les deux approches simultanément afin d'obtenir un seul jeu de paramètres. De plus, la sollicitation dynamique est parfois nécessaire afin de déterminer certains paramètres comme par exemple la résistance interne de la monocellule.

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode impliquant une sollicitation dynamique de la PàC qui consiste en une légère excitation sinusoïdale (à différentes fréquences) de courant autour d'un point de fonctionnement (voir la thèse d'Olivier Rallières [Ral11] pour plus de détails). Cette méthode permet de tracer, entre autres, des diagrammes de Bode et des spectres d'impédance (diagramme de Nyquist) que l'on cherche ensuite à modéliser afin de les interpréter. Le circuit équivalent est souvent utilisé afin de modéliser le comportement de la cellule à une sollicitation dynamique. Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, le circuit équivalent est généralement qualifié de « modèle d'impédance » mais également de « circuit équivalent "petit signal" » au regard de la faible amplitude de la sollicitation. Par opposition, on utilisera l'expression « circuit équivalent "fort signal" » lorsque le modèle permettra de modéliser le comportement de la PàC suite à une sollicitation en courant possédant une amplitude du même ordre de grandeur que le courant nominal.

La figure A.33 donne un schéma relativement général des modèles d'impédance les plus souvent utilisés dans la littérature PàCMEP-HT avec le diagramme de Nyquist correspondant. La résistance R_Ω modélise la résistance interne de la monocellule. Le couple $R_L L$ modélise l'impédance de ligne (des câbles) qui donne lieu à une composante imaginaire positive haute fréquence sur le diagramme de Nyquist. Les autres phénomènes (arcs de cercle sur le diagramme de Nyquist) sont généralement modélisés par des circuits RC parallèles à des fréquences caractéristiques différentes. Les condensateurs peuvent être remplacés par des éléments à phase constante, EPC (Q, en anglais « Constant Phase Element : CPE »). L'impédance d'un EPC (Z_{EPC}) s'écrit :

$$Z_{EPC} = \frac{1}{Q(j\omega)^\phi} \tag{A.12}$$

Avec :

ϕ	Exposant de l'EPC ($\phi = 1 \Rightarrow$ capacité pure et $\phi = -1 \Rightarrow$ inductance pure) [sans unité]

En PàCMEP-HT, le nombre de couples RC (ou RQ) est généralement déterminé par interpolation ou approximation du spectre d'impédance de la cellule [Sha14 ; Van14 ; Zha07b]. C'est-à-dire que l'on cherche par optimisation la valeur des paramètres et le nombre de couples RC/RQ qui permettent de minimiser l'erreur entre le spectre d'impédance issu du modèle et celui issu de l'expérimentation. Les auteurs cherchent ensuite une interprétation physique aux différents couples RC/RQ obtenus. Cette méthode permet de prendre en compte tous les phénomènes non négligeables car aucune hypothèse n'est faite sur le nombre de couples RC/RQ que l'on est censé obtenir. C'est la précision demandée qui détermine le nombre de couples RC/RQ utilisés et donc le nombre de phénomènes modélisés.

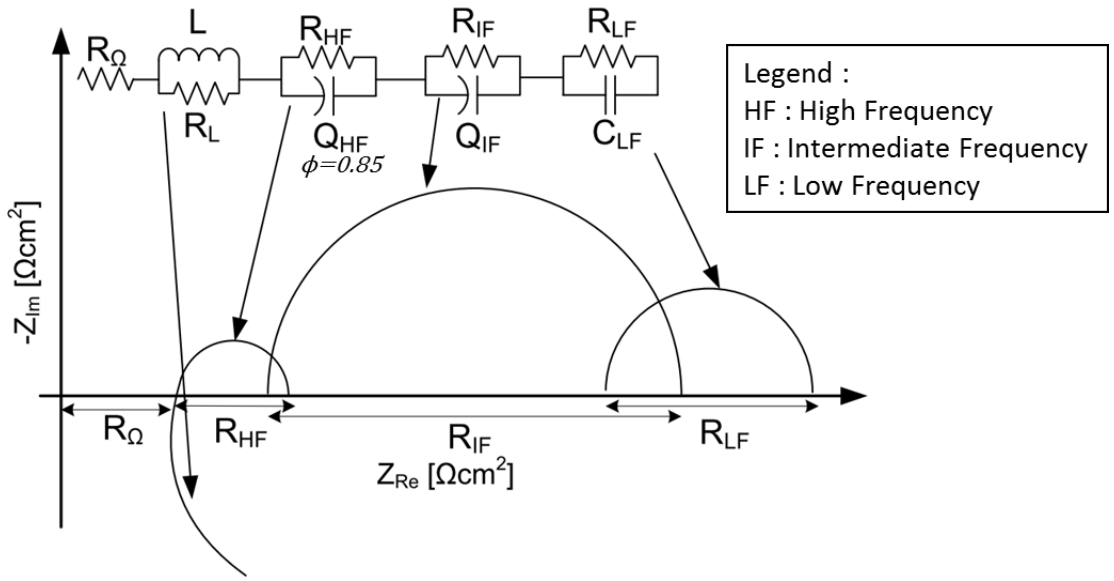


FIGURE A.33 – Illustration d'un modèle d'impédance par circuit équivalent typiquement utilisé en PàCMEP-HT avec une représentation du diagramme de Nyquist simulé correspondant. Adapté de [Van14, fig. 3.7, p. 26].

Cette méthode par optimisation permet d'obtenir des résultats similaires avec des modèles très différents [Van14]. Par exemple, Jakob Rabjerg Vang a comparé trois circuits équivalents dans sa thèse [Van14]. Ces modèles sont rappelés sur la figure A.34. Les modèles 1 et 3 donnent des résultats similaires alors qu'ils sont significativement différents. Ceci met en évidence le problème lié à la modélisation circuit où l'on ne sait pas vraiment quel phénomène est modélisé par un élément puisque de nombreuses configurations permettent d'obtenir les mêmes résultats.

Au LAPLACE, la démarche historiquement utilisée est différente car on obtient le modèle d'impédance par dérivation du modèle quasi-statique (voir section suivante). Les deux techniques ont leurs avantages et leurs inconvénients. En effet, la démarche historique du LAPLACE permet d'obtenir un modèle justifié théoriquement, mais elle peut conduire à sous-estimer le nombre de phénomènes à modéliser car on décide du nombre de couples RC utilisés et donc du nombre de phénomènes modélisés. On notera néamoins que, depuis la thèse de Thomas Génévé soutenue en 2016 [Gén16], le LAPLACE a également pratiqué une méthode « sans a priori » sur le nombre de couples RC utilisés. Cette méthode a été perfectionnée lors de la thèse de Sami El Aabid [El 20] afin d'obtenir une meilleure cohérence avec la courbe de polarisation (caractérisation quasi-statique).

Il serait intéressant de combiner les deux méthodes afin de comparer le nombre de couples RC obtenus. Lors du vieillissement, cela peut avoir une grande importance puisque des phénomènes négligeables pour une cellule saine peuvent devenir significatifs lors du vieillissement. Ceci pourra

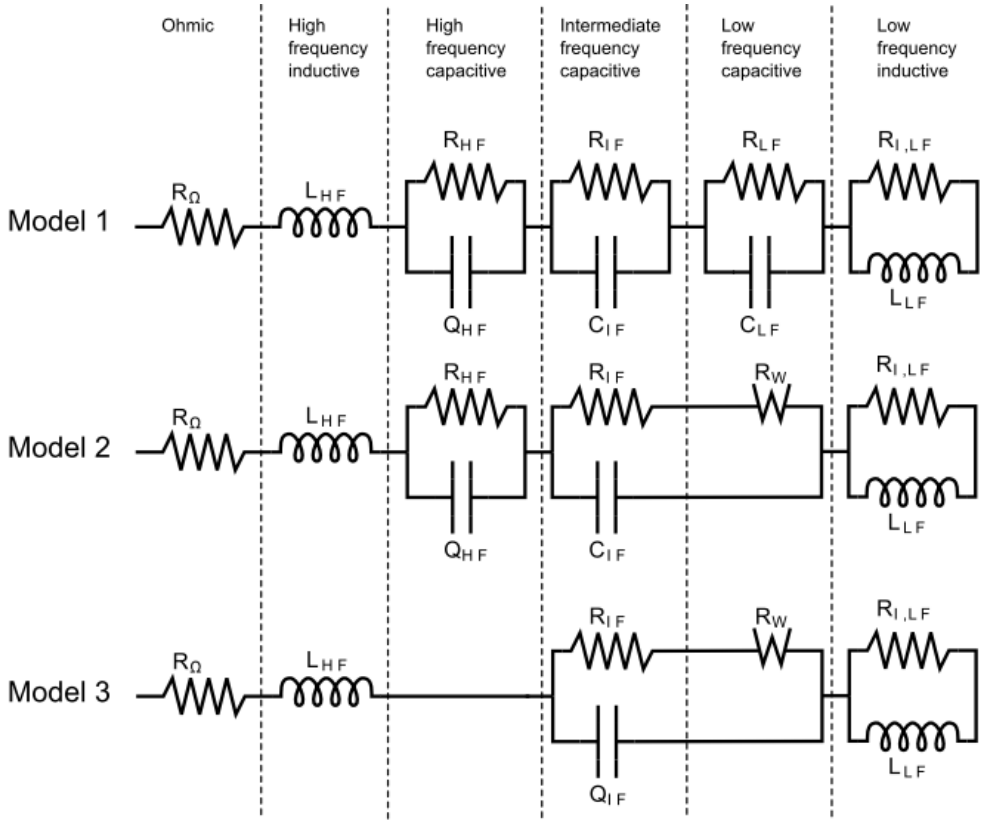


FIGURE A.34 – Illustration de trois modèles d'impédance par circuits équivalents donnant des résultats similaires. Z_W est l'impédance bornée de Warburg avec R_W [Ω.cm^2] le coefficient de Warburg et T_W le paramètre de diffusion : $Z_W = R_W \frac{\tanh\left(T_w(j\omega)^{\frac{1}{2}}\right)}{T_w(j\omega)^{\frac{1}{2}}}$. Extrait de [Van14, fig. 3.8, p. 27].

être pris en compte avec un modèle évolutif où le nombre de couples RC n'est pas figé.

A.6.4.1 Dérivation du modèle quasi-statique

Selon les équations présentées au chapitre 1 (section 1.3.1), le modèle global de la tension de la cellule peut s'écrire :

$$U_{cell} = E_{rev} - \eta_{ohm}(j_{cell}) - \eta_{diff}(j_{cell}) - \eta_{act}(j_{cell}) \tag{A.13a}$$

$$\text{avec } E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(p_{\mathrm{H}_2}({p_{\mathrm{O}_2}}^{1/2})\right) \tag{A.13b}$$

$$\eta_{ohm}(j_{cell}) = R_{HF}.j_{cell} \tag{A.13c}$$

$$\eta_{diff}(j_{cell}) = -\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) \tag{A.13d}$$

$$\eta_{act}(j_{cell}) = \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{A.13e}$$

En dérivant ce modèle par rapport à j_{cell}, nous obtenons :

$$\frac{\partial U_{cell}}{\partial j_{cell}} = -R_{HF} - R_{diff} - R_{act} \tag{A.14a}$$

$$\text{avec } R_{diff} = \frac{RT}{\beta nF}\frac{1}{j_{lim} - j_{cell}} \tag{A.14b}$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha nF}\frac{1}{j_{cell}} \tag{A.14c}$$

$$\tag{A.14d}$$

Avec :
R_{diff}	Résistance de diffusion des gaz [Ω.cm^2]
R_{act}	Résistance d'activation [Ω.cm^2]

Ces deux résistances (R_{diff} et R_{act}), associées à des condensateurs (condensateur de double couche électrochimique et condensateur de diffusion respectivement) en parallèle, ainsi que R_{HF} et une inductance (modélisant l'impédance des câbles) en série, sont utilisés afin de modéliser les spectres d'impédance. La figure A.35 montre une exemple de circuit équivalent permettant de modéliser des spectres d'impédance.

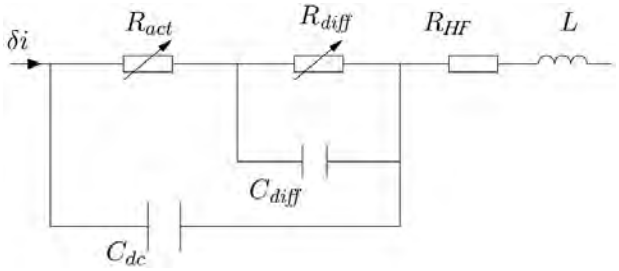


FIGURE A.35 – Modèle d'impédance à électrode non dissociées et une seule couche de diffusion. Le condensateur C_{dc} représente la double couche électrochimique et L l'inductance des câbles. Adapté de [Fon05].

A.7 Vieillissement des PàCMEP-HT

A.7.1 Dégradation de la SEA

La dégradation du catalyseur est due à trois causes majeures en PàCMEP-HT comme en PàCMEP-BT :

- la corrosion du support en carbone [Jen10 ; Oon12 ; Sch09] ;
- la croissance des particules de Pt [Hu06a ; Hu06b ; Jen10 ; Liu06 ; Mod09 ; Oon10 ; Oon12] ;
- la dissolution et redéposition du Pt dans l'électrolyte [Sch09 ; Har11b].

Ces trois causes sont amplifiées par la température (diffusion du Pt et corrosion du carbone) et par le milieu fortement acide (dissolution du Pt [Sch09 ; Har11b]), ce qui est bien connu en PàCAP [Lob07, p. 3917].
La dégradation du catalyseur a pour conséquence une diminution de la SEA et donc des performances [Sch09].

Dans les électrodes de PàCMEP-BT, PàCAP et PàCMEP-HT, les particules de Pt sont dispersées sur un support en carbone. La corrosion de ce support peut provoquer le détachement de particules de platine [Sch09 ; Qi06 ; Gal13]. Ainsi, une particule peut se retrouver moins liée

à du carbone, non liée à du carbone ou encore liée à du carbone qui n'est pas connecté au reste de l'électrode. Tout ceci rendra plus difficile, voire impossible la connexion électrique entre cette particule de Pt et les bornes de la PàC. Ainsi la particule de platine participera moins ou pas du tout aux réactions souhaitées et cela entraînera une perte de SEA « utile » de catalyseur. De plus, une particule de Pt détachée peut migrer plus facilement et cela augmente le phénomène de croissance des particules (voir ci-après) [Har11b]. Ces phénomènes dépendent donc intégralement de la corrosion du carbone (décrite à la section 1.4.2.2).

Les deux autres principaux phénomènes dégradant la SEA (croissance et dissolution/redéposition des particules de Pt) vont être traités plus en détails ci-après.

A.7.1.1 A propos de la croissance des particules de platine (Pt)

La croissance des particules de Pt a généralement pour conséquence une diminution de la SEA pour une même masse de catalyseur. En effet, deux particules de catalyseur (supposées sphériques) déposées sur un substrat de carbone possèdent une plus grande surface « accessible » par les espèces (gaz ou ions en solution), que si elles sont réunies en une particule plus grosse.

En PàCMEP-HT et en PàCAP, la croissance des particules de Pt est due à deux phénomènes :

- la migration puis coalescence [27] des particules de Pt sur le support en carbone [Zha07c] ;
- la dissolution puis recristallisation des particules de Pt [Sch09 ; Ald93 ; Zha07c].

La migration/coalescence des particules de Pt est un phénomène par lequel des particules de Pt diffusent à la surface du support en carbone. Lorsque deux particules se rencontrent, elles peuvent « fusionner » en une plus grosse particule par coalescence. Ce phénomène est bien connu et largement documenté en PàCMEP-BT, il ne sera donc pas traité plus en détail ici (pour plus de détail, le lecteur est invité à consulter le livre de Matthew M. Mench et al. [Men11] concernant les dégradations en PàCMEP).

Le phénomène de dissolution/recristallisation du Pt ($Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^-$) quant à lui, semble beaucoup moins documenté en PàCMEP-BT, mais il l'est beaucoup plus en PàCAP, probablement à cause de la température plus élevée [Liu06, p. 549] et de la présence d'un électrolyte acide liquide [Yu08, p. 165]. En effet, les ions phosphate ($H_2PO_4^-$) peuvent former des complexes [28] avec le platine dissous (Pt^{2+}), ce qui favoriserait la dissolution du Pt [Qi06, p. 1126]. Le phénomène de dissolution/recristallisation est dû au fait que l'énergie de surface d'une particule est inversement proportionnelle à son rayon. Ainsi, les plus petites particules ont tendance à se dissoudre dans l'H_3PO_4 et à recristalliser en une structure cristalline [29] différente qui maximise la surface [Ald93, p. 373]. Après recristallisation, la particule de Pt est plus « grosse » et donc plus stable. Ce phénomène induit idéalement une augmentation de SEA car la surface de la particule est augmentée pour une masse de catalyseur identique (en supposant que la recristallisation en une structure cristalline différente ne modifie pas l'activité catalytique de la particule). En revanche, avant recristallisation, le Pt dissous peut migrer et se déposer ailleurs dans l'AME ou encore s'associer à du Pt dissous pour former de plus grosses particules (ceci est équivalent au phénomène

27. La coalescence est un phénomène par lequel deux substances identiques, mais dispersées, ont tendance à se réunir. Le phénomène principal qui entre en jeu est que le matériau optimise sa surface sous l'action de la tension superficielle, de manière à atteindre un minimum d'énergie. La coalescence se produit généralement dans des fluides, mais peut également unir des particules solides [Wik18].

28. En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes (ions ou molécules), en interaction [Wik18].

29. La structure cristalline (ou structure d'un cristal) donne l'arrangement des atomes dans un cristal. Ces atomes se répètent périodiquement dans l'espace suivant des opérations de symétrie et forment ainsi la structure cristalline [Wik18].

de migration/coalescence mais ici la diffusion se produit à l'état dissous et non à l'état solide). Donc, cela peut donner lieu à une perte irréversible de SEA.

La croissance des particules de Pt a lieu majoritairement dans les premiers temps lors des essais longue durée de PàCMEP-HT et de PàCAP [Gal13 ; Har11b ; Har11b ; Sch08a ; Sch09 ; Ald93] car les petites particules sont davantage mobiles [Oon12, p. 371] et se dissolvent dans l'H_3PO_4 plus facilement [Ald93, p. 373]. Ceci est également observé en PàCMEP-BT, cependant la dissolution semble relativement moins présente.

Les essais de vieillissement de PàCMEP-HT consultés durant cette étude montrent que le diamètre moyen des particules de Pt (supposées sphériques) passe de : 3,72-4,6 nm pour une monocellule saine à 6-9 nm en fin de vie [Liu06 ; Oon12 ; Sch08a ; Zha07a]. Cependant, des auteurs ont observé une plus faible augmentation du diamètre des particules : de 3,8 à 4,1 nm au bout de 1029 h à 150 °C et de 3,8 à 6 nm au bout de 1250 h à 190 °C [Oon10]. A titre d'exemple, la figure A.36 donne des images au microscope illustrant qualitativement l'augmentation de la taille des particules de Pt.

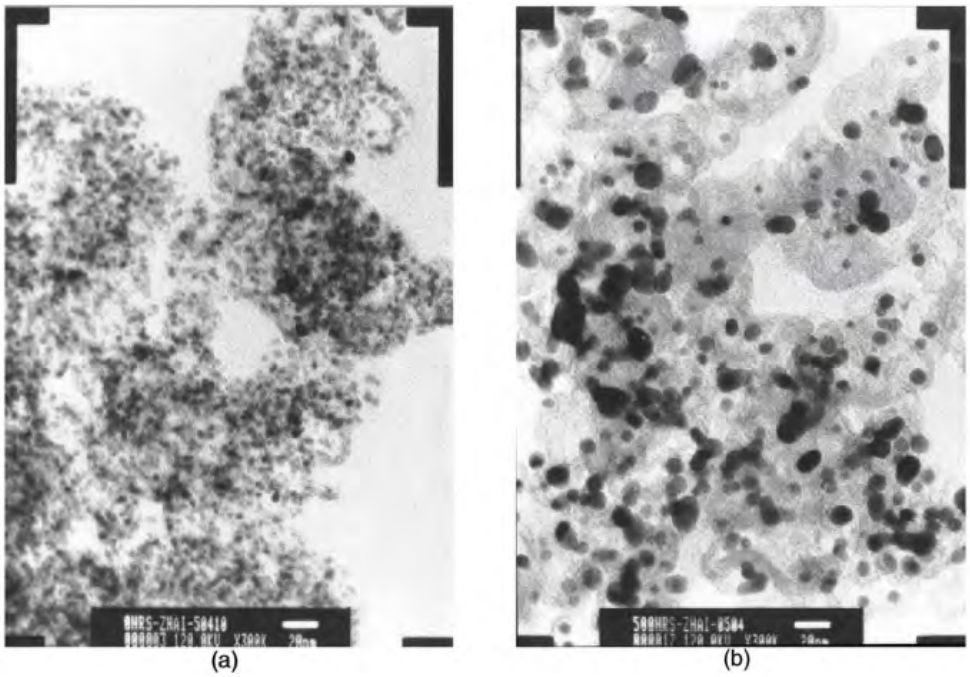


FIGURE A.36 – Images au microscope électronique en transmission de la couche active d'une monocellule (PBI imbibé) avant (a) et après (b) un essai à courant constant de 0,64 A.cm^{-2} durant 500 h à 150 °C puis en fonctionnement intermittent durant les 50 dernières heures (arrêt toutes les 12 h). Extrait de [Zha07a, fig. 4, p. B74].

A.7.1.2 A propos de la dissolution/redéposition des particules de platine (Pt)

Ce phénomène est similaire à la dissolution/recristallisation sauf qu'une fois dissous, le Pt migre et recristallise ailleurs dans l'AME. Généralement, on observe la redéposition dans la membrane en PàCMEP-BT. Ce phénomène semble dépendre du potentiel et il peut entraîner une perte irréversible de SEA lors des essais longue durée au-dessus de 0,8 V [Sch09, p. 205].

En PàCMEP-HT, ce phénomène semble moins documenté qu'en PàCMEP-BT et il ne semble pas être un problème pour les AME Celtec de chez BASF Fuel Cell [Sch09, p. 5]. Néanmoins, une étude faisant mention d'un film de Pt dans la membrane PBI/H_3PO_4 (cf. figure A.37) a été rencontrée durant cette recherche bibliographique. Ceci a été observé au bout de 150 cycles marche/arrêt et également à la suite de 4000 h de fonctionnement comprenant 157 cycles marche/arrêt [Har11b, p. 5569]. Il semblerait que ce film de Pt ait été causé par une forte dégradation du support en

carbone de la cathode due à la corrosion du carbone à cause des cycles marche/arrêt sans inertage (cf. partie A.7.3 concernant les dégradations lors des cycles marche/arrêt) [Har11b]. Il semblerait donc que ce dépôt de Pt ne soit pas dû à un phénomène de dissolution/redéposition mais plutôt à une perte de support carboné.

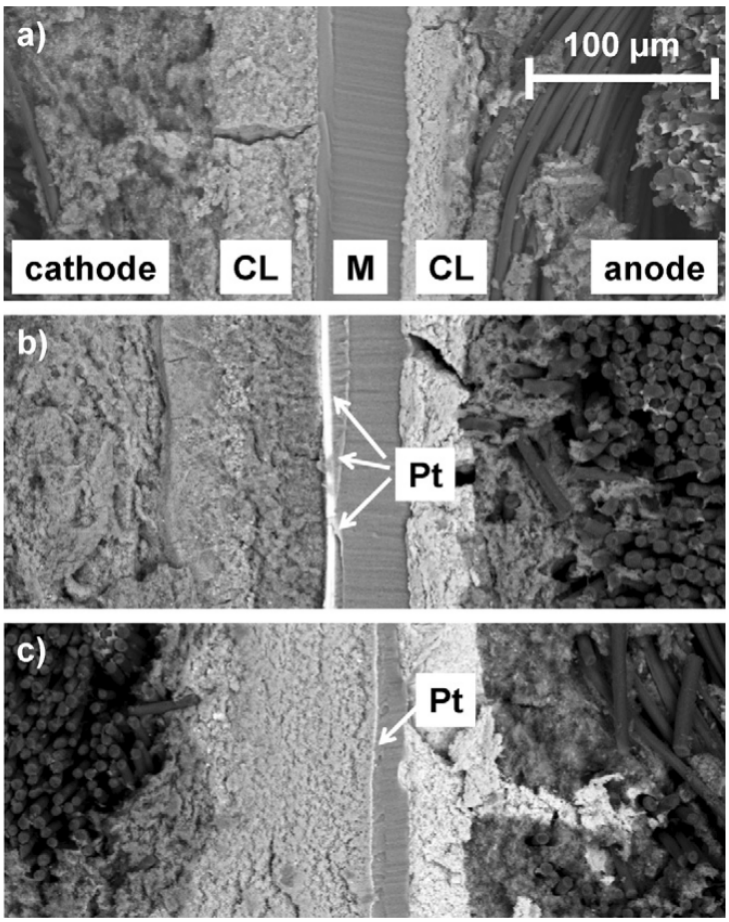


FIGURE A.37 – Images au microscope électronique à balayage de la section d'un AME Celtec de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) sain (a), après 150 cycles marche/arrêt (b) et à la suite de 4000 h de fonctionnement comprenant 157 cycles marche/arrêt (c). Légende : CL = couche active (*catalytic layer* en anglais) et M = membrane. Extrait de [Har11b, fig. 6, p. 5569].

A.7.1.3 Caractéristiques de la dégradation de la SEA en PàCAP

Avec les AME Celtec-P1000 de chez BASF Fuel Cell, la stabilisation de la dégradation de la SEA semble être observée au bout de 2000 h de fonctionnement [Sch09].

En PàCAP, la stabilisation de la dégradation de la SEA semble apparaitre beaucoup plus tardivement, comme le montre la figure A.39 à la suite de plus 43 000 h de fonctionnement. Donc avec des Celtec-P, il est fort probable qu'au bout de 2000 h de fonctionnement, on constate seulement un ralentissement de la décroissance de la SEA et qu'elle va encore continuer de diminuer, mais moins rapidement. De plus, on remarque, sur la figure A.39, que la température a un fort impact sur la SEA puisque l'augmentation de température est inférieure à 8% entre 193 et 208 °C : cela occasionne une diminution de SEA de plus de 66% au bout de 43 000 h.

A.7.1.3.1 A propos de la croissance des particules de platine en PàCAP

En PàCAP, la croissance des particules serait indépendante du potentiel lorsque ce dernier se trouve entre 0,1 et 0,8 V [Liu06, p. 549]. De plus, l'impact de la dissolution du Pt serait

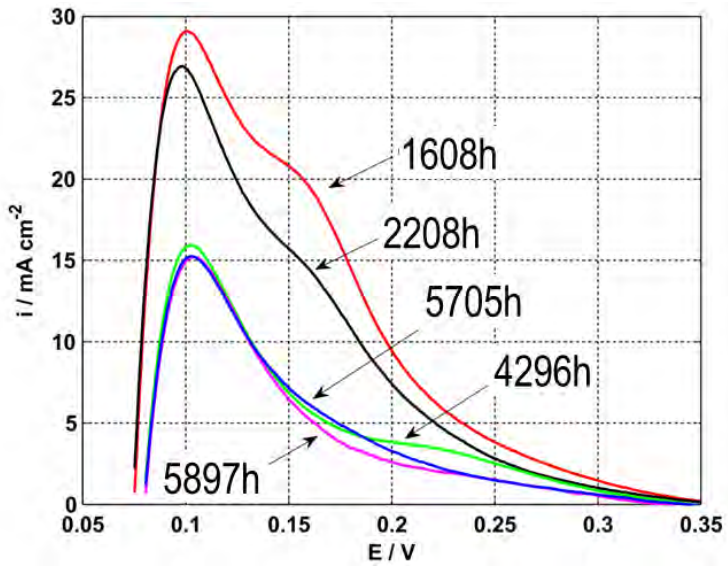


FIGURE A.38 – Voltammogrammes partiels d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P2100 de chez BASF Fuel Cell (PBI APP) qui a vieilli durant 6000 h avec majoritairement les conditions opératoires suivantes : 160 °C, 0,2 A.cm^{-2}, H_2/air, surstœchiométries de 1,2/2. La SEA est proportionnelle à l'aire sous les voltammogrammes partiels. Adapté de [Gal13, fig. 12, p. 6477].

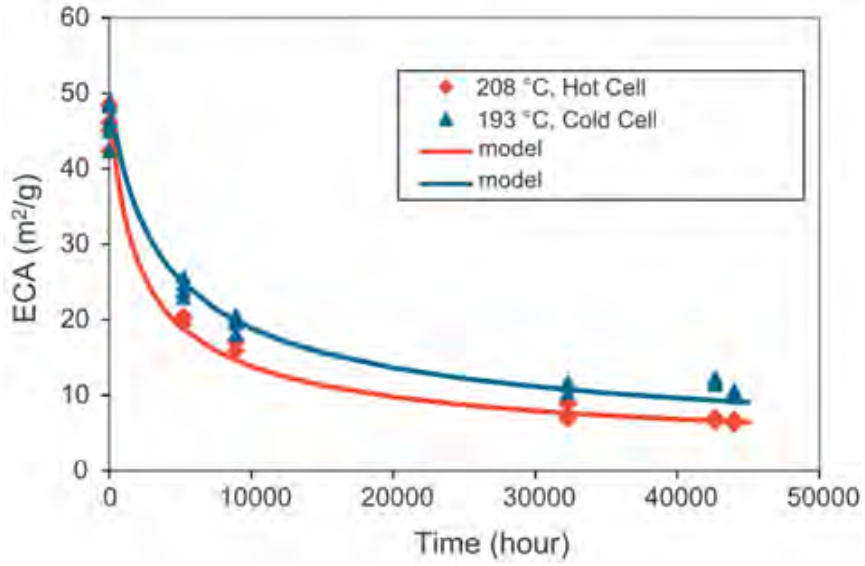


FIGURE A.39 – Surface électro-active (SEA) de catalyseur (notée ECA sur la figure, pour *Electrochemical Area* en anglais, en m^2.g$_{Pt}^{-1}$) en fonction du temps concernant un EMC PàCAP (modèle PC25 de chez UTC Power) qui a fonctionné dans une centrale de production d'électricité durant plus de 43 000 h. La SEA est donnée à deux endroits de l'EMC où la température est différente. Adapté de [Ain11, fig. 11b, p. 4513].

négligeable par rapport à l'impact de la migration du Pt lorsque le potentiel est maintenu en dessous de 0,7 V, car la dissolution du Pt est supposée beaucoup plus lente que la migration. Il est à noter également que l'on n'observe pas de quantité significative de Pt dans la matrice en SiC, même au-delà de 43 000 h [Ain11]. De fait, en PàCAP, un consensus concernant la dissolution du Pt est que le potentiel cathodique doit être maintenu en dessous d'environ 0.7-0,75 V afin de minimiser ce phénomène. Lors des mises en marche et arrêt, le potentiel à vide est maîtrisé avec des charges pilotables [Ain11].

A.7.2 Dégradations dues aux plaques bipolaires

Les plaques bipolaires [Har11a], le matériau de la CA (catalyseur [Har11b ; Oon10] et du support carboné [Har11b]), ainsi que les joints en EMC [Moç09 ; Moç10], ont un très fort impact sur la durée de vie (plus qu'en PàCMEP-BT à cause de la température plus élevée [Har11b]).

Par exemple, le taux de dégradation moyen par cellule d'un EMC a été divisé par plus de 10 en modifiant le design de l'EMC et notamment les joints [Moç09]. En PàCAP, le scellement est rarement effectué de manière entièrement satisfaisante [Vis07, p. 114]. En effet, le choix des matériaux est délicat car ceux-ci doivent assurer l'étanchéité de l'EMC durant toute sa durée de vie et ce malgré les conditions difficiles (température, atmosphère corrosif). Le silicone (ou d'autres élastomères) est généralement utilisé comme joint en PàCAP, mais il a tendance a être remplacé par des joints en fibre de verre traités au PTFE [Vis07, p. 114].

Les plaques bipolaires ont un très fort impact sur les fuites d'AP et donc sur la durée de vie car, en se corrodant, elles perdent leurs propriétés hydrophobes et se gorgent d'H_3PO_4 (qui est dissous dans l'eau) [Har11a].

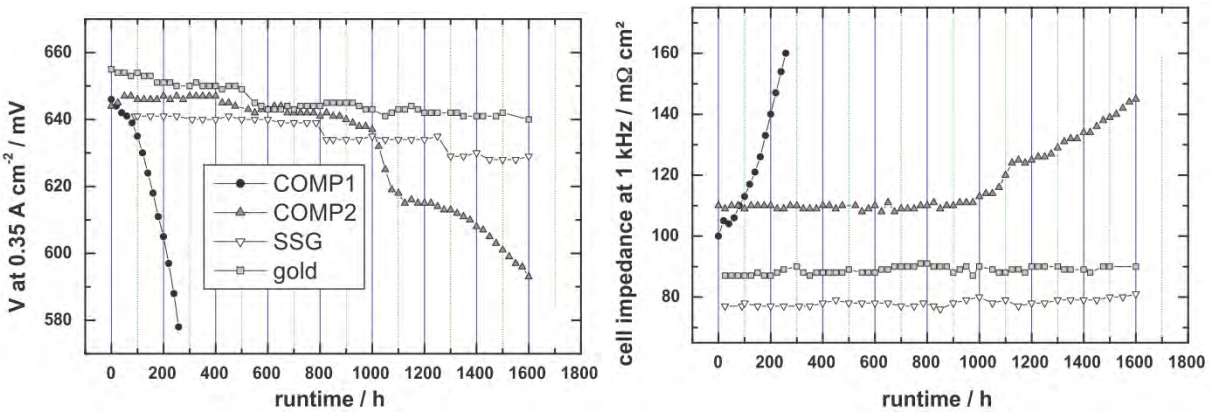
BASF Fuel Cell a publié une étude comparant l'impact de plusieurs matériaux de plaque d'écoulement (plaque « monopolaire ») sur la durée de vie d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P2100, fonctionnant en régime permanent à 0,34 $A.cm^{-2}$ et 180 °C [Har11a]. La figure A.40a donne le potentiel de la monocellule en fonction du temps pour plusieurs matériaux de plaque d'écoulement. L'or et le graphite traités en surface (graphite pyrolitique [30]) montrent le moins de dégradations avec le moins de pertes d'H_3PO_4 occasionnées durant les essais. Pour les graphites composites (en résine phénolique [31] basé sur du graphite), il a été observé que, plus ils étaient gorgés d'H_3PO_4, plus les performances de la monocellule étaient basses en fin de vie. En effet, lorsque la monocellule a perdu plus de 25% de l'H_3PO_4 initial, alors les performances chutent drastiquement. En se corrodant, les plaques d'écoulement deviennent hydrophiles et absorbent de l'H_3PO_4 dissous dans l'eau, ce qui augmente encore la corrosion. Une surface dense est nécessaire afin de limiter l'absorption de l'H_3PO_4 et la fragilisation (création de trous qui offrent un environnement très corrosif). Ainsi, l'utilisation de graphite composite induit deux types de dégradation : augmentation de la résistance ohmique (cf. figure A.40b) et réduction de la SEA à cause des fuites d'H_3PO_4 [Har11a].

On retiendra donc qu'un matériau de plaque d'écoulement insuffisamment stable peut réduire la durée de vie d'une monocellule à moins de 400 h [Har11a].

Il est à noter qu'en PàCAP, une étude sur un EMC a révélé des pertes d'H_3PO_4 dans les plaques bipolaires 8 fois plus faibles que les pertes cathodiques dues à l'évaporation [Ald93]. Or, dans la partie 1.4.2.1 concernant les fuites d'H_3PO_4 par évaporation en PàCMEP-HT, il est indiqué que ces fuites sont négligeables à 160 °C pour une monocellule utilisant un AME avec un fort niveau de dopage comme le PBI APP et qu'elles sont plus de 10 fois inférieures aux fuites observées en PàCAP à 200 °C. De plus, la température de fonctionnement étant plus faible en PàCMEP-HT, moins de dégradations des plaques bipolaires sont attendues. Donc, avec les mêmes types de matériaux utilisés en PàCAP, il semble possible que les plaques d'écoulement n'impactent pas significativement la durée de vie en PàCMEP-HT.

30. Le carbone pyrolytique est un matériau similaire au graphite, mais avec des liaisons covalentes entre ses couches de graphène en raison d'imperfections lors de sa production (la structure du graphite est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes, séparés d'environ 0,336 nm le long de la direction de leur normale. [Wik18].

31. Les résines phénoliques ou phénoplastes ou encore résines phénol-formaldéhyde (PF), sont issues du formaldéhyde et du phénol. Elles font partie de la famille des polymères thermodurcissables et montrent une bonne résistance à la chaleur [Wik18].



(a) Potentiel de la monocellule en fonction du temps.

(b) Résistance interne de la monocellule en fonction du temps estimée par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE).

FIGURE A.40 – Impact de plusieurs matériaux de plaque d'écoulement sur la durée de vie d'une monocellule utilisant un AME Celtec-P2100 : deux matériaux graphites composites (COMP1 et COMP2), du graphite pyrolytique (SSG) et de l'acier inoxydable plaqué or (gold) utilisé comme référence. Vieillissement en régime permanent 0,34 A.cm^{-2}, 180 °C, H_2/air secs (surstœchiométrie : 1,2/2), 1 bara. Adapté de [Har11a, fig. 1, p. 4238].

A.7.3 Impact des cycles marche/arrêt sur la durée de vie

Lors d'un arrêt, si l'on purge l'anode avec de l'air, alors il se crée un front air/H_2 qui balaye le compartiment anodique. La durée de séjour (« passage ») de ce front peut être plus ou moins longue selon le débit de gaz et le type de la PàC (monocellule ou EMC). En monocellule, ce temps de séjour est généralement de l'ordre d'une dizaine de secondes [Sch09]. De la même façon, lorsque l'on remet en gaz actif la PàC lors du redémarrage, il se crée un front H_2/air cette fois (en supposant que l'on a purgé l'anode avec de l'air auparavant). Durant la suite, on ne fera pas de différence entre les fronts H_2/air et air/H_2 afin de simplifier la lecture et les deux seront désignés par : front H_2/air.

Durant les fronts H_2/air anodique, l'O_2 présent à l'anode est instantanément réduit en eau à cause du potentiel faible de l'anode. Donc, la réaction de réduction de l'oxygène se produit à l'anode au niveau du front et non pas à la cathode comme en fonctionnement normal de la cellule. Les protons H^+ et les électrons nécessaires à cette réduction à l'anode sont fournis par des réactions parasites qui ont lieu à la cathode [Sch09 ; Har11b] :

– **corrosion du carbone (ie. oxydation) :**

$$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = 0{,}206\,V/ENH \tag{A.15}$$

– **réaction d'évolution de l'O_2 (ie. oxydation de l'eau) :**

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 1{,}229\,V/ENH \tag{A.16}$$

– **oxydation du Pt :**

$$Pt + H_2O \longrightarrow PtOH + H^+ + e^- \qquad E^0 \approx 0{,}85\,V/ENH \pm 0{,}05\,V \tag{A.17}$$

$$PtOH \longrightarrow PtO + H^+ + e^- \qquad E^0 \approx 1\,V/ENH \pm 0{,}05\,V \tag{A.18}$$

– **dissolution du Pt :**

$$Pt \longrightarrow Pt^{2+} + 2e^- \tag{A.19}$$

Avec :	E^0	potentiel standard théorique (=) ou mesuré (≈) de la réaction [V/ENH]
	V/ENH	unité d'un potentiel en volt par rapport à l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH)

La réaction de dissolution du Pt (A.19) semble pourvoir s'opérer entre 0,95 et 1,25 V compte tenu du pH [Har11b, p. 5565].

La région cathodique où ces réactions ont lieu est appelée région « inverse » (en anglais : « reverse current region »). Les régions anodiques où de l'H_2 est présent sont des régions dites « normales », car l'hydrogène est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode. Les régions normales et inverses sont connectées électriquement via les électrodes (CA et CD). Ainsi, des électrons sont échangés entre ces deux régions, ce qui représente un court-circuit interne de l'AME [Har11b, p. 5565]. La zone inverse se comporte comme une « pseudo-cellule » dont les bornes seraient inversées par rapport à la cellule normale à l'intérieur même de l'AME. Au niveau du front à la cathode, le potentiel cathodique peut atteindre 1,5 V à cause des réactions parasites [Sch09]. Donc, la corrosion du carbone est fortement favorisée [Sch09, p. 206] ainsi que la dissolution du Pt. A 160 °C, on estime qu'un cycle marche/arrêt consomme 0.4% du carbone de la CA cathodique, donc approximativement 250 cycles maximum peuvent être tolérés pour un AME de type Celtec-P de chez BASF Fuel Cell [Sch09, p. 209].

Références bibliographiques du chapitre

[Adv14] Advent. "Corporate Presentation". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2014.

[Adv15] Advent. "High Temperature Membrane Electrode Assemblies". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2015.

[AFH11] T. AFHYPAC. *La pile SOFC Solid Oxide Fuel Cell*. Association Française pour l'Hydrogène et les Piles À Combustible, 2011.

[Ain11] T. T. Aindow, A. T. Haug et D. Jayne. "Platinum Catalyst Degradation in Phosphoric Acid Fuel Cells for Stationary Applications". In : *Journal of Power Sources* 196.10 (mai 2011), p. 4506-4514.

[Ald93] V. Alderucci, V. Recupero, E. Passalacqua, R. di Leonardo, M. Laganà et N. Giordano. "Influence of the Operating Conditions and of the Ageing upon the Electrochemical Performance of a Phosphoric Acid Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 42.3 (fév. 1993), p. 365-376.

[Asg13] M. S. Asgari, M. Nikazar, P. Molla-abbasi et M. M. Hasani-Sadrabadi. "Nafion®/Histidine Functionalized Carbon Nanotube : High-Performance Fuel Cell Membranes". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.14 (mai 2013), p. 5894-5902.

[Aut15] S. Authayanun, K. Im-orb et A. Arpornwichanop. "A Review of the Development of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Chinese Journal of Catalysis* 36.4 (avr. 2015), p. 473-483.

[Bar99] F. Barbir. "Review of Hydrogen Conversion Technologies". In : *Hemijska Industrija* 53.12 (1999), p. 426-433.

[Ben08] M. Benamira. "Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles À Combustible À Oxyde Solide (SOFC) : Élaboration et Performances de Nouvelles Architectures". Thèse de doct. 2008.

[Bou12] M. Boudellal. *La pile à combustible. L'hydrogène et ses applications*. Seconde édition. Dunod, 2012.

[Car13] D. Carter. "A Turning Point for High-Temperature PEM Fuel Cells". In : *Fuel Cell Today Analysis* (28 Août 2013).

[Cas14] E. S. de Castro, N. Gourdoupi et N. Triantafyllopoulos. "High Temperature Membrane Electrode Assemblies". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2014.

[Cha13a] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram et W. Bujalski. "High Temperature (HT) Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) – A Review". In : *Journal of Power Sources* 231 (juin 2013), p. 264-278.

[Che06b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane". In : *Energy Conversion and Management* 47.11–12 (juill. 2006), p. 1490-1504.

[Che07b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. "A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel Cells 32.7 (mai 2007), p. 832-841.

[Chi12] P. Chippar et H. Ju. "Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of a Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI) Membrane Fuel Cell". In : *Solid State Ionics*. Solid State Ionics 18 Proceedings of the 18th International Conference on Solid State Ionics Warsaw, Poland, July 3 -8, 2011 225 (oct. 2012), p. 30-39.

[Dai08] J. Dailly. "Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell)". fr. Thèse de doct. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, déc. 2008.

[Dod15] P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Grünewald, W. McDowall et P. Ekins. "Hydrogen and Fuel Cell Technologies for Heating : A Review". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 40.5 (fév. 2015), p. 2065-2083.

[El 20] S. El Aabid. "Méthode basée 'modèle' pour le diagnostic de l'état de santé d'une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance". Thèse de doct. INP Toulouse, 2020.

[FCB07] FCB. "BASF acquires PEMEAS". In : *Fuel Cells Bulletin* 2 (Février 2007).

[Fon05] G. Fontès. "Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques". Thèse de doct. 2005.

[Gal13] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno et R. Marchesi. "Degradation in Phosphoric Acid Doped Polymer Fuel Cells : A 6000 h Parametric Investigation". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.15 (mai 2013), p. 6469-6480.

[Gan95] X. Gang, L. Qingfeng, H. A. Hjuler et N. J. Bjerrum. "Hydrogen Oxidation on Gas Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells in the Presence of Carbon Monoxide and Oxygen". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 142.9 (jan. 1995), p. 2890-2893.

[Gén16] T. Génevé. "Méthodes de Diagnostic Des Piles à Combustible". Thèse de doct. Fév. 2016.

[Har11a] C. Hartnig et T. J. Schmidt. "On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells : How bipolar plate degradation affects cell performance". In : *Electrochimica Acta* 56.11 (15 avr. 2011), p. 4237-4242.

[Har11b] C. Hartnig et T. J. Schmidt. "Simulated start–stop as a rapid aging tool for polymer electrolyte fuel cell electrodes". In : *Journal of Power Sources* 196.13 (1er juill. 2011), p. 5564-5572.

[Hei99] A. Heinzel et V. M. Barragán. "A Review of the State-of-the-Art of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 84.1 (nov. 1999), p. 70-74.

[Hen07] C. Hensche. *Single test cell for high temperature Celtec–P 1000 MEAs*. BASF Fuel Cells GmbH, 2007.

[Hen10] C. Hensche. *Celtec-P series membrane electrode assembly technical information brochure*. BASF Fuel Cells GmbH, 2010.

[Hu06a] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu et B. Yi. "500 h Continuous aging life test on PBI/H3PO4 high-temperature PEMFC". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel CellsFuel Cells 31.13 (oct. 2006), p. 1855-1862.

[Hu06b] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, B. Yi et J. Hu. "Performance degradation studies on PBI/H3PO4 high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis". In : *Electrochimica Acta* 52.2 (25 oct. 2006), p. 394-401.

[Ioj10] C. Iojoiu, M. Hana, Y. Molmeret, M. Martinez, L. Cointeaux, N. El Kissi, J. Teles, J.-C. Leprêtre, P. Judeinstein et J.-Y. Sanchez. "Ionic Liquids and Their Hosting by Polymers for HT-PEMFC Membranes". en. In : *Fuel Cells* 10.5 (oct. 2010), p. 778-789.

[Jen10] Q. L. J. O. Jensen. "Ongoing Efforts Addressing Degradation of High Temperature PEMFC". In : *Proceedings 18th World Hydrogen Energy Conference 2010-WHEC*. 2010.

[Jia11] K. Jiao, I. E. Alaefour et X. Li. "Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of Carbon Monoxide Poisoning in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes". In : *Fuel* 90.2 (fév. 2011), p. 568-582.

[Jou06] J. Jouanneau. "Polybenzimidazoles conducteurs ioniques". fr. Thèse de doct. Université de Savoie, nov. 2006.

[Kim14b] J. Kim, M. Kim, T. Kang, Y.-J. Sohn, T. Song et K. H. Choi. "Degradation modeling and operational optimization for improving the lifetime of high-temperature PEM (proton exchange membrane) fuel cells". In : *Energy* 66 (1er mars 2014), p. 41-49.

[Kor06] A. R. Korsgaard, R. Refshauge, M. P. Nielsen, M. Bang et S. K. Kær. "Experimental Characterization and Modeling of Commercial Polybenzimidazole-Based MEA Performance". In : *Journal of Power Sources* 162.1 (nov. 2006), p. 239-245.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Second edition. Wiley, 2003.

[Ler12] L. Leray. "Synthèse de polymères aromatiques pour la conception de membranes conductrices ioniques". fr. Thèse de doct. Université de Grenoble, nov. 2012.

[Li03] P.-W. Li et M. Chyu. "Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack". In : *Journal of Power Sources* 124 (2003), p. 487-498.

[Li04] Q. Li, R. He, J. Jensen et N. Bjerrum. "PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration". en. In : *Fuel Cells* 4.3 (août 2004), p. 147-159.

[Liu06] G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu et Z.-g. Shao. "Studies of Performance Degradation of a High Temperature PEMFC Based on H3PO4-Doped PBI". In : *Journal of Power Sources* 162.1 (nov. 2006), p. 547-552.

[Lob07] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo et J. J. Linares. "PBI-Based Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cells : Temperature Effects on Cell Performance and Catalyst Stability". In : *Electrochimica Acta* 52.12 (mars 2007), p. 3910-3920.

[Ma04] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt et R. F. Savinell. "Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 151.1 (jan. 2004), A8-A16.

[Mah15] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar et K. Balani. "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review". In : *Progress in Materials Science* 72 (2015), p. 141-337.

[Mam10] M. Mamlouk, T. Sousa et K. Scott. "A High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model for Reformate Gas". en. In : *International Journal of Electrochemistry* 2011 (déc. 2010), e520473.

[Mao15] X. Mao, T. Yu et G. Ma. "Performance of cobalt-free double-perovskite NdBaFe2-xMnxO5+y cathode materials for proton-conducting IT-SOFC". In : *Journal of Alloys and Compounds* 637 (2015), p. 286-290.

[Men08] M. M. Mench, éd. *Fuel Cell Engines*. en. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., jan. 2008.

[Men11] M. M. Mench, E. C. Kumbur et T. N. Veziroglu. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. Academic Press, 27 août 2011.

[Mer11] G. Merle, M. Wessling et K. Nijmeijer. "Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells : A Review". In : *Journal of Membrane Science* 377.1–2 (juill. 2011), p. 1-35.

[Mer12] L. Merlo, C. Oldani, M. Apostolo et V. Arcella. "PFSA Aquivion membranes : general features and degradation mechanisms". Solvay Specialty Polymers SPA. 2012.

[Moç10] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones et J. Rozière. "Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H3PO4/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications". en. In : *Fuel Cells* 10.2 (avr. 2010), p. 299-311.

[Moç09] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, R. Barrera et S. Ginocchio. "Long Term Testing in Continuous Mode of HT-PEMFC Based H3PO4/PBI Celtec-P MEAs for μ-CHP Applications". en. In : *Fuel Cells* 9.4 (août 2009), p. 325-348.

[Mod09] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov et N. M. Zagudaeva. "Degradation of High Temperature MEA with PBI-H3PO4 Membrane in a Life Test". In : *Electrochimica Acta* 54.27 (nov. 2009), p. 7121-7127.

[Moh05] R. Mohtadi, W. .-. Lee et J. W. Van Zee. "The Effect of Temperature on the Adsorption Rate of Hydrogen Sulfide on Pt Anodes in a PEMFC". In : *Applied Catalysis B : Environmental*. Fuel processing and PEM Fuel Cells : advanced cata ;ysts, adsorbents and electrocatalysts 56.1–2 (mars 2005), p. 37-42.

[OHa06] R. O'Hayre, S.-C. Cha, W. Colella et F. B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Second edition. Wiley, 2006.

[Oon10] Y. Oono, T. Fukuda, A. Sounai et M. Hori. "Influence of Operating Temperature on Cell Performance and Endurance of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 195.4 (fév. 2010), p. 1007-1014.

[Oon12] Y. Oono, A. Sounai et M. Hori. "Long-Term Cell Degradation Mechanism in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 210 (juill. 2012), p. 366-373.

[Qi06] Z. Qi et S. Buelte. "Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBI–H3PO4 Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1126-1132.

[Qin01] L. Qingfeng, H. A. Hjuler et N. J. Bjerrum. "Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes : Physiochemical Characterization and Fuel Cell Applications". en. In : *Journal of Applied Electrochemistry* 31.7 (juill. 2001), p. 773-779.

[Ral11] O. Rallières. "Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM". Thèse de doct. 2011.

[Sam04] N. Sammes, R. Bove et K. Stahl. "Phosphoric Acid Fuel Cells : Fundamentals and Applications". In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8.5 (oct. 2004), p. 372-378.

[Sav94] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt et C. Rogers. "A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 141.4 (jan. 1994), p. L46-L48.

[Sch09] T. J. Schmidt. "High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights". en. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. Büchi, M. Inaba et T. J. Schmidt. Springer New York, 2009, p. 199-221.

[Sch08a] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. "Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode". In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers presented at the10th ULM ElectroChemical DaysW. Tillmetz, J. Lindenmayer10th Ulm ElectroChemical Days 176.2 (1er fév. 2008), p. 428-434.

[Sch08b] W. Schmittinger et A. Vahidi. "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells". In : *Journal of Power Sources* 180.1 (15 mai 2008), p. 1-14.

[Sco07] K. Scott, S. Pilditch et M. Mamlouk. "Modelling and Experimental Validation of a High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell". en. In : *Journal of Applied Electrochemistry* 37.11 (sept. 2007), p. 1245-1259.

[Sha14] O. Shamardina, M. S. Kondratenko, A. V. Chertovich et A. A. Kulikovsky. "A Simple Transient Model for a High Temperature PEM Fuel Cell Impedance". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.5 (fév. 2014), p. 2224-2235.

[Soo12] R. Sood. "Electrolytes polymère nano-structurés à base de liquides ioniques pour les piles à combustible hautes températures". fr. Thèse de doct. Université de Grenoble, déc. 2012.

[Sou10b] T. Sousa, M. Mamlouk et K. Scott. "An isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes". In : *Chemical Engineering Science* 65.8 (15 avr. 2010), p. 2513-2530.

[Sta07] I. Staffell. "Performance Review of Phosphoric Acid Fuel Cells". In : *University of Birmingham, Birmingham, England* (2007), p. 9.

[Sta11] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A. S. Arico, L. Merlo, C. Oldani et E. Pagano. "Performance Comparison of Long and Short-Side Chain Perfluorosulfonic Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Operation". In : *Journal of Power Sources*. Fuel Cells Science & Technology 2010 196.21 (nov. 2011), p. 8925-8930.

[Sto12] D. Stolten et B. Emonts. *Fuel Cell Science and Engineering : Materials, Processes, Systems and Technology*. T. 1. John Wiley & Sons, 2012.

[Sto81] P. Stonehart et J. P. MacDonald. *Stability of Acid-Fuel-Cell Cathode Materials. Work Period : January 1, 1978-December 31, 1979*. English. Rapp. tech. EPRI-EM-1664. Stonehart Associates, Inc., Madison, CT (USA), jan. 1981.

[Van14] J. Vang. "HTPEM Fuel Cell Impedance : Mechanistic Modelling and Experimental Characterisation". English. Thèse de doct. Department of Energy Technology, Aalborg University, 2014.

[Vis07] B. Viswanathan et M. A. Scibioh. *Fuel Cells : Principles and Applications*. en. Taylor & Francis Group, 2007.

[Wai95] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell et M. Litt. "Acid-Doped Polybenzimidazoles : A New Polymer Electrolyte". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 142.7 (jan. 1995), p. L121-L123.

[Wan96] J. .-. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt et H. Yu. "A H2O2 Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte". In : *Electrochimica Acta* 41.2 (fév. 1996), p. 193-197.

[Wik18] Wikipédia. *L'encyclopédie libre*. Wikimedia Foundation, 2018.

[Xia05] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple et B. C. Benicewicz. "High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process". In : *Chemistry of Materials* 17.21 (oct. 2005), p. 5328-5333.

[Yu08] S. Yu, L. Xiao et B. C. Benicewicz. “Durability Studies of PBI-Based High Temperature PEMFCs”. en. In : *Fuel Cells* 8.3-4 (juill. 2008), p. 165-174.

[Zha07a] Y. Zhai, H. Zhang, G. Liu, J. Hu et B. Yi. “Degradation Study on MEA in H3PO4/PBI High-Temperature PEMFC Life Test”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.1 (1er jan. 2007), B72-B76.

[Zha07b] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing et Z.-G. Shao. “The stability of Pt/C catalyst in H3PO4/PBI PEMFC during high temperature life test”. In : *Journal of Power Sources* 164.1 (10 jan. 2007), p. 126-133.

[Zha07c] J. Zhang, Y. Tang, C. Song et J. Zhang. “Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C”. In : *Journal of Power Sources*. ACS San Francisco 2006Fuel and Cell Symposium. American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA Sept 10-14 2006 172.1 (11 oct. 2007), p. 163-171.

Annexe B

Compléments au chapitre 2 - Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT

Sommaire du chapitre

B.1 Figures et tableaux complémentaires à la section 2.2 - Contexte expérimental 274

B.2 Compléments à la section 2.3 - Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT 280

B.2.1 Figures complémentaires à la section 2.3.1 - Influence des conditions opératoires sur les courbes de polarisation 280

B.2.2 Figures complémentaires à la section 2.3.2 - Observations concernant les spectres d'impédance 287

B.2.3 Figures complémentaires à la section 2.3.3 - Observations concernant la résistance totale de la cellule 297

B.2.4 Compléments à la section 2.3.4 - Observations concernant le rodage . . . 302

B.2.4.1 Tableau complémentaire à la section 2.3.4 - Observations concernant le rodage 302

B.2.4.2 Suivi d'un rodage par SIE 302

B.2.5 Figures complémentaires à la section 2.3.5 - Observations concernant le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude 305

Références bibliographiques du chapitre 308

Figures

C.1 Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 315

C.2 Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 316

C.3 Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 317

C.4 Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 318

C.5 Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 319
C.6 Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 320
C.7 Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 330
C.8 Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 331
C.9 Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 332
C.10 Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 333
C.11 Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 334
C.12 Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 335
C.13 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan de Box-Behnken (Id n°3.19). . . . 342
C.14 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan en Carré Latin (Id n°3.20). 343
C.15 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan sans λ_{H2} (Id n°3.21). 343
C.16 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus lors de la première et dernière courbe de polarisation de référence de l'étude de sensibilité à 1,08 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 346
C.17 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle initial avec les tensions corrigées par la dégradation de l'AME (Id n°3.24). 347
C.18 Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Pnt n°25–140–1,35/1,5 (bleu), Pnt n°26–140–1,2/1,5 (vert) et Pnt n°27–140–1,05/1,5 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final avec les tensions corrigées par la dégradation de l'AME (Id n°3.25). 348

C.19 Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 349
C.20 Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 350
C.21 Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 351
C.22 Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 352
C.23 Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 353
C.24 Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}. 354
C.25 Illustration du modèle quasi-statique utilisé. 358

Tableaux

C.1 Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques. 311
C.2 Tableau récapitulatif des valeurs de la tension réversible (E_{rev}) calculé pour chaque Point de l'étude de sensibilité avec mise en évidence, par des couleurs, des variations selon la température (voir annexe C.2.1.1 pour plus de détails concernant le calcul de E_{rev} grâce aux capacités calorifiques en fonction de la température). 312
C.3 Tableau récapitulatif des différentes identifications paramétriques effectuées durant ces travaux avec leur désignation. « Modèle initial » désigne le modèle de tension de cellule servant de base à l'élaboration d'un modèle PàCMEP-HT dans ces travaux (cf. équation (3.5) page 113) et « final » désigne le modèle dépendant des conditions opératoires et développé (à partir du modèle initial) durant le chapitre 3 (cf. équation (3.27) page 139). 313
C.4 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 6 j_0 (n°3.2) soit 35 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 par des couleurs. 321
C.5 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 9 j_{lim} (n°3.3) soit 38 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_{lim} par des couleurs. 322
C.6 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 6 j_0 et 9 j_{lim} (n°3.4) soit 17 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 et j_{lim} par des couleurs. 323
C.7 Indicateurs de précision pour l'identification paramétrique du modèle initial avec α fixé à 0,5 (n°3.5) soit 55 paramètres. 323
C.8 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec α fixé à 0,5 (n°3.5) soit 55 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 et j_{lim} par des couleurs. 324
C.9 Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques à l'aide des modèles prenant en compte la relation de $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (3.8) et $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (3.23). 325

C.10 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.7. 325
C.11 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.8. 326
C.12 Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques à l'aide des modèles prenant en compte la relation de $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (3.23). . . 327
C.13 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.10. . . . 327
C.14 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.11. 328
C.15 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.11. . . . 328
C.16 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.12. 328
C.17 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.12. . . . 329
C.18 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.13. . . . 329
C.19 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.14. 335
C.20 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.14. . . . 336
C.21 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.15. 336
C.22 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.15. . . . 337
C.23 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.16. 337
C.24 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.16. . . . 338
C.25 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.17. 339
C.26 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.17. . . . 339
C.27 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.18. 339
C.28 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.18. . . . 340
C.29 Indicateurs de précision pour trois identifications à l'aide du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à : **a**) un plan de Box-Behnken (n°3.19), **b**) un plan en carré latin (n°3.20) et **c**) un plan sans λ_{H2} (n°3.21). 340
C.30 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.19. . . . 341
C.31 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.20. . . . 341
C.32 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.21. . . . 342
C.33 Indicateurs de précision pour deux identifications paramétriques (**a** : Id n°3.22 et **b** : Id n°3.23) du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan en carré latin. 344
C.34 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.22. . . . 344
C.35 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.23. . . . 345
C.36 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.24. . . . 346
C.37 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.25. . . . 348
C.38 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.26. . . . 355
C.39 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.27. 355
C.40 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.27. . . . 356
C.41 Indicateurs de précision pour l'identification n°3.28. 357
C.42 Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.28. . . . 357
C.43 Tableau récapitulatif des relations donnant les capacités calorifiques ($C_p(\theta)$) et des valeurs des coefficients utilisés. 361

B.1 Figures et tableaux complémentaires à la section 2.2 - Contexte expérimental

Tableau B.1 – Principales caractéristiques des appareils de mesure associés au Banc MC. Légende : VL pour valeur lue et PE pour Pleine Échelle

Grandeur	**Instrument de mesure**	**Pleine Échelle (PE)**	**Incertitude considérée (u)**
Débit côté anode	Régulateur de débit Bronkhorst F201CV	$0{,}7\,\mathrm{NL.min^{-1}}$	$u = \pm 0.005 \times VL \pm 0.001 \times PE$
Débit côté cathode	Régulateur de débit Brooks GF40 SA45 2-6L	$2\,\mathrm{NL.min^{-1}}$	$\forall VL \in [0{,}02.PE, 0{,}35.PE[$ $u = \pm 0.0035 \times PE$ et $\forall VL \in]0{,}35.PE, PE]$ $u = \pm 0.01 \times VL$
Courant de cellule	Shunt $0{,}5\,\mathrm{m}\Omega$ + Indicateur West 8010	50 A	$u = \pm 0.7 \times VL \pm 0{,}1\,\mathrm{A}$
Tension de cellule	West 8010	2 V	$u = \pm 0.0005 \times PE \pm 0{,}001\,\mathrm{V}$
Pression d'entrée côté anode	Capteur de pression Keller PR 21 SR	5 barg[a]	$u = \pm 0.01 \times VL$
Pression d'entrée côté cathode	Capteur de pression Keller PR 21 SR	5 barg[a]	$u = \pm 0.01 \times VL$
Mesure de température anodique	Thermocouple[b] type T + Indicateur West 6100^+	$-128{,}8\,°\mathrm{C}$–$400\,°\mathrm{C}$ $\longrightarrow PE =$ $428{,}8\,°\mathrm{C}$	$u = \pm 1{,}8\,°\mathrm{C}$
Mesure de température cathodique	Thermocouple[b] type T + Indicateur West 6100^+	$-128{,}8\,°\mathrm{C}$–$400\,°\mathrm{C}$ $\longrightarrow PE =$ $428{,}8\,°\mathrm{C}$	$u = \pm 1{,}8\,°\mathrm{C}$

a. Pression relative par rapport à la pression atmosphérique (bar « gauge »).
b. Thermocouples anodique et cathodique insérés dans les plaques d'écoulement anodique et cathodique (en graphite) respectivement.

TABLEAU B.2 – Principales caractéristiques des appareils de mesure associés au Banc EMC. Légende : VL pour valeur lue et PE pour Pleine Échelle.

Grandeur	**Instrument de mesure**	**Pleine Échelle (PE)**	**Incertitude considérée (u)**
Débit côté anode	Régulateur de débit Brooks Brooks GF40 CC SA45 2-6L	$2\,\mathrm{NL.min^{-1}}$	$\forall VL \in [0{,}02.PE, 0{,}35.PE[$ $u = \pm 0.0035 \times PE$ et $\forall VL \in]0{,}35.PE, PE]$ $u = \pm 0.01 \times VL$
Débit côté cathode	Régulateur de débit Brooks GF40 CC SA47 015C	$10\,\mathrm{NL.min^{-1}}$	$\forall VL \in [0{,}02.PE, 0{,}35.PE[$ $u = \pm 0.0035 \times PE$ et $\forall VL \in]0{,}35.PE, PE]$ $u = \pm 0.01 \times VL$
Courant de cellule	Tore Honeywell CSNS600M	600 A	$u = \pm 0.005 \times VL$
Tension de cellule	Sefram DAS1400	2 V	$u = \pm 0.001 \times PE$
Pression d'entrée, de sortie, côté anode ou cathode	Capteur de pression Keller PR-33X	0–2 bara[a]	$u = \pm 0.0004 \times PE$
Pression atmosphérique	Capteur de pression Keller PAA-33X	0,8–1,2 bara[a]	$u = \pm 0.0001 \times PE$
Mesure de température	thermocouple type K	$-250\,°\mathrm{C}$–$1370\,°\mathrm{C}$ $\longrightarrow PE =$ $428{,}8\,°\mathrm{C}$	$u = \pm 2\,°\mathrm{C}$

a. Pression relative par rapport au vide (bar « absolu »).

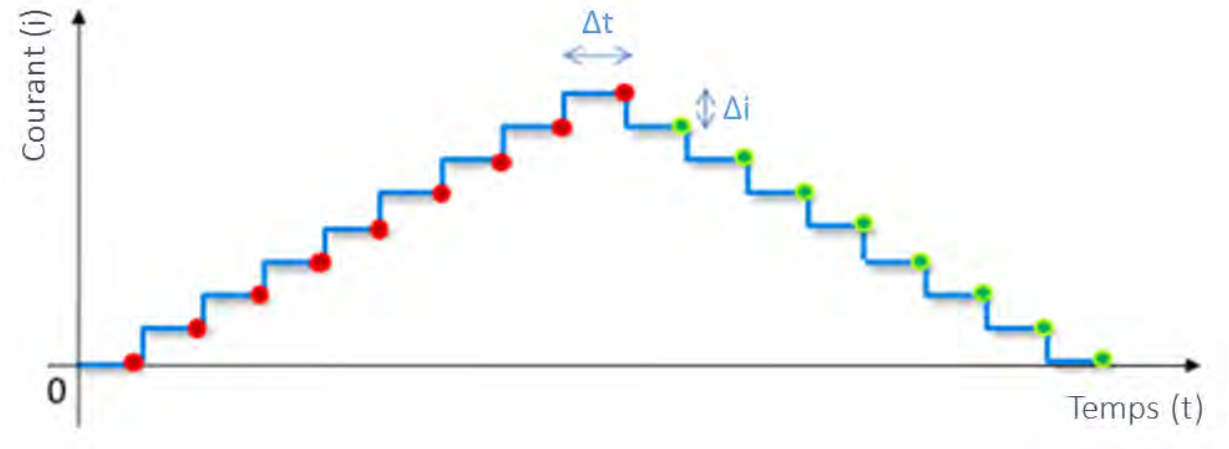


FIGURE B.1 – Illustration d'un profil de courant en escalier de courant permettant l'obtention d'une courbe de polarisation aller-retour. La fin des paliers « aller » est marquée d'un point rouge et la fin des paliers « retour » d'un point vert. Adapté de la figure I-13 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 40].

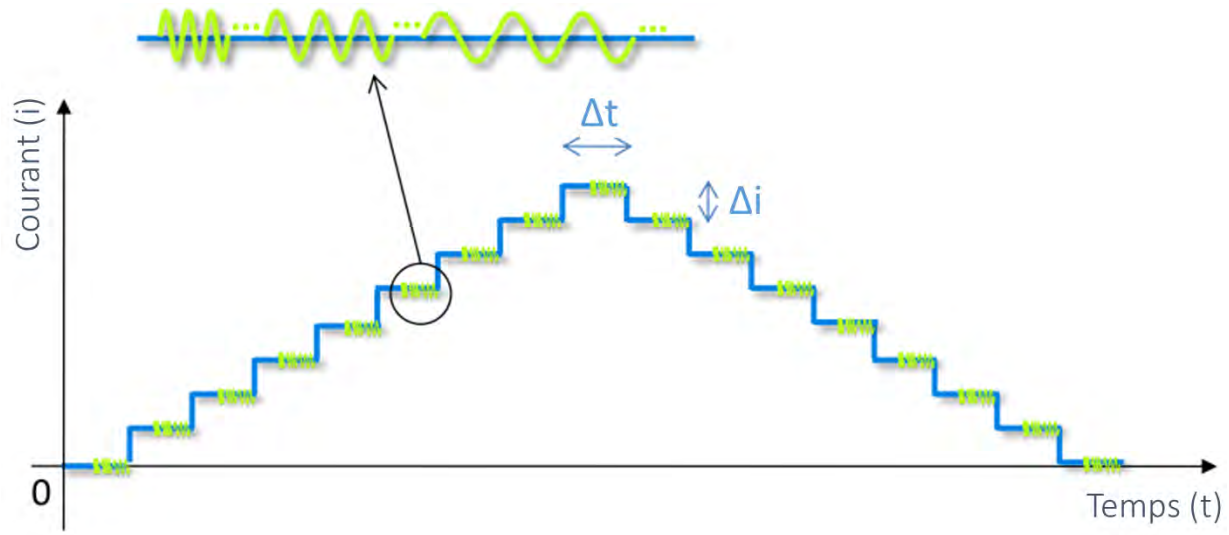


FIGURE B.2 – Illustration d'un profil de courant en escalier de courant permettant l'obtention de courbe de polarisation aller-retour avec des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique (SIE) à la fin de chaque palier de courant. Adapté de la figure I-20 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 45].

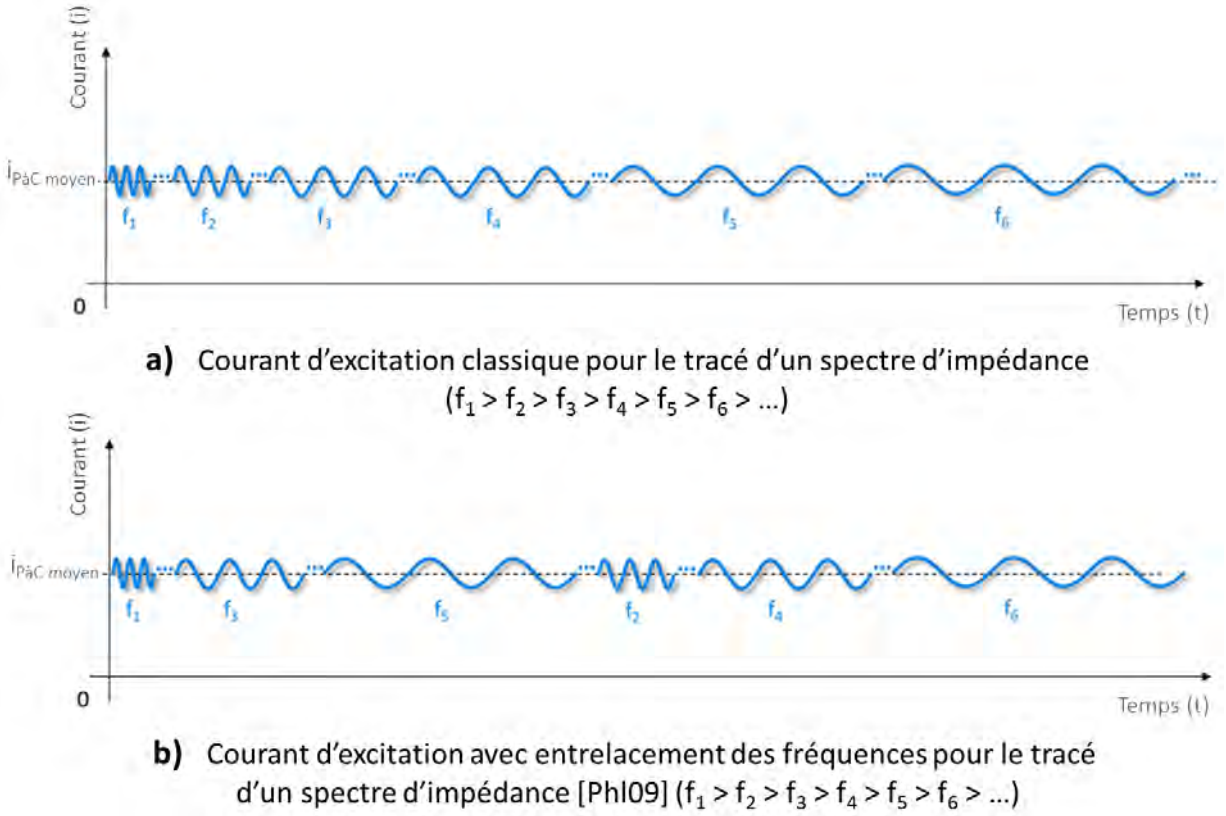


FIGURE B.3 – Illustration de la technique d'entrelacement des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique (SIE). Adapté des figures I-16 et I-17 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 43].

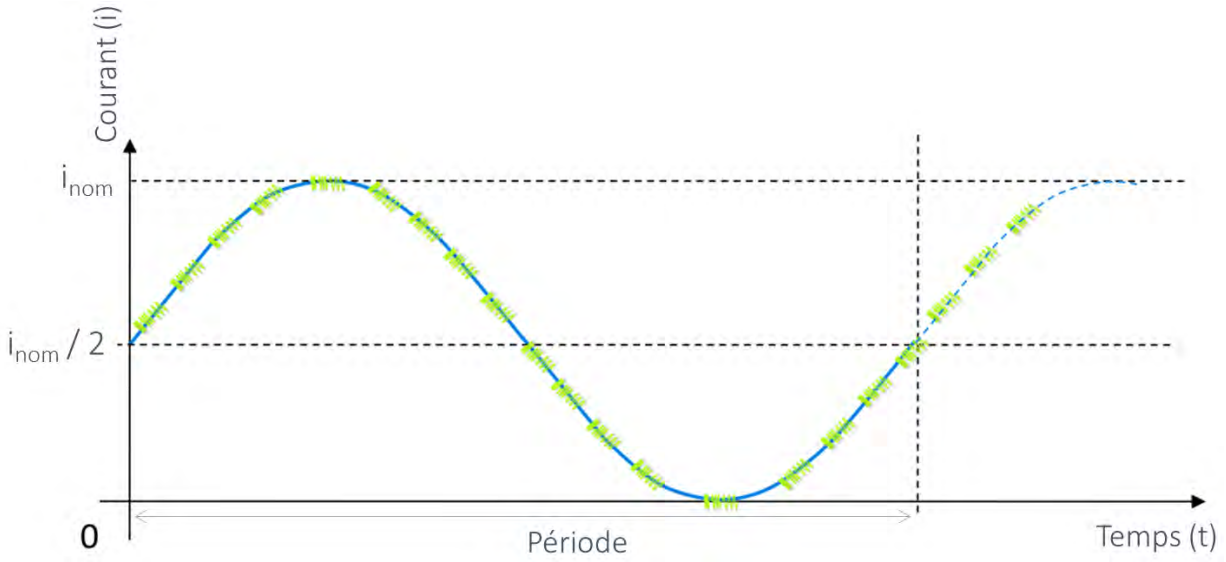


FIGURE B.4 – Illustration d'un profil de courant permettant d'effectuer un balayage sinusoïdal en courant avec des Spectroscopies d'Impédance Électrochimique Ciblées (SIEC) superposée tout le long de la caractérisation. Adapté de la figure I-22 de la thèse d'Olivier Rallières [Ral11, p. 46].

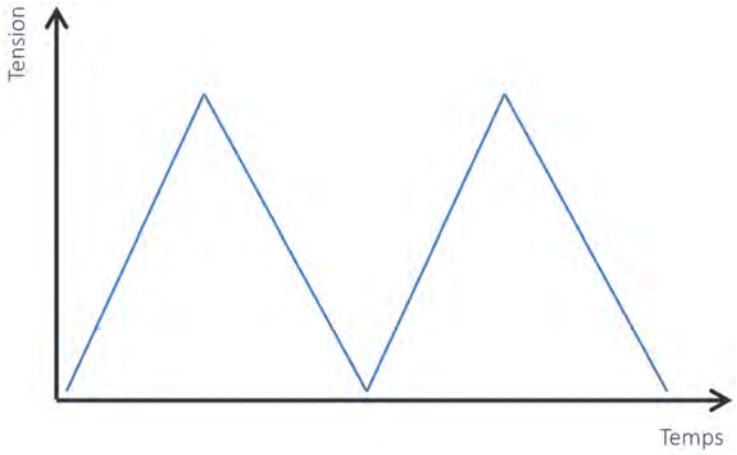


FIGURE B.5 – Illustration du profil de tension type imposé à la PàC durant une voltammétrie cyclique. Adapté de la figure I-8 de la thèse de Thomas Génévé [Gén16, p. 20].

B.2 Compléments à la section 2.3 - Étude expérimentale exploratoire du comportement d'une PàCMEP-HT

B.2.1 Figures complémentaires à la section 2.3.1 - Influence des conditions opératoires sur les courbes de polarisation

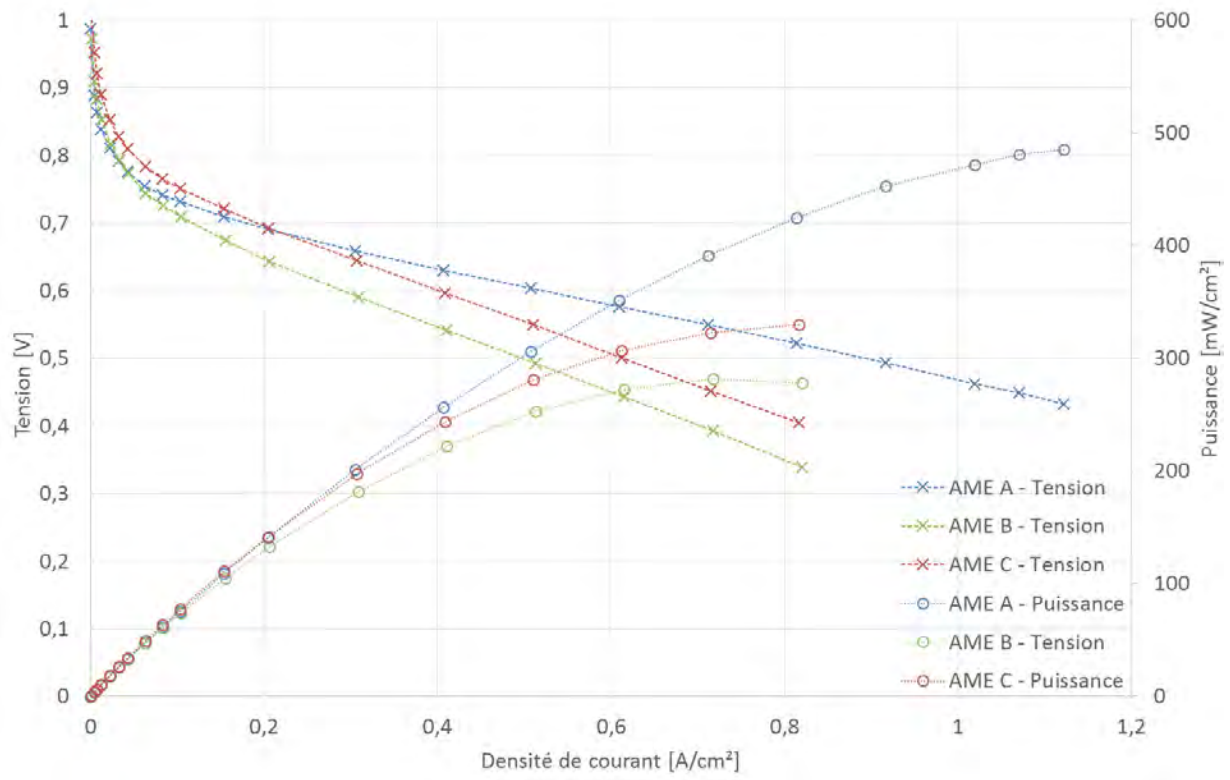


FIGURE B.6 – Courbes de polarisation (×) et puissances associées (○) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

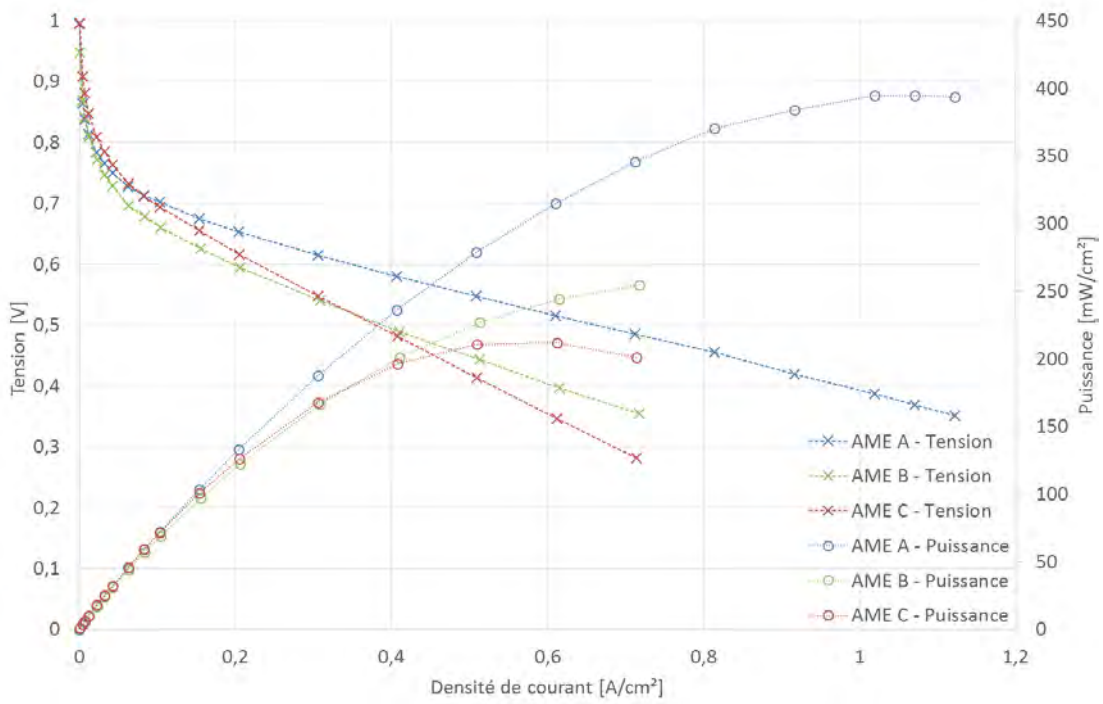


FIGURE B.7 – Courbes de polarisation (×) et puissances associées (○) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types d'AME (bleu : AME Advent^{PBI}, vert : AME DPS^{PBI}, rouge : AME Advent^{TPS}) à 140 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

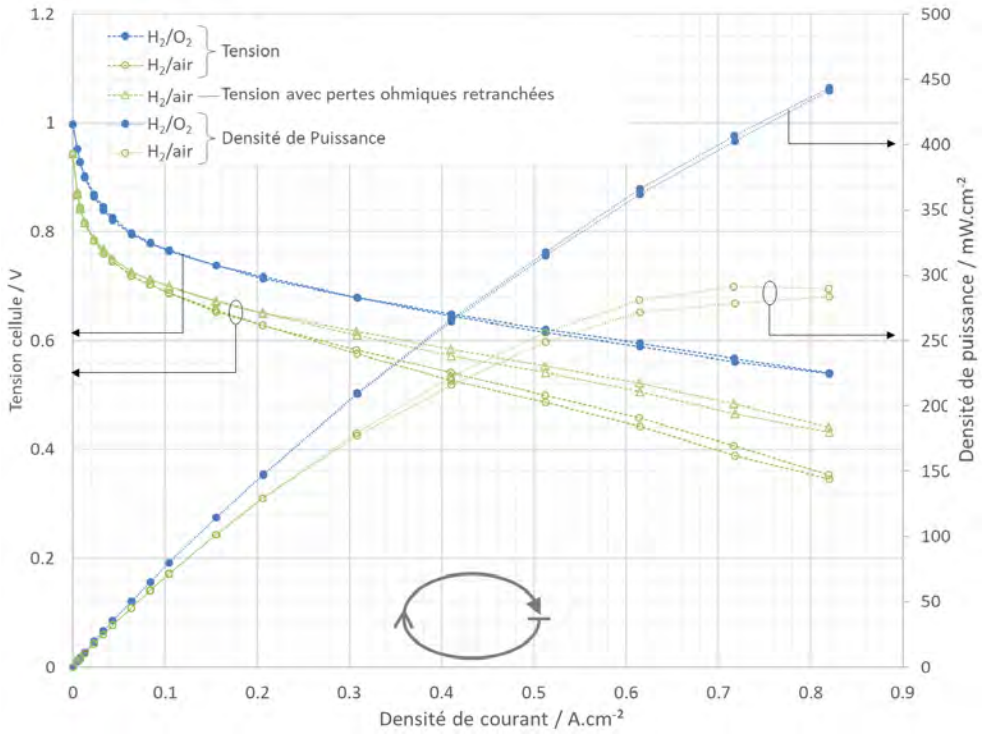


FIGURE B.8 – Courbes de polarisation (□) et puissances associées (○) obtenues par paliers de courant pour plusieurs types de gaz oxydants (symbole plein : O_2, symbole vide : air) avec l'AME DPS^{PBI} à 160 °C. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

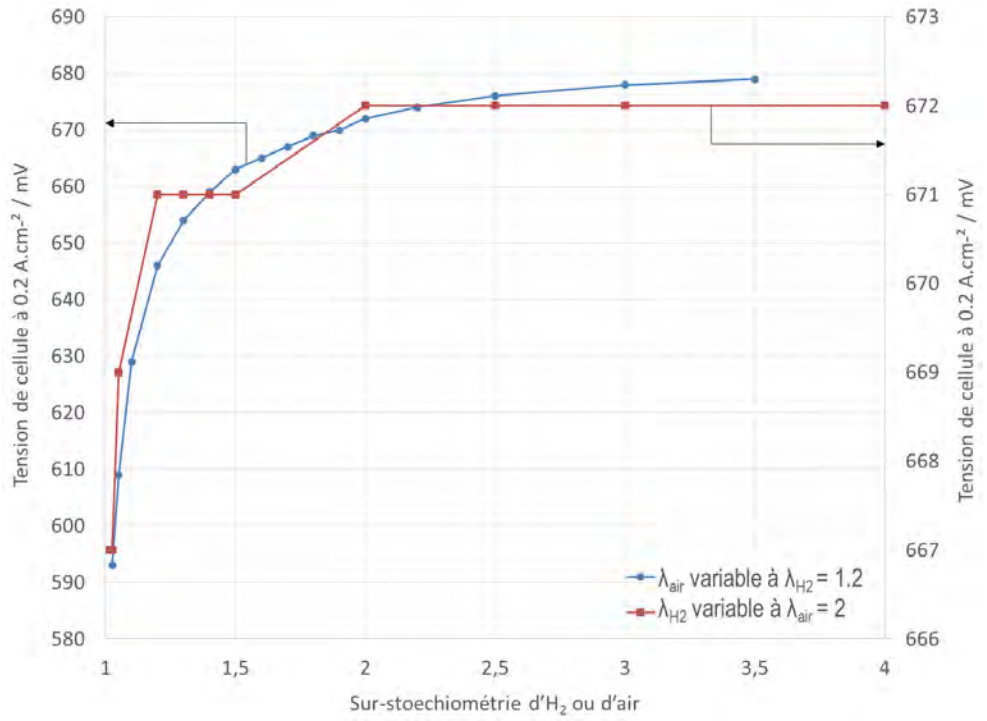


FIGURE B.9 – Tension de cellule de type AME Advent^{PBI} à 0,2 A.cm^{-2} pour différentes surstœchiométries de gaz (∘ et axe de gauche : différents λ_{air} à λ_{H2} constant et égal à 1,2 , □ et axe de droite : différents λ_{H2} à λ_{air} constant et égal à 2). Figure similaire à la figure 2.7 à la section 2.3.1.3 mais avec un grossissement de l'axe concernant la surstœchiométrie d'H_2. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

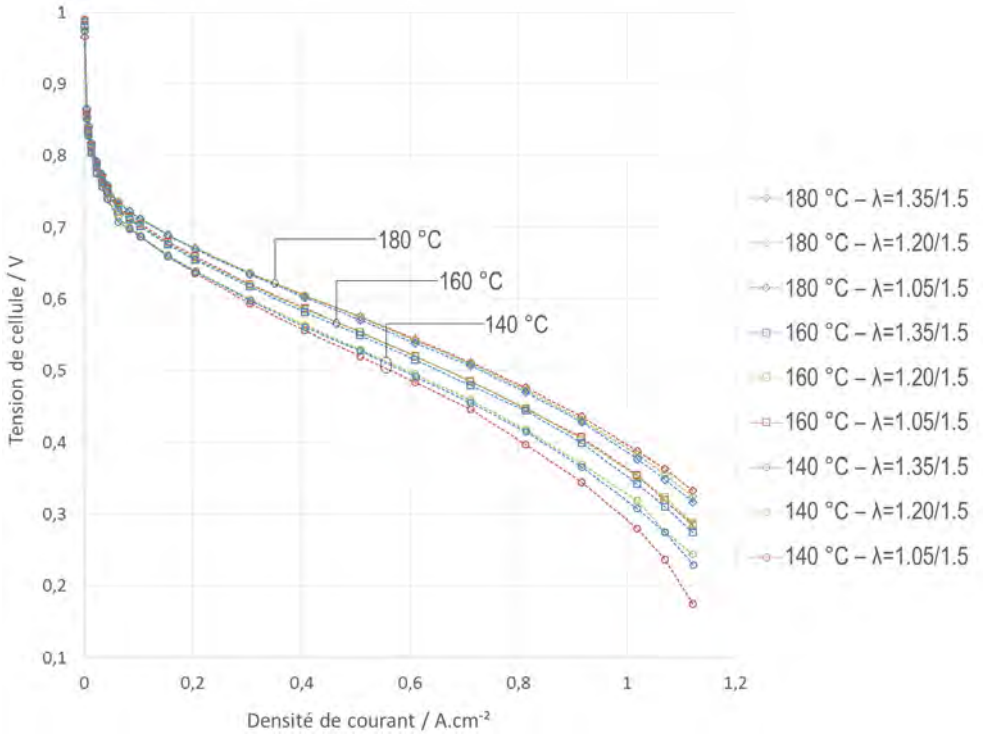


FIGURE B.10 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures (⋄ : 180 °C, □ : 160 °C, ∘ : 140 °C) et à $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

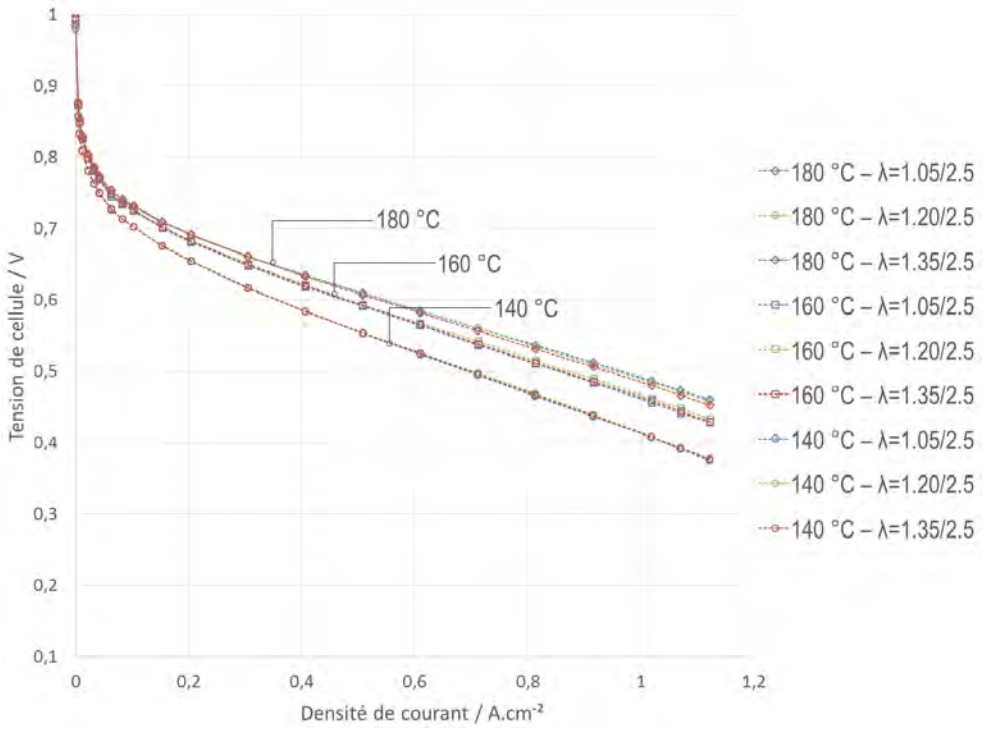


FIGURE B.11 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}50 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

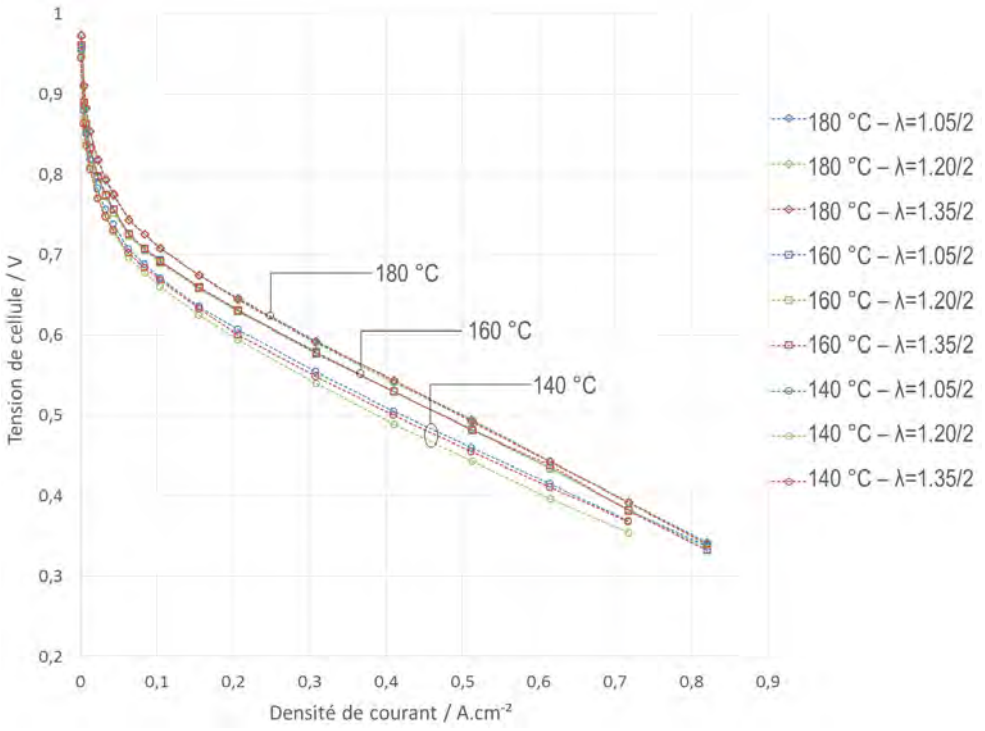


FIGURE B.12 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

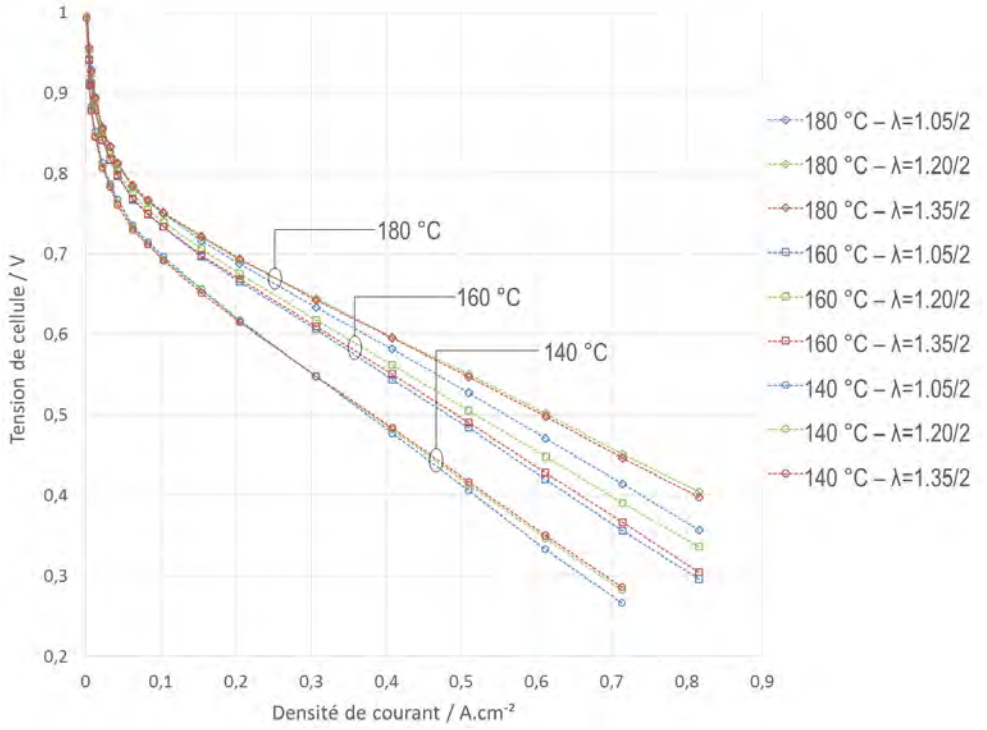


FIGURE B.13 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'H_2 (bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05 \pm 0{,}03$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$, rouge : $= 1{,}35 \pm 0{,}03$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

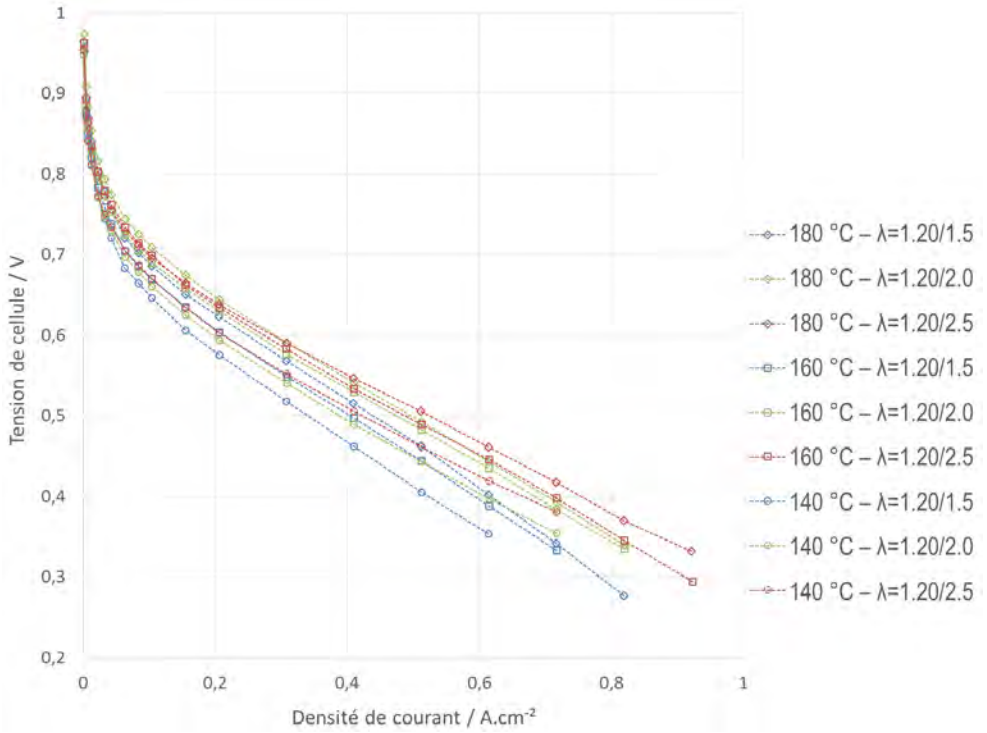


FIGURE B.14 – Courbes de polarisation obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

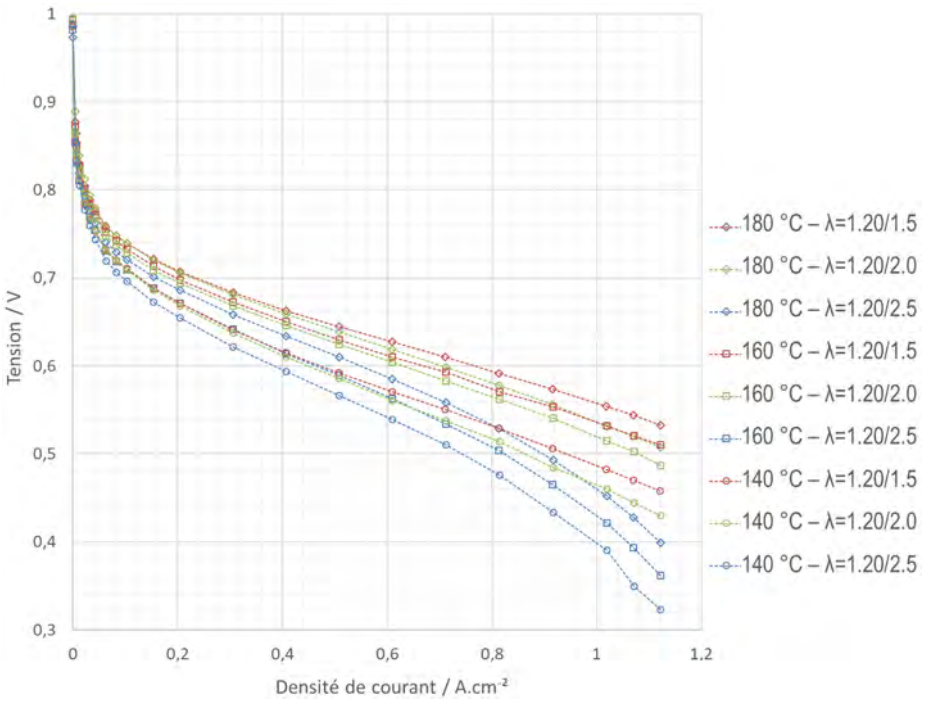


FIGURE B.15 – Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

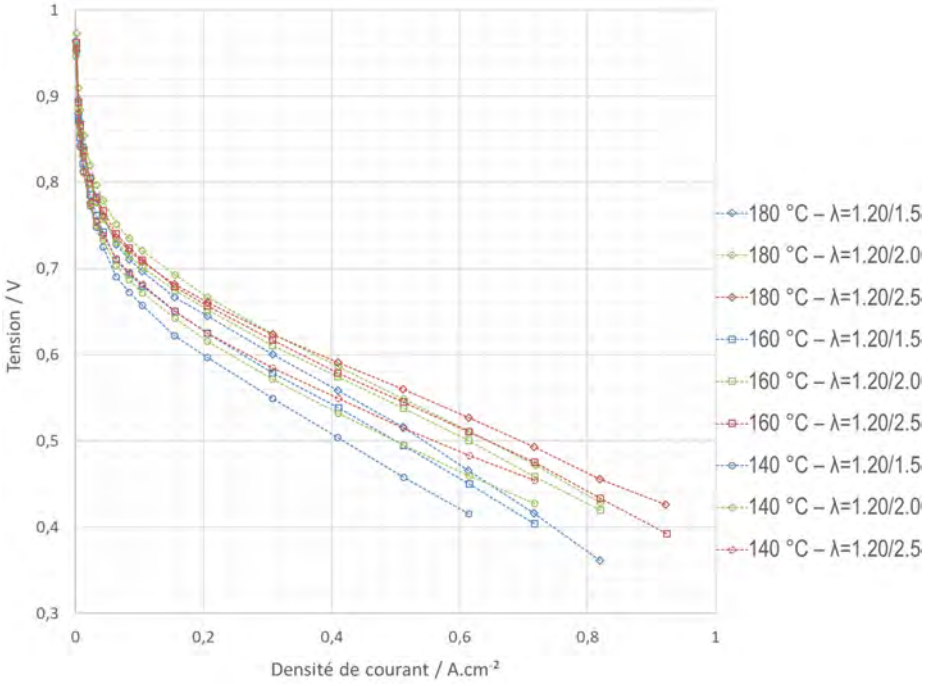


FIGURE B.16 – Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME DPS^{PBI} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$, vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

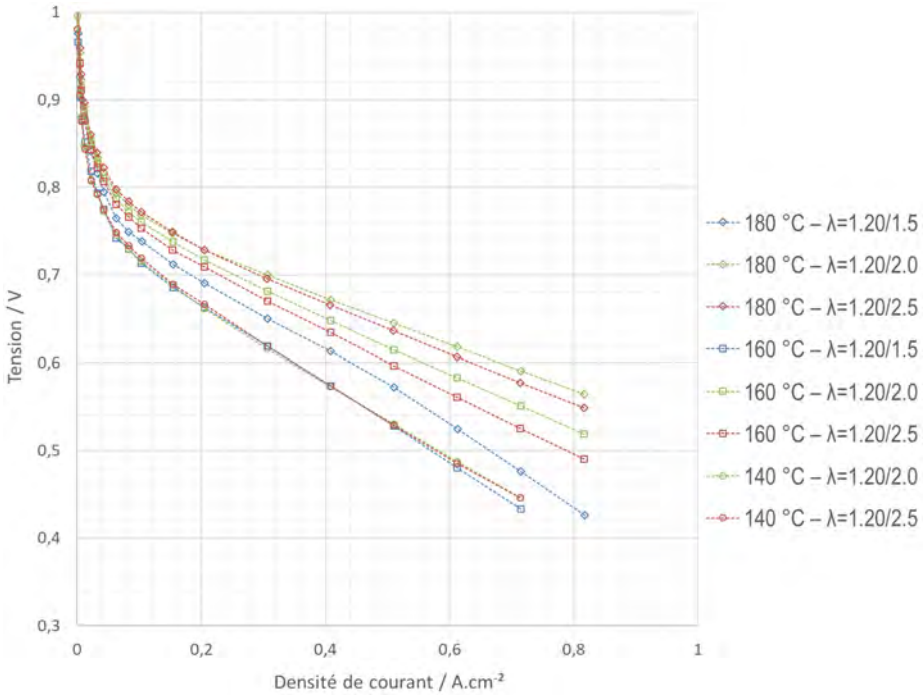


FIGURE B.17 – Courbes de polarisation avec pertes ohmiques retranchées (calculées à l'aide de la résistance haute fréquence estimée par SIEC) obtenues par paliers de courant avec l'AME Advent^{TPS} à différentes surstœchiométries d'air (bleu : $\lambda_{air} = 1{,}50 \pm 0{,}06$ [a], vert : $\lambda_{air} = 2{,}00 \pm 0{,}06$, rouge : $= 2{,}50 \pm 0{,}06$) à différentes températures ($\diamond$: 180 °C, $\square$: 160 °C, $\circ$: 140 °C) et à $\lambda_{H2} = 1{,}20 \pm 0{,}03$. Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

a. La courbe correspondant à 140 °C et $\lambda_{air} = 1{,}50$ n'est pas présente sur la figure car cet essai n'a pas été effectué avec cet AME.

B.2.2 Figures complémentaires à la section 2.3.2 - Observations concernant les spectres d'impédance

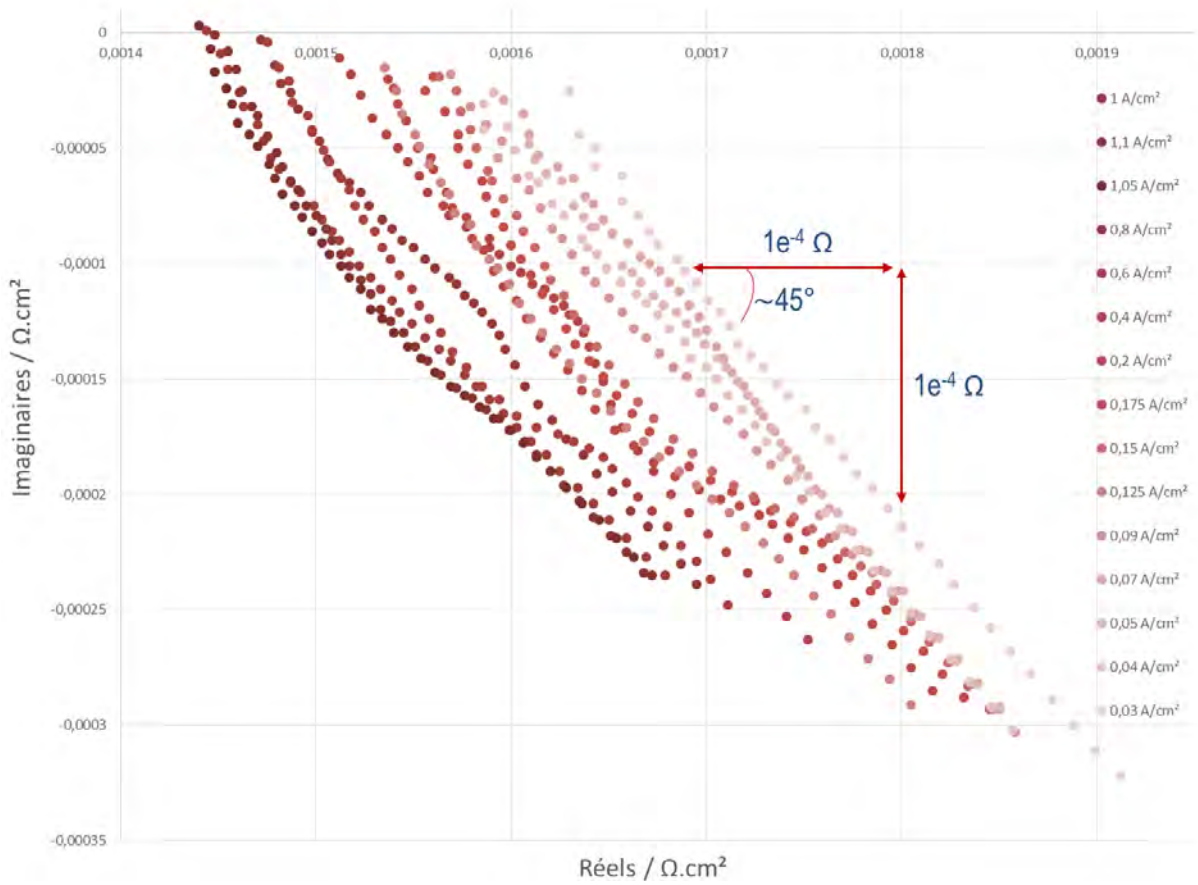


FIGURE B.18 – Illustration de la pente à 45° observée sur spectres d'impédance (représentés dans un diagramme de Nyquist) obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant avec un AME Advent^{PBI} entre 10 kHz et 500 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

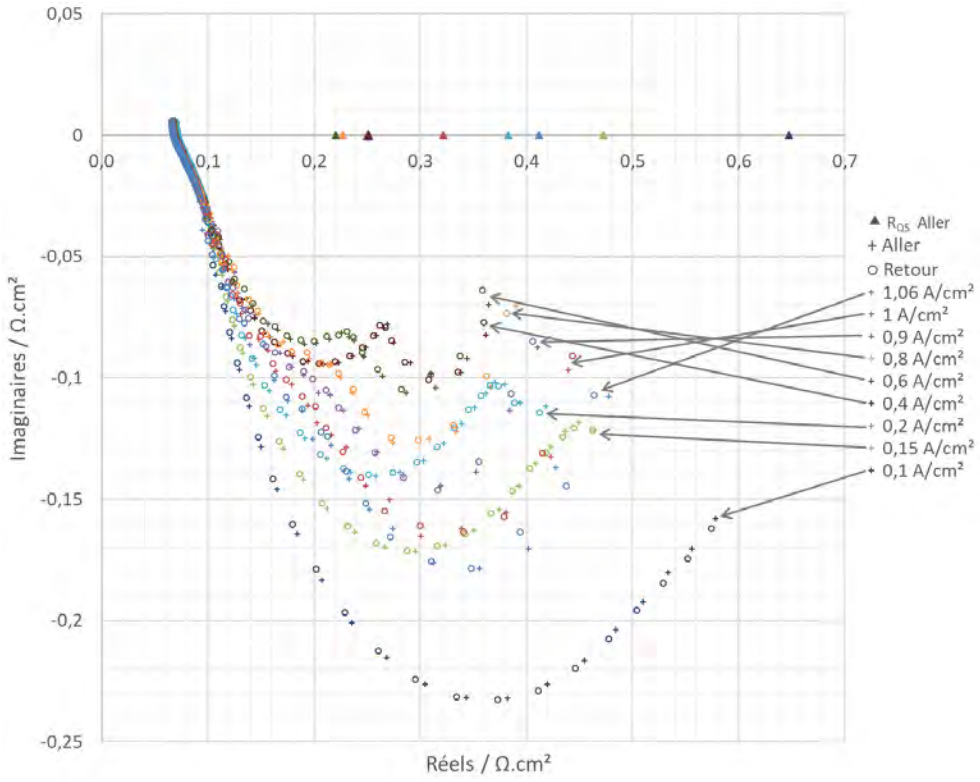


FIGURE B.19 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant, entre 1,07 et 0,1 A.cm^{-2} (+ : Aller et ∘ : Retour), avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La R_{BF} (▲) est représentée, à titre indicatif, pour les courants « Aller » seulement. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

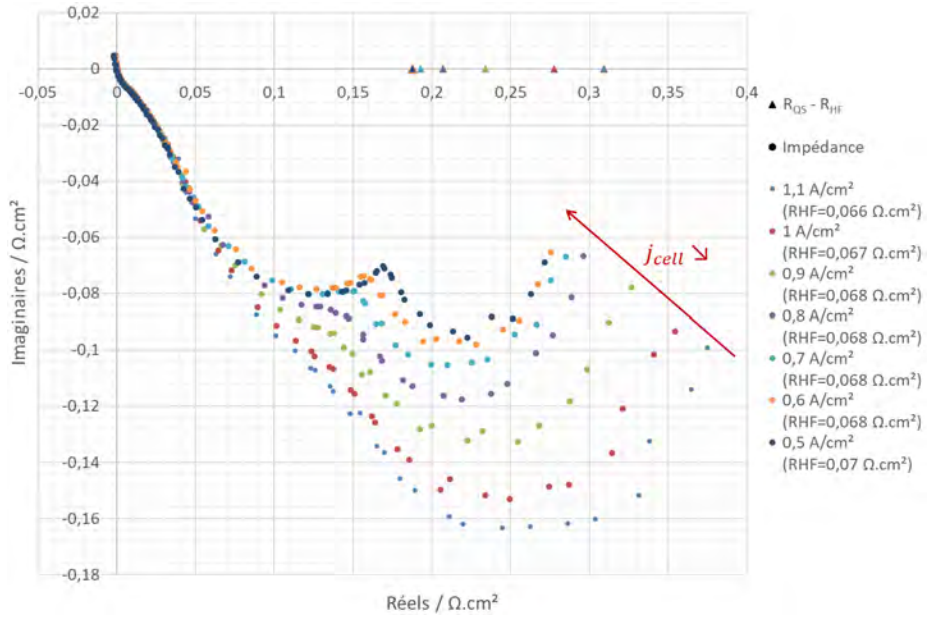


FIGURE B.20 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 1,07 et 0,5 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle lorsque le courant diminue (j_{cell} ↘). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

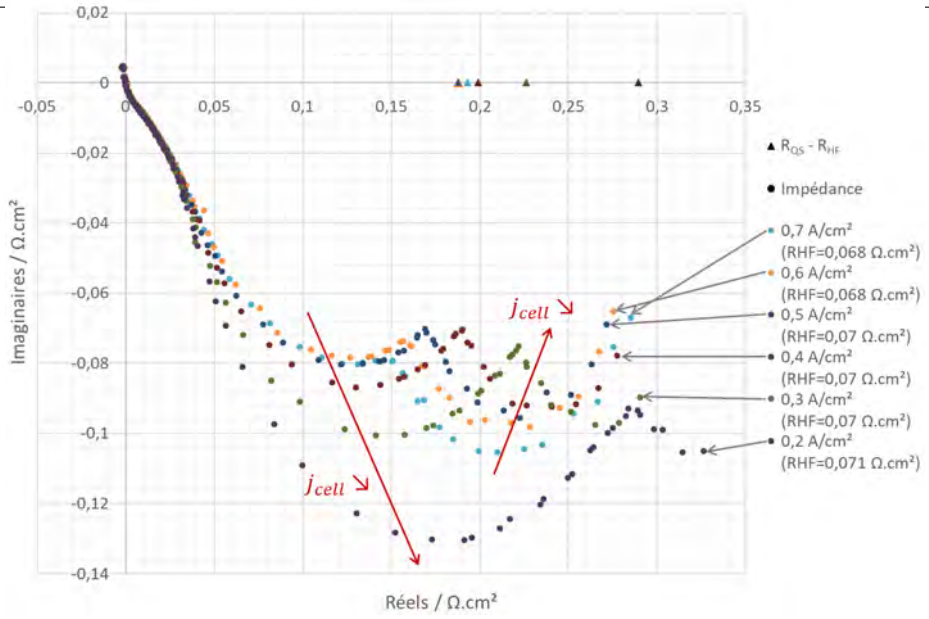


FIGURE B.21 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle selon le sens de variation du courant (j_{cell} ↘ : diminution du courant, j_{cell} ↗ : augmentation du courant). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

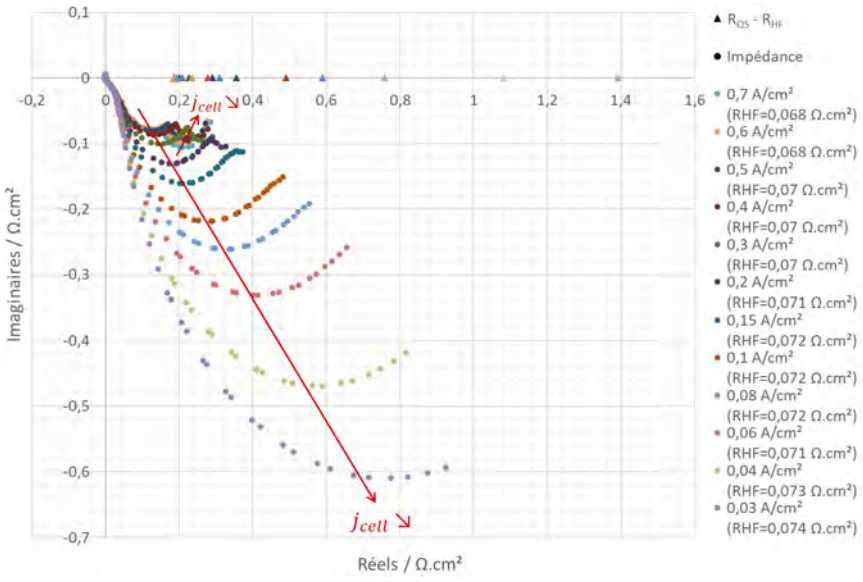


FIGURE B.22 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (entre 0,7 et 0,03 A.cm^{-2}) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. La flèche rouge indique l'augmentation ou la diminution d'un arc de cercle selon le sens de variation du courant (j_{cell} ↘ : diminution du courant, j_{cell} ↗ : augmentation du courant). La R_{QS} (diminuée de la valeur de R_{HF} : symbole ▲) est représentée à titre indicatif. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

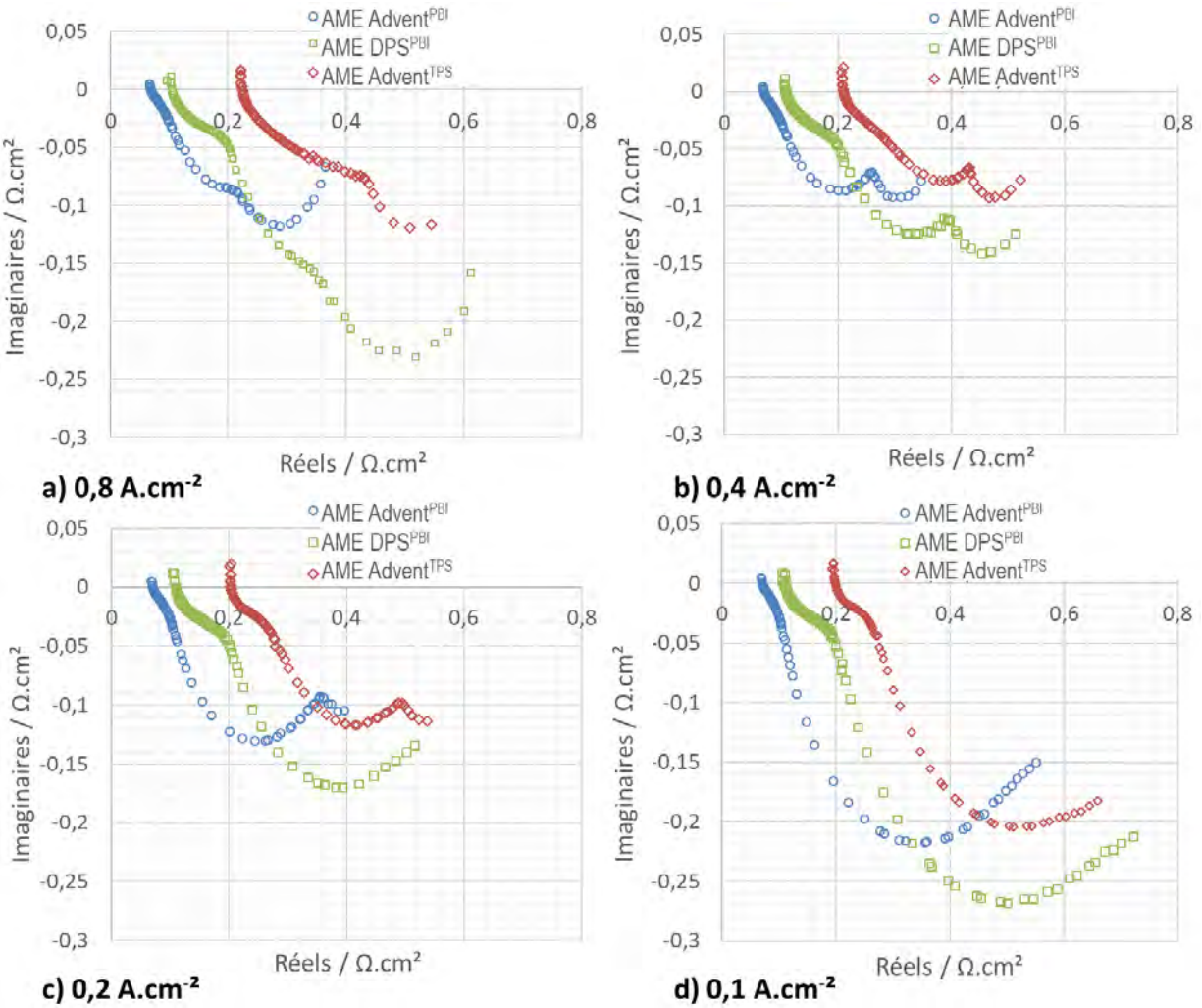


FIGURE B.23 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant (**a** : 0,8 A.cm^{-2}, **b** : 0,4 A.cm^{-2}, **c** : 0,2 A.cm^{-2}, **d** : 0,1 A.cm^{-2}) avec différents AME (○ : AME Advent^{PBI}, □ : AME DPS^{PBI}, ◇ : AME Advent^{TPS}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

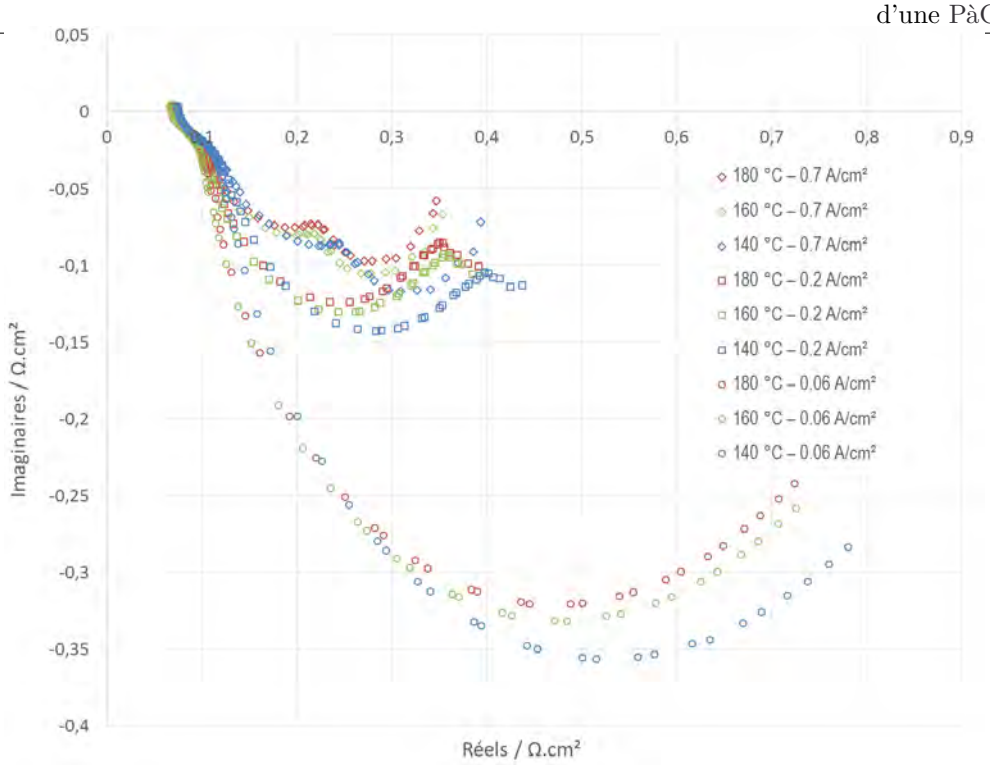


FIGURE B.24 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes températures (rouge : 180 °C, vert : 160 °C, bleu : 140 °C) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

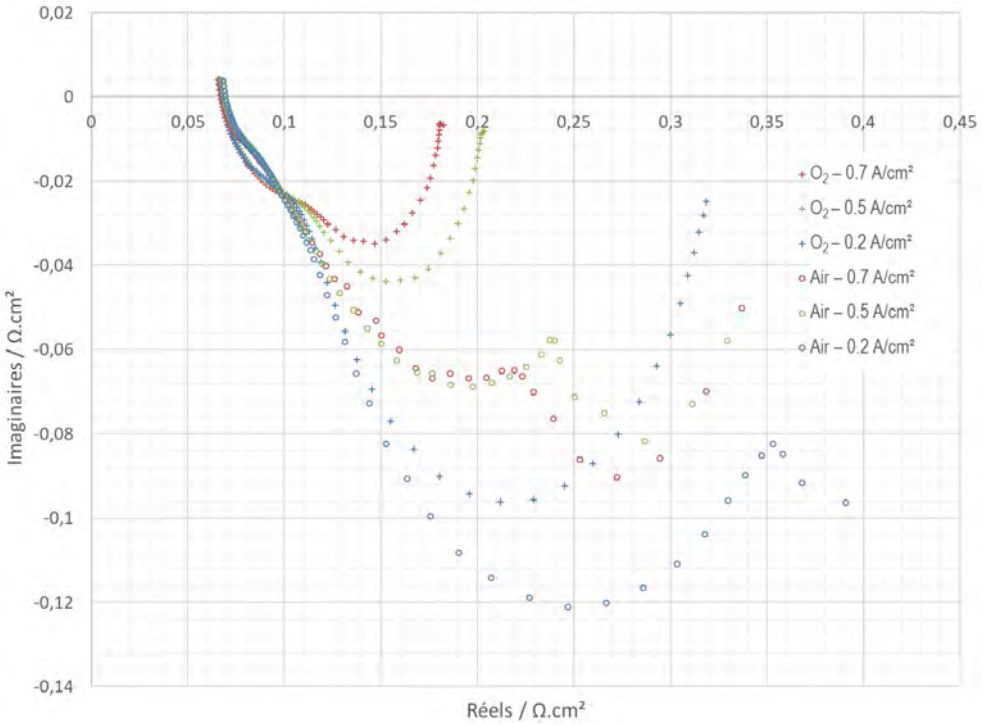


FIGURE B.25 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air ($\circ$) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

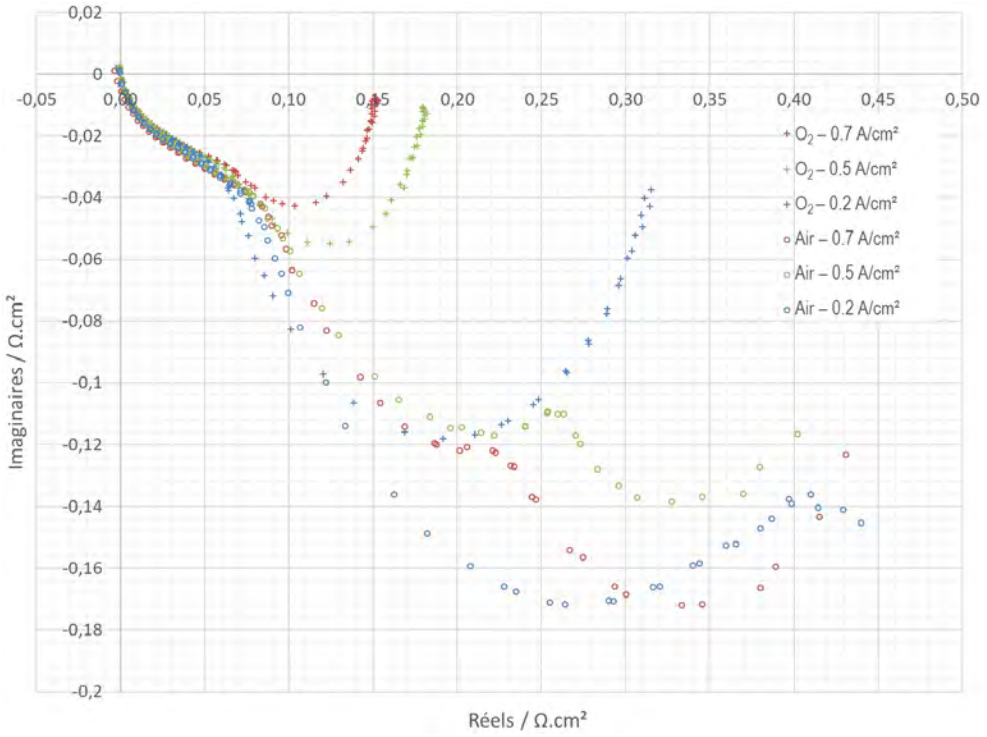


FIGURE B.26 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME DPS^{PBI} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air (∘) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

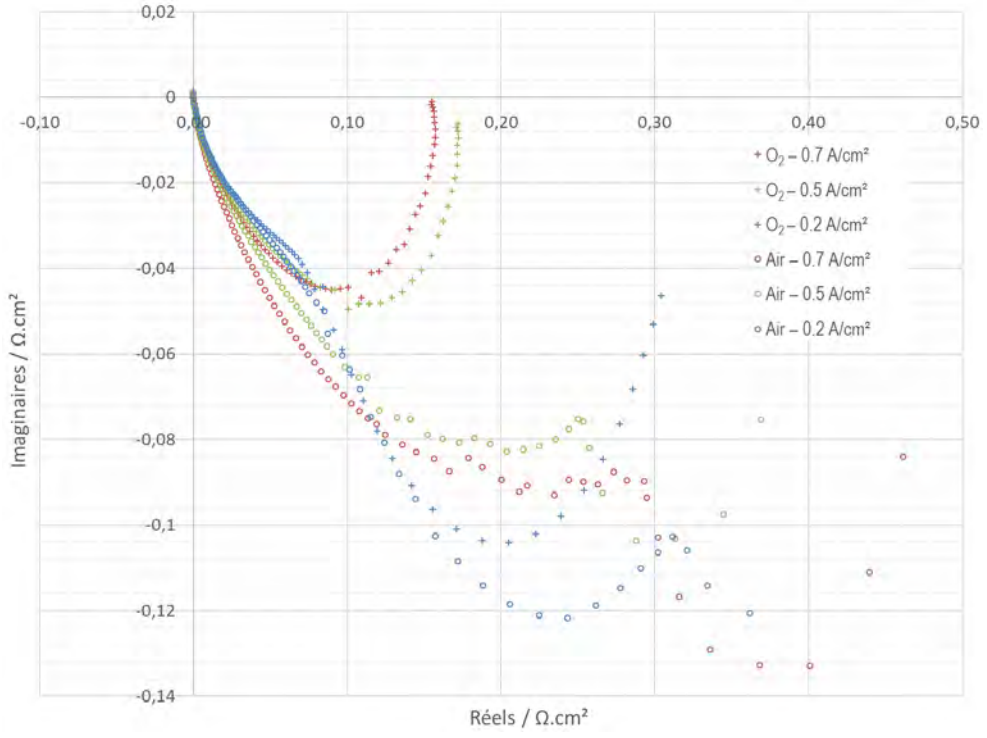


FIGURE B.27 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus avec un AME Advent^{TPS} durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant en H_2/O_2 (+) et en H_2/air (∘) à différents courants (entre 0,7 et 0,2 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

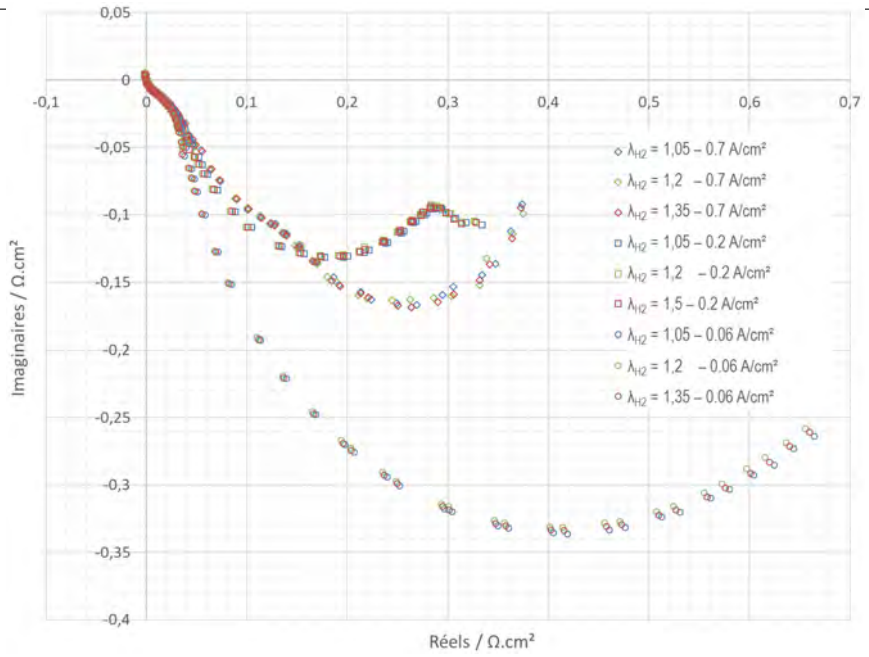


FIGURE B.28 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME Advent^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}.

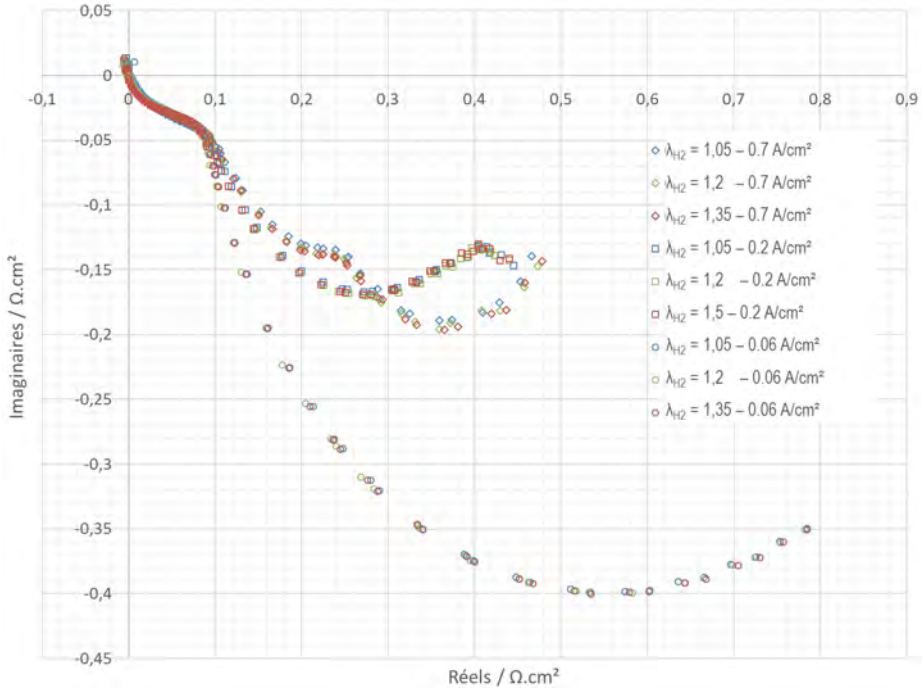


FIGURE B.29 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME DPS^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}.

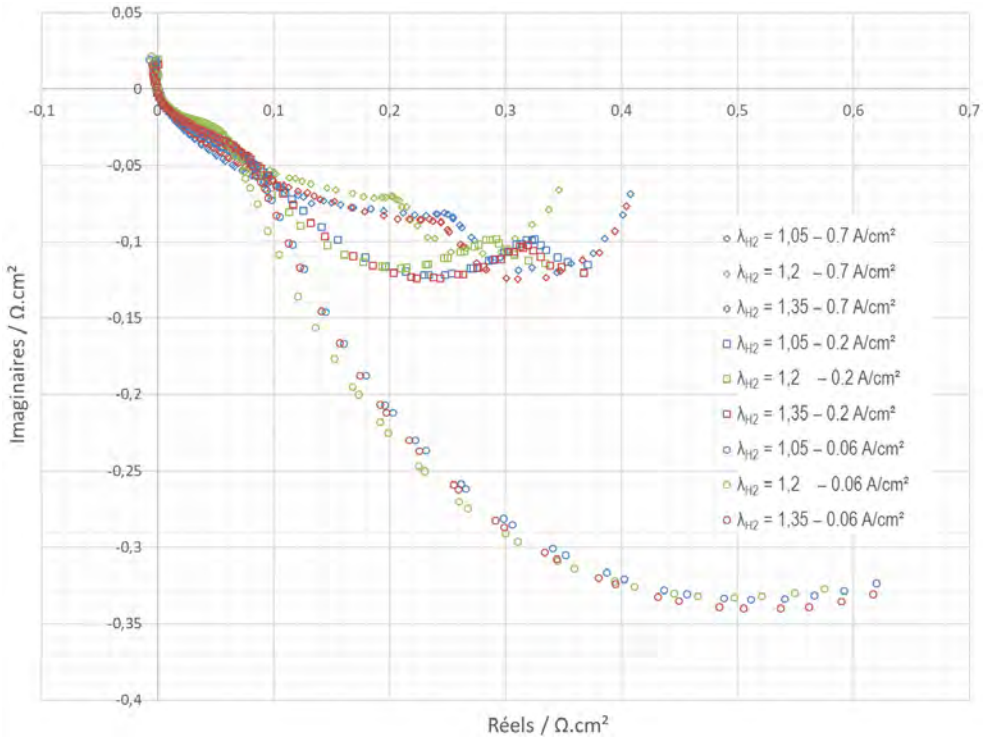


FIGURE B.30 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'H_2 (rouge : $\lambda_{H2} = 1{,}35$, vert : $\lambda_{H2} = 1{,}2$, bleu : $\lambda_{H2} = 1{,}05$) avec un AME Advent^{TPS} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'air : 2 - Pressions : P^*_{atm}.

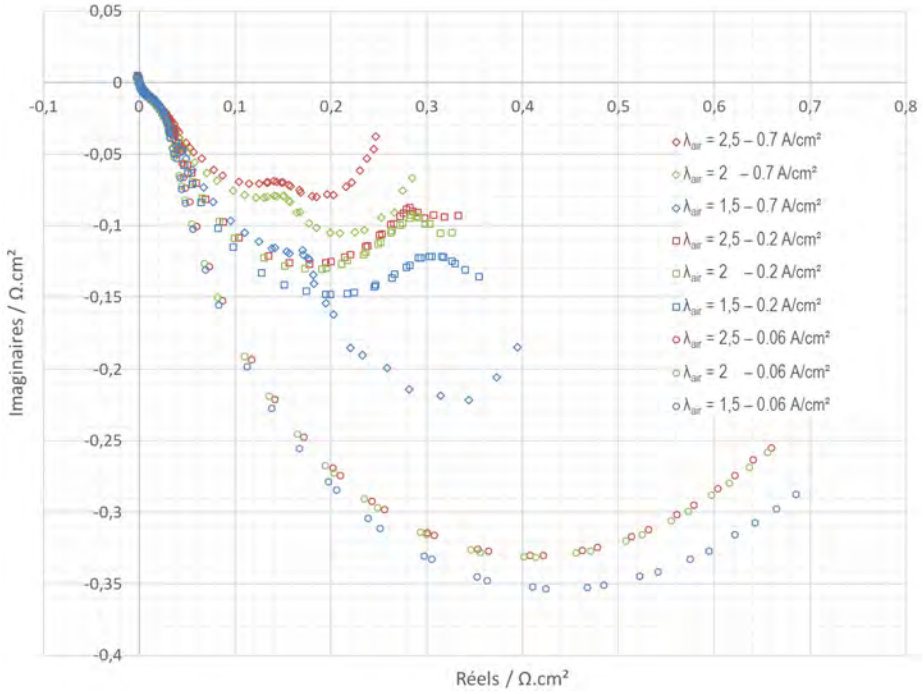


FIGURE B.31 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : λ_{air} = 2,5, vert : λ_{air} = 2, bleu : λ_{air} = 1,5) avec un AME DPS^{PBI} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}.

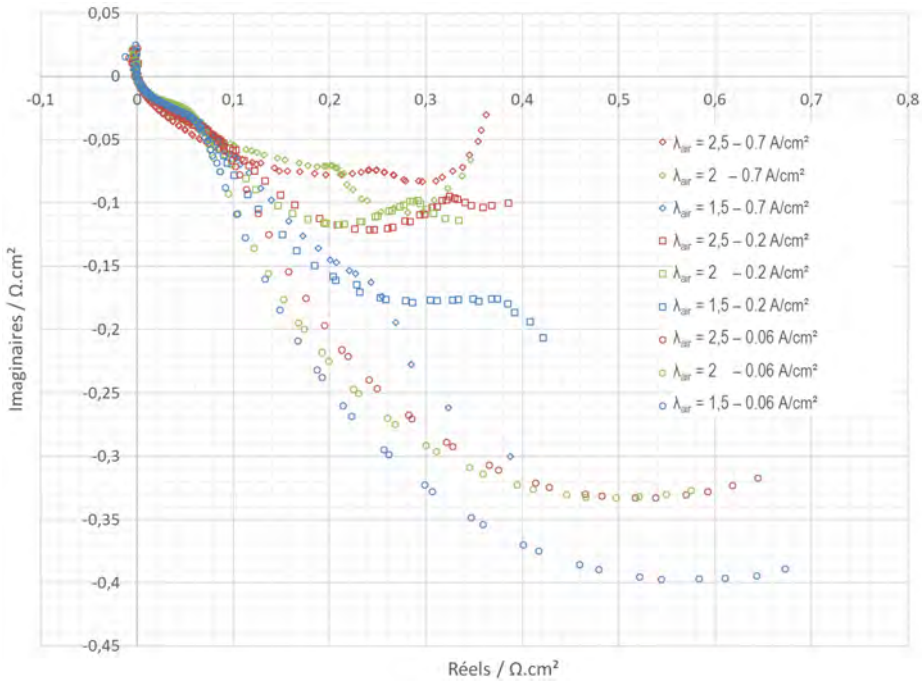


FIGURE B.32 – Spectres d'impédance avec R_{HF} soustraite de la partie réelle de l'impédance complexe, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant ($\diamond$: 0,7 A.cm^{-2}, $\square$: 0,2 A.cm^{-2}, $\circ$: 0,06 A.cm^{-2}) à différentes surstœchiométries d'air (rouge : $\lambda_{air} = 2{,}5$, vert : $\lambda_{air} = 2$, bleu : $\lambda_{air} = 1{,}5$) avec un AME Advent^{TPS} entre 20 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométrie d'H_2 : 1,2 - Pressions : P^*_{atm}.

B.2.3 Figures complémentaires à la section 2.3.3 - Observations concernant la résistance totale de la cellule

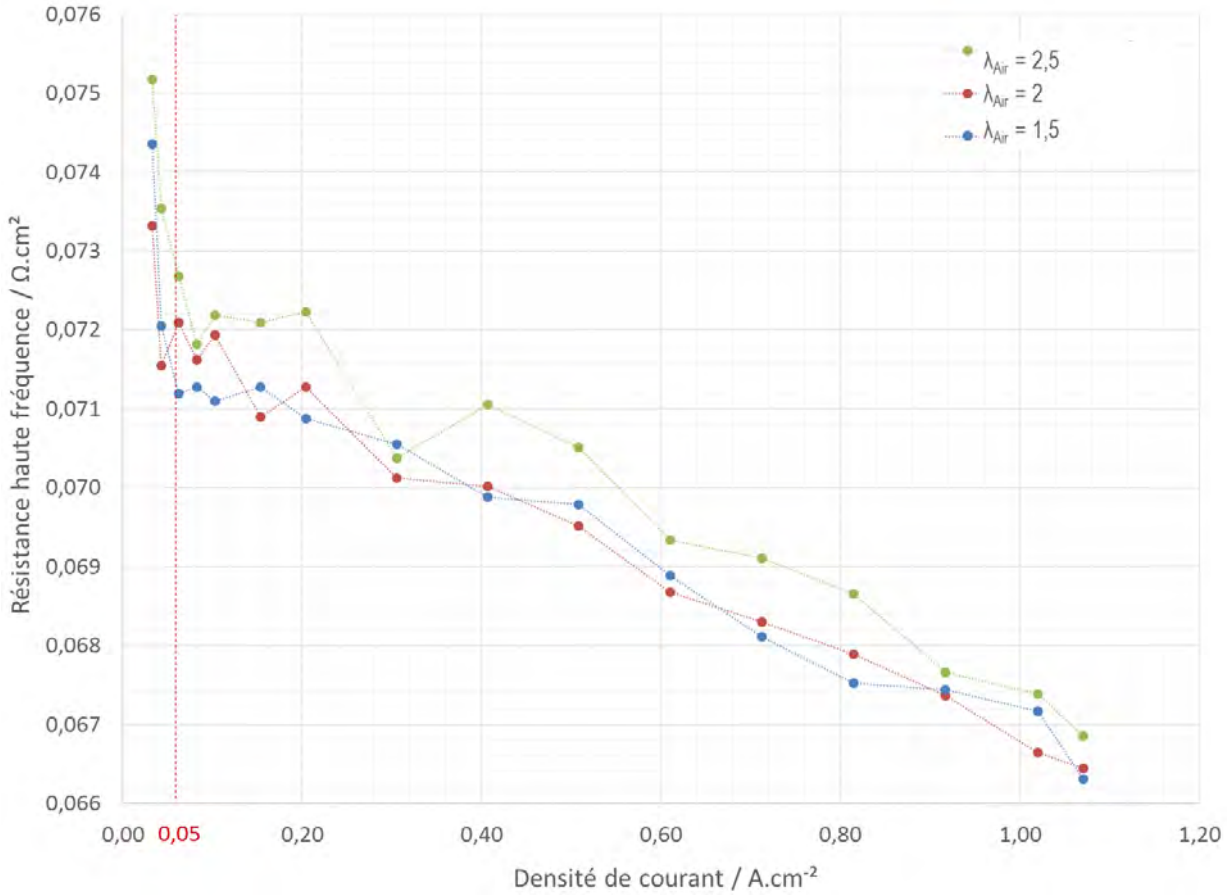


FIGURE B.33 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

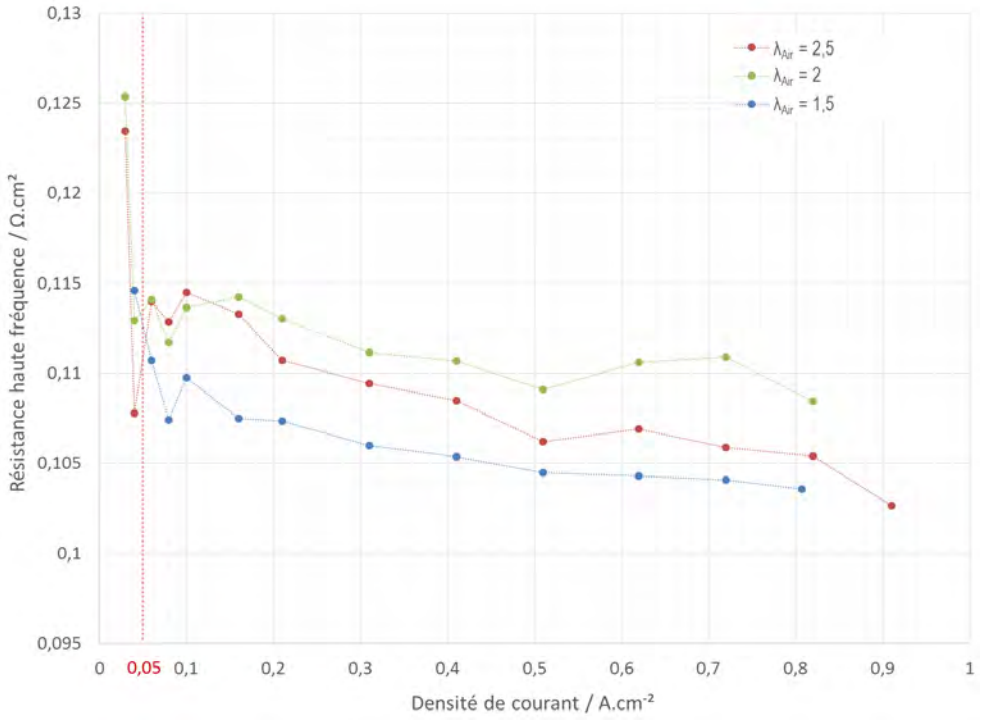


FIGURE B.34 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME DPS^{PBI} et différentes λ_{air} (bleu : 1,5, rouge : 2 et vert : 2,5) à 180 °C. Conditions opératoires : H_2/air - surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

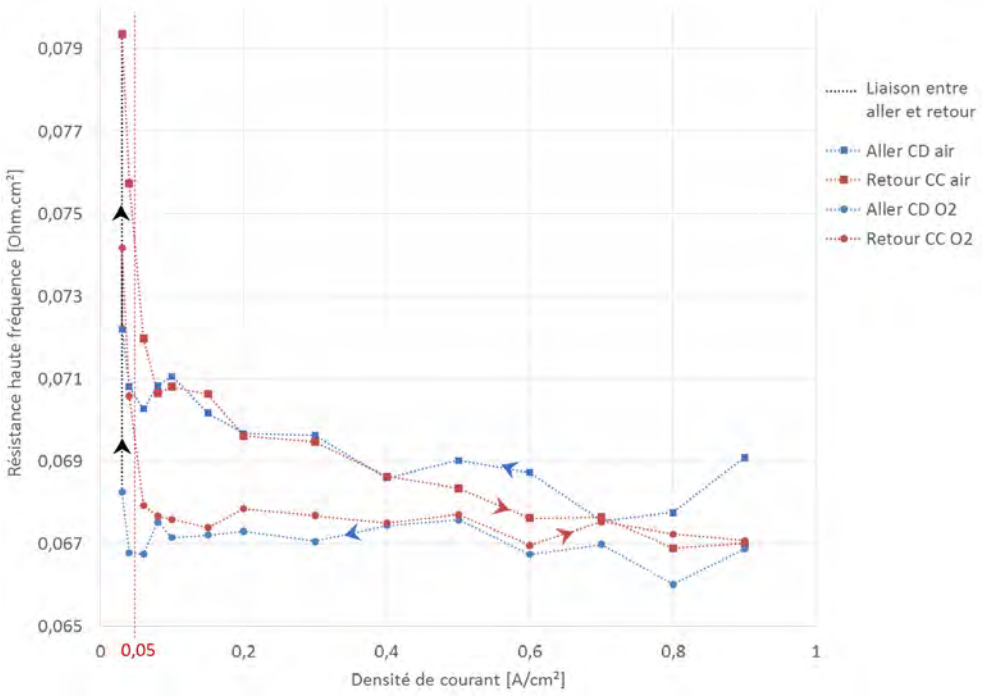


FIGURE B.35 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} avec différents types de comburant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge. Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

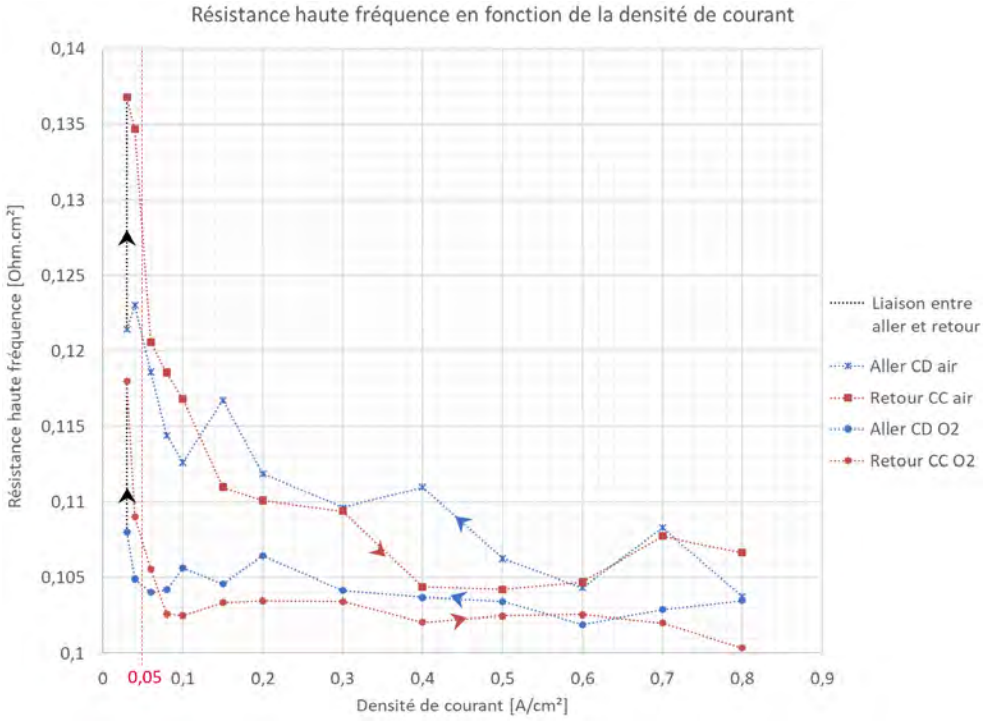


FIGURE B.36 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation, aller et retour, par paliers de courant) pour une AME DPS^{PBI} avec différents types de comburant : • air et ■ O_2. L'aller (courant décroissant : CD) et le retour (courant croissant : CC) de la courbe de polarisation ont été représentés respectivement en bleu et rouge . Conditions opératoires : H_2/(air ou O_2) - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

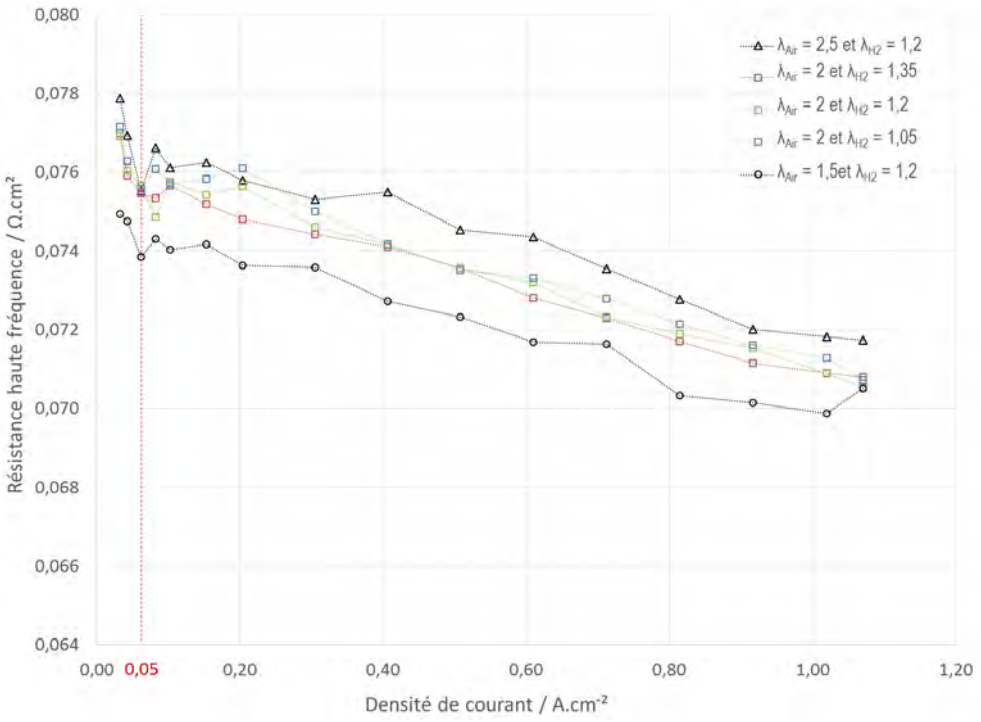


FIGURE B.37 – Résistance haute fréquence estimée par SIE en fonction de la densité de courant (obtenue lors du tracé d'une courbe de polarisation par paliers de courant) pour une AME Advent^{PBI} à différentes λ_{H2} (bleu : 1,05, vert : 1,2 et rouge : 1,35) et λ_{air} ($\circ$: $\lambda_{air} = 1{,}5$, $\square$: $\lambda_{air} = 2$ et $\triangle$: $\lambda_{air} = 2{,}5$) à 140 °C. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométrie d'H_2 : 1.2 - Pressions : P^*_{atm}.
Le trait rouge pointillé vertical, indique la valeur de densité de courant en dessous de laquelle on bascule d'un fonctionnement à surstœchiométries constantes à celui d'un fonctionnement à débit constant.

B.2.4 Compléments à la section 2.3.4 - Observations concernant le rodage

B.2.4.1 Tableau complémentaire à la section 2.3.4 - Observations concernant le rodage

TABLEAU B.3 – Tension de cellule en fin de rodage et après une première caractérisation et tension relative par rapport à la tension initiale[a] en fin de rodage pour différents AME à 0,2 A.cm^{-2}.
a. La tension relative par rapport à la tension initiale est calculée à chaque instant grâce à la tension de la cellule divisée par la moyenne de la tension lors de la première minute après que le courant de rodage soit établi. Ainsi, la tension relative n'est définie qu'après une minute de rodage. Ce choix de moyenner sur 1 minute est arbitraire et il a pour but de « lisser » les disparités entre AME inhérentes aux mises en gaz manuelles lors des démarrages.

AME	Tension relative en fin de rodage [%]	Tension en fin de rodage [V]	Tension après la première caractérisation [V]	Ecart relatif entre la fin du rodage et la caractérisation [%]
Advent PBI n°1	1,022	0,679	0,679	0,01
Advent PBI n°2	1,007	0,667	0,669	0,25
Advent PBI n°3	1,021	0,681	0,679	-0,29
Advent PBI n°4	1,022	0,672	0,674	0,26
Advent PBI n°5	1,011	0,673	0,675	0,29
Advent PBI n°7	1,023	0,674	0,680	0,95
Advent PBI n°8	1,047	0,700	0,682	-2,60
Advent PBI n°9	1,006	0,681	0,680	-0,27
DPS PBI n°1	1,001	0,657	0,658	0,20
Advent TPS n°1	1,052	0,687	0,653	-5,02

B.2.4.2 Suivi d'un rodage par SIE

Comme signalé à la fin de la section 2.3.4, le rodage de l'AME Advent^{PBI} n°2 a été étudié plus en détail par le tracé de SIE toutes les heures de 50 kHz à 1 Hz. La figure B.38 montre quelques spectres d'impédance ainsi obtenus. Nous observsons que les arcs de cercle ont un diamètre globalement plus grand durant les premières heures de rodage [1], jusqu'à 10 h environ. Les phénomènes de diffusion sembleraient être modifiés durant ces premières heures. Ceci pourrait expliquer l'augmentation rapide de la tension en début de rodage observée sur tous les AME. De l'eau en surplus est normalement évaporée de l'AME durant le rodage [Hen10], ce qui pourrait gêner la diffusion des gaz et ainsi expliquer, au moins en partie, l'augmentation de la tension au fur et à mesure que la quantité d'eau évaporée diminue. La stabilisation de l'acide dans l'électrolyte et la CA, ainsi que le rodage de la CD, doivent probablement avoir un rôle majeur dans l'augmentation de la tension au cours du rodage. Nous constatons également une diminution de l'arc très haute fréquence qui est surtout visible les 30 premières heures. Cette variation pourrait expliquer une partie de l'évolution de la tension durant le rodage. Cet arc de cercle étant généralement attribué au transport protonique dans la cathode en PàCMEP-BT [Kul13 ; Mai11 ; Set15], sa diminution pourrait signifier qu'il y a une augmentation du nombre de sites réactifs dans les électrodes ce qui est cohérent avec une évacuation des impuretés et une redistribution des différentes espèces présentes dans la CA (eau, acide phosphorique, acide pyrophosphorique et autres espèces générées par la polymérisation de l'acide phosphorique [2]) [Qi06, p. 1130-1131 ; Sch09, p. 205]. De plus, deux équipes de recherche ont observé une augmentation de la SEA durant le rodage grâce à la voltammétrie cyclique [3] [Hu06a ; Hu06b ; Zha07b], ce qui est également

1. Voir section 2.3.2.1 concernant la SIE plus de détails sur la signification des différents arcs de cercle observés sur les spectres d'impédance.
2. Voir la section 2.3.6 pour plus de détails concernant les espèces naturellement présentes dans l'électrolyte.
3. Voir la section 2.3.6 pour plus de détails concernant la voltammétrie cyclique.

cohérent avec ne augmentation du nombre de sites réactifs.

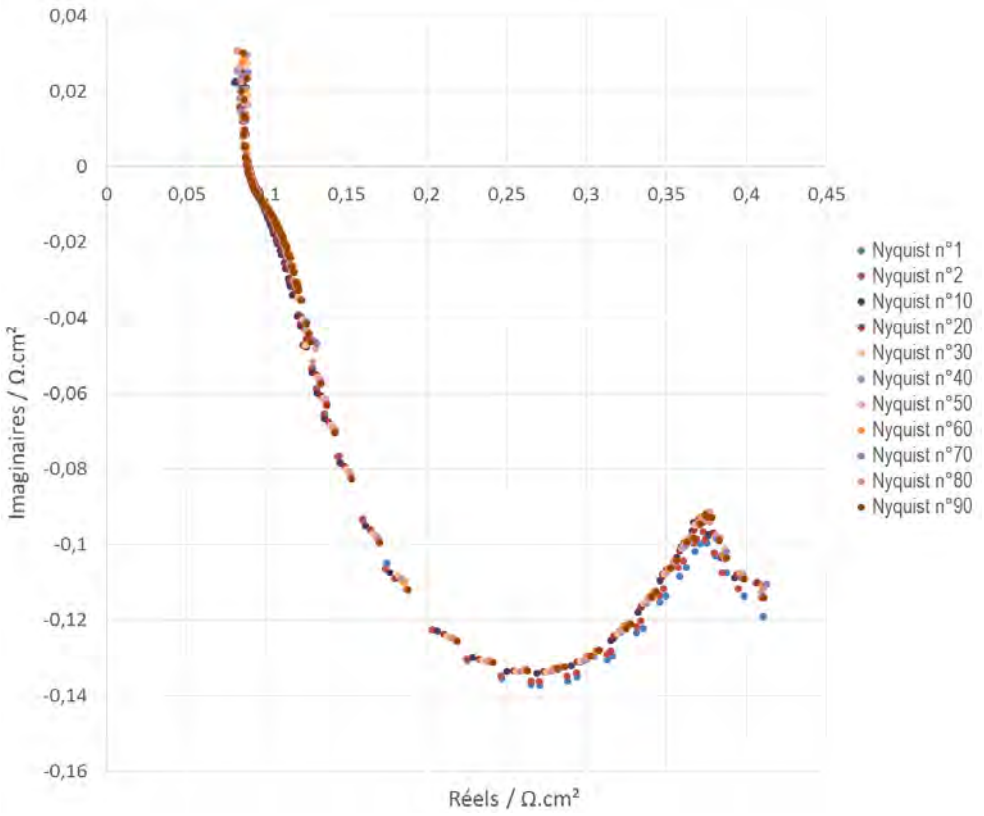


FIGURE B.38 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus toutes les heures durant les 90 premières heures de rodage d'un AME Advent^{PBI} entre 50 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

La R_{HF} extraite de ces SIE est présentée sur la figure B.39. Il est difficile de conclure étant donné la dispersion des mesures. Cependant, il semblerait qu'il y ait une très légère diminution de la résistance qui pourrait s'expliquer par un meilleur contact aux niveau des interfaces (au sein de l'AME, entre plaques d'écoulement et CD, entre plaques d'écoulement et plaques collectrices de courant [4]). Il a déjà été observé au microscope électronique que l'interface électrolyte/électrode s'améliore lors du rodage [Liu06]. Cependant, la diminution de R_{HF} observée ici est de 0,54 mΩ.cm^2, ce qui entraînerait une augmentation de 0,1 mV sur 90 h à 0,2 A.cm^{-2}. Cette augmentation permet d'expliquer environ 2 % de l'augmentation de performance observée lors du rodage : 4,5 mV sur 119 h.

4. Voir section 1.2.2 pour une description des différents éléments composant une PàC.

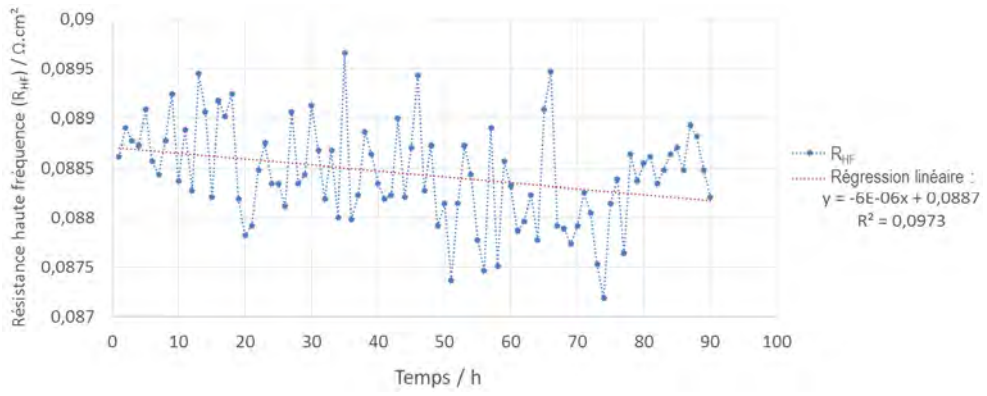


FIGURE B.39 – R_{HF} estimée par SIE toutes les heures durant les 90 premières heures de rodage d'un AME Advent^{PBI} entre 50 kHz et 1 Hz. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

B.2.5 Figures complémentaires à la section 2.3.5 - Observations concernant le balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude

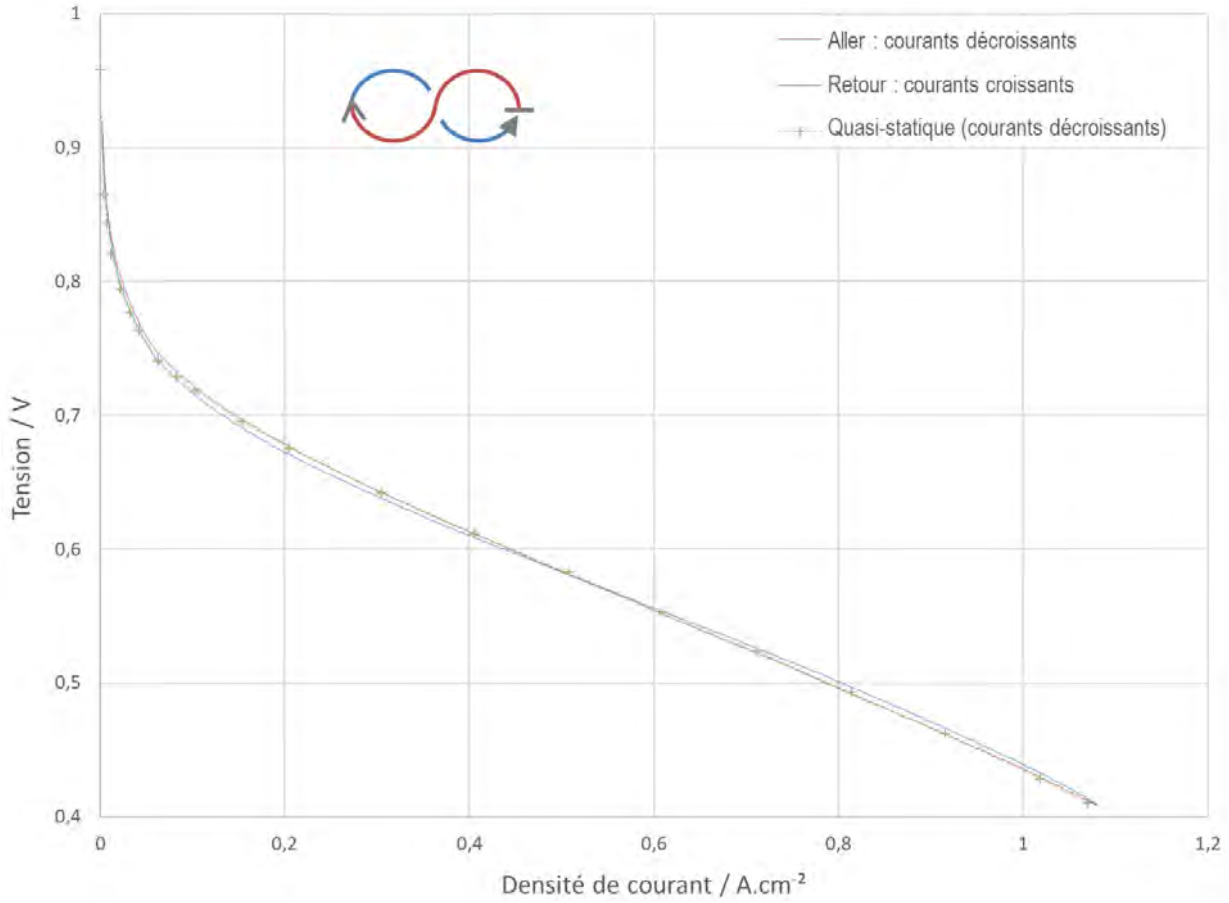


FIGURE B.40 – Balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz et courbe de polarisation obtenue par paliers de courants décroissants (Quasi-statique) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

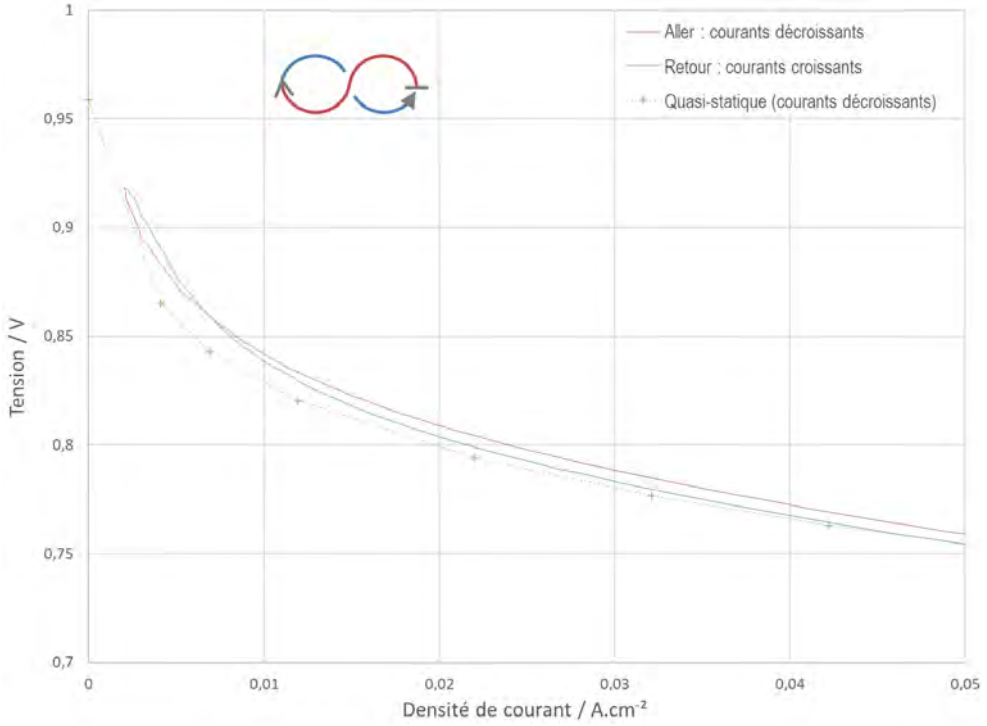


FIGURE B.41 – Grossissement à faibles courants d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz et d'une courbe de polarisation obtenue par paliers de courants décroissants (Quasi-statique : +) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

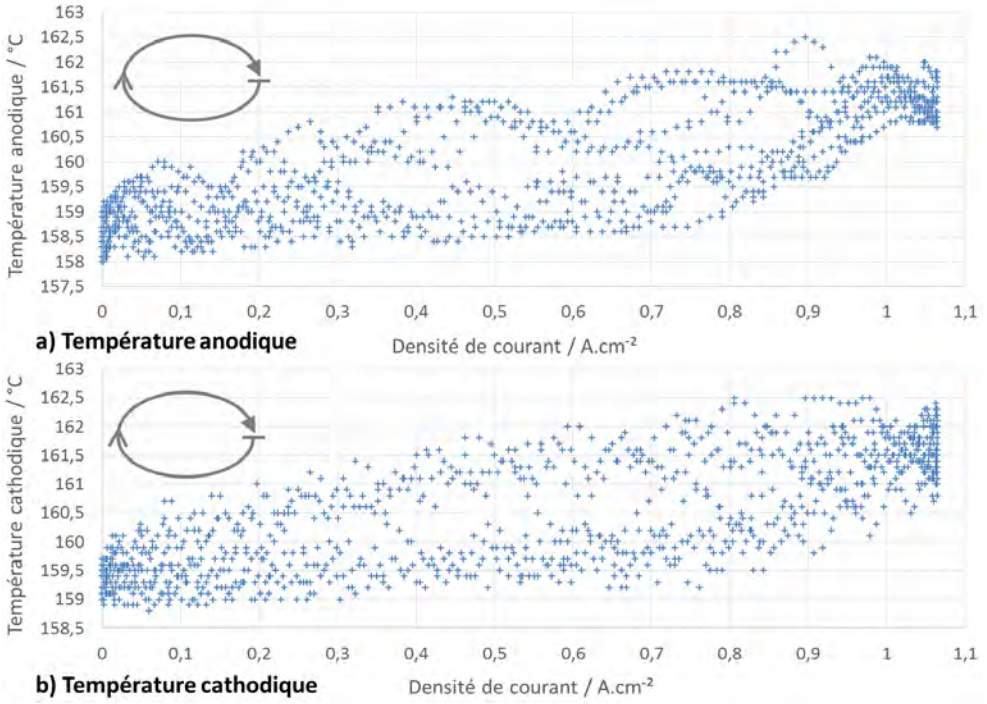


FIGURE B.42 – Température des plaques d'écoulement anodique (**a**) et cathodique (**b**) lors d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

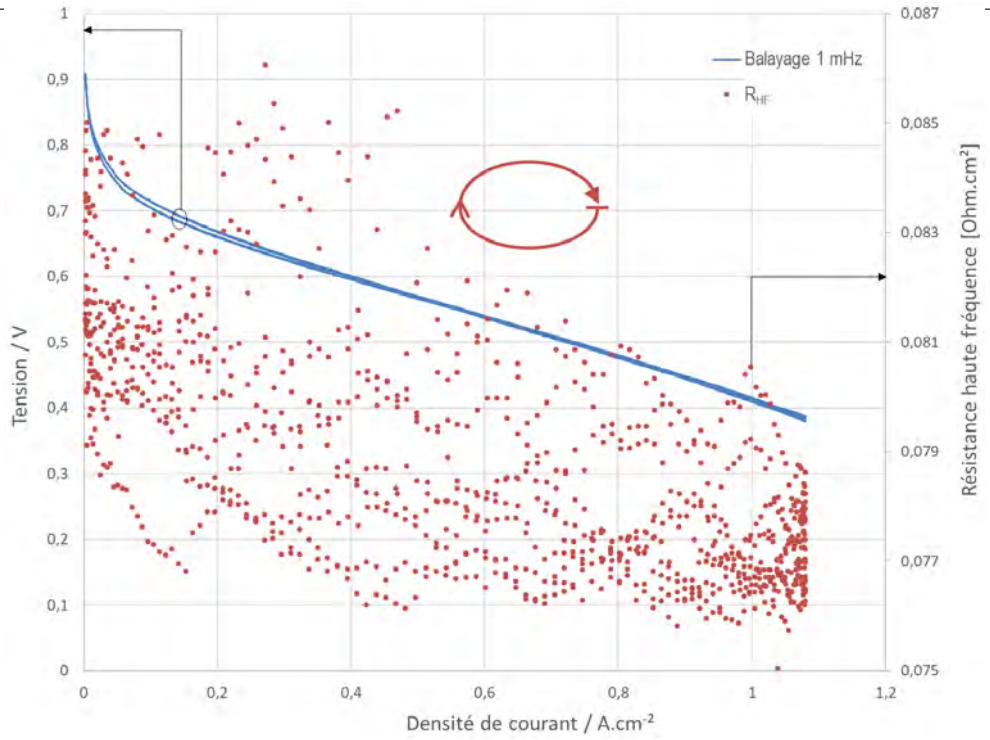


FIGURE B.43 – R_{HF} estimées par SIE lors d'un balayage sinusoïdal en courant de forte amplitude à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

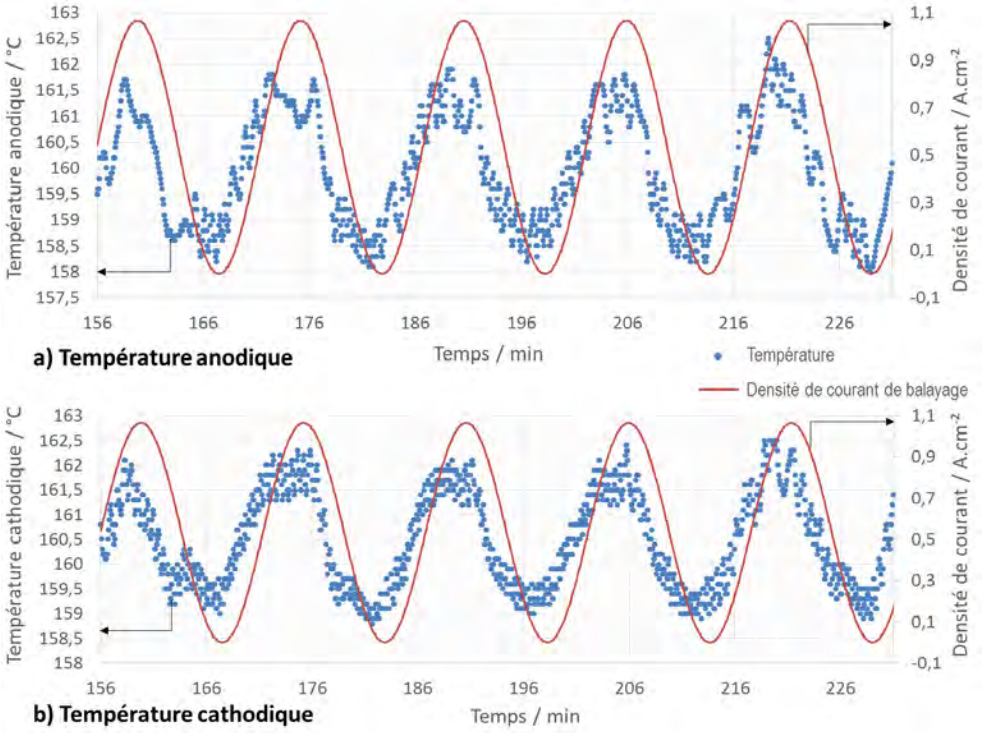


FIGURE B.44 – Température (axe de gauche) des plaques d'écoulement anodique (**a**) et cathodique (**b**) et densité de courant (axe de droite) lors d'un balayage sinusoïdal en courant à 1 mHz) avec un AME Advent^{PBI}. Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

Références bibliographiques du chapitre

[Gén16] T. Génevé. "Méthodes de Diagnostic Des Piles à Combustible". Thèse de doct. Fév. 2016.

[Hen10] C. Hensche. *Celtec-P series membrane electrode assembly technical information brochure*. BASF Fuel Cells GmbH, 2010.

[Hu06a] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu et B. Yi. "500 h Continuous aging life test on PBI/H3PO4 high-temperature PEMFC". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel CellsFuel Cells 31.13 (oct. 2006), p. 1855-1862.

[Hu06b] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, B. Yi et J. Hu. "Performance degradation studies on PBI/H3PO4 high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis". In : *Electrochimica Acta* 52.2 (25 oct. 2006), p. 394-401.

[Kul13] A. A. Kulikovsky et M. Eikerling. "Analytical Solutions for Impedance of the Cathode Catalyst Layer in PEM Fuel Cell : Layer Parameters from Impedance Spectrum without Fitting". In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 691 (fév. 2013), p. 13-17.

[Liu06] G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu et Z.-g. Shao. "Studies of Performance Degradation of a High Temperature PEMFC Based on H3PO4-Doped PBI". In : *Journal of Power Sources* 162.1 (nov. 2006), p. 547-552.

[Mai11] J. Mainka. "Impédance Locale Dans Une Pile à Membrane H2/Air (PEMFC) : Études Théoriques et Expérimentales". Thèse de doct. Nancy 1, juill. 2011.

[Qi06] Z. Qi et S. Buelte. "Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBI–H3PO4 Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1126-1132.

[Ral11] O. Rallières. "Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM". Thèse de doct. 2011.

[Sch09] T. J. Schmidt. "High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights". en. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. Büchi, M. Inaba et T. J. Schmidt. Springer New York, 2009, p. 199-221.

[Set15] B. P. Setzler et T. F. Fuller. "A Physics-Based Impedance Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Exhibiting Low-Frequency Inductive Loops". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (jan. 2015), F519-F530.

[Zha07b] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing et Z.-G. Shao. "The stability of Pt/C catalyst in H3PO4/PBI PEMFC during high temperature life test". In : *Journal of Power Sources* 164.1 (10 jan. 2007), p. 126-133.

Annexe C

Compléments au chapitre 3 - Modélisation quasi-statique multicondition opératoire

Sommaire du chapitre

C.1 Figures et tableaux annexés 311
C.1.1 Complément à la section 3.2 - Modélisation quasi-statique initiale 311
C.1.2 Complément à la section 3.3 - Dépendance aux conditions opératoires : perfectionnement du modèle initial 325
C.1.3 Complément à la section 3.4 - Étude de la prédictibilité du modèle final . 339
C.1.4 Complément à la section 3.5 - Prise en compte de la dégradation engendrée par l'étude de sensibilité 346
C.2 Démonstration de l'obtention du modèle quasi-statique initial 358
C.2.1 Estimation de la tension réversible. 359
C.2.1.1 Enthalpie libre de formation standard. 360
C.2.2 Estimation des pertes d'activation et de diffusion des gaz. 361
C.2.2.1 Anode 362
C.2.2.2 Cathode 363
Références bibliographiques du chapitre 365

Figures

D.1 Premières courbes de polarisation pour chaque AME avec un grossissement entre 0,8 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 368
D.2 Dernières courbes de polarisation pour chaque AME et avant dernière courbe de polarisation (360 h) pour l'AME$_1$ avec un grossissement entre 0,8 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 369
D.3 Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant (à 1 , 0,2 , 0,06 et 0,03 A.cm^{-2}) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant l'AME$_1$ (**a**), l'AME$_{0,4}$ (**b**), l'AME$_{0,2}$ (**c**) et l'AME$_{0,2^*}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 370
D.4 Voltammogrammes obtenus lors de la première et dernière voltammétrie cyclique concernant l'AME$_1$ (**a** : voltammogramme à 360 h également présent en vert), l'AME$_{0,4}$ (**b**), l'AME$_{0,2}$ (**c**) et l'AME$_{0,2^*}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 371

D.5 Voltammogrammes obtenus par voltammétrie cyclique à 0 h (bleu), 360 h (vert) et 624 h (rouge) avec l'AME_1 et l'$AME_{0,6}$ (orange). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 $NL.min^{-1}$ - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 $mV.s^{-1}$ – Pas de mesure : 1 mV. 372
D.6 Première courbe de polarisation de l'EMC (axe de gauche : ∗et noir) et températures associées (axe de droite : bleu) mesurées à l'aide de 4 thermocouples (T1 à T4) positionnés à l'intérieur de certaines plaques d'écoulement des gaz (1 correspond au côté anodique et 4 au côté cathodique). La moyenne des quatre thermocouples est également donnée (T_{moy} : ■) Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}. 379
D.7 Premières (× : 0 h) et dernières (∘ : 866 h) courbes de polarisation et écarts relatifs associés (axe de droite) des cellules C2 (bleu) et C4 (rouge) obtenues par paliers de courant. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}. 379
D.8 Voltammogrammes, avec grossissement des plateaux hauts et bas, de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'$AME_{0,2}$ obtenus aux alentours de 500 h (529 h et 544 h respectivement pour l'EMC et l'$AME_{0,2}$). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 $NL.min^{-1}$ pour l'$AME_{0,2}$ et 0,096/0,371 $NL.min^{-1}$ sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 $mV.s^{-1}$ pour l'EMC et 40 $mV.s^{-1}$ sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 380
D.9 Voltammogrammes de la cellule C2 de l'EMC obtenus tout au long de l'essai d'endurance à 0,2 $A.cm^{-2}$. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,096/0,371 $NL.min^{-1}$ - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 $mV.s^{-1}$ - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV. 381

Tableaux

D.1 Tableau récapitulatif des différentes identifications paramétriques en lien avec les essais d'endurance. « Modèle initial » désigne le modèle de tension de cellule servant de base à l'élaboration d'un modèle PàCMEP-HT dans ces travaux (cf. équation (3.5) page 113). 373
D.2 Indicateurs de précision (D.2a) et paramètres obtenus (D.2b) lors de l'identification n°4.1. 374
D.3 Indicateurs de précision (D.3a) et paramètres obtenus (D.3b) lors de l'identification n°4.2. 374
D.4 Indicateurs de précision (D.4a) et paramètres obtenus (D.4b) lors de l'identification n°4.3. 374
D.5 Indicateurs de précision (D.5a) et paramètres obtenus (D.5b) lors de l'identification n°4.4. 375
D.6 Indicateurs de précision (D.6a) et paramètres obtenus (D.6b) lors de l'identification n°4.5. 375
D.7 Indicateurs de précision (D.7a) et paramètres obtenus (D.7b) lors de l'identification n°4.6. 375
D.8 Indicateurs de précision (D.8a) et paramètres obtenus (D.8b) lors de l'identification n°4.7. 376
D.9 Indicateurs de précision (D.9a) et paramètres obtenus (D.9b) lors de l'identification n°4.8. 376
D.10 Indicateurs de précision (D.10a) et paramètres obtenus (D.10b) lors de l'identification n°4.9. 376
D.11 Indicateurs de précision (D.11a) et paramètres obtenus (D.11b) lors de l'identification n°4.10. 377
D.12 Indicateurs de précision (D.12a) et paramètres obtenus (D.12b) lors de l'identification n°4.11. 377
D.13 Indicateurs de précision (D.13a) et paramètres obtenus (D.13b) lors de l'identification n°4.12. 377
D.14 Indicateurs de précision (D.14a) et paramètres obtenus (D.14b) lors de l'identification n°4.13. 378

D.15 Indicateurs de précision (D.15a) et paramètres obtenus (D.15b) lors de l'identification n°4.14. 378

C.1 Figures et tableaux annexés

C.1.1 Complément à la section 3.2 - Modélisation quasi-statique initiale

TABLEAU C.1 – Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques.

Grandeur	Symbole	Valeur
n	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée	2 [adimensionnel]
F	Constante de Faraday	$96\,485\,\mathrm{C.mol^{-1}}$
R	Constante universelle des gaz parfaits	$8{,}314\,\mathrm{J.mol^{-1}.K^{-1}}$
$p_{\mathrm{H_2}}$	Pression partielle d'hydrogène	1,021 bar
$p_{\mathrm{O_2}}$	Pression partielle d'oxygène	0,214 bar

TABLEAU C.2 – Tableau récapitulatif des valeurs de la tension réversible (E_{rev}) calculé pour chaque Point de l'étude de sensibilité avec mise en évidence, par des couleurs, des variations selon la température (voir annexe C.2.1.1 pour plus de détails concernant le calcul de E_{rev} grâce aux capacités calorifiques en fonction de la température).

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	E_{rev} [V]
1	180	1,35	2,5	1,132
2		1,2	2,5	1,132
3		1,05	2,5	1,132
4		1,35	2	1,132
5		1,2	2	1,132
6		1,05	2	1,132
7		1,35	1,5	1,132
8		1,2	1,5	1,132
9		1,05	1,5	1,132
10	160	1,35	2,5	1,138
11		1,2	2,5	1,138
12		1,05	2,5	1,138
13		1,35	2	1,138
14		1,2	2	1,138
15		1,05	2	1,138
16		1,35	1,5	1,138
17		1,2	1,5	1,138
18		1,05	1,5	1,138
19	140	1,35	2,5	1,144
20		1,2	2,5	1,144
21		1,05	2,5	1,144
22		1,35	2	1,144
23		1,2	2	1,144
24		1,05	2	1,144
25		1,35	1,5	1,144
26		1,2	1,5	1,144
27		1,05	1,5	1,144

TABLEAU C.3 – Tableau récapitulatif des différentes identifications paramétriques effectuées durant ces travaux avec leur désignation. « Modèle initial » désigne le modèle de tension de cellule servant de base à l'élaboration d'un modèle PàCMEP-HT dans ces travaux (cf. équation (3.5) page 113) et « final » désigne le modèle dépendant des conditions opératoires et développé (à partir du modèle initial) durant le chapitre 3 (cf. équation (3.27) page 139).

Désignation	Commentaire
Id n°3.1 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}$	Modèle initial (cf. équation (3.5) page 113) avec 27 j_0 et 27 j_{lim} (56 paramètres)
Id n°3.2 – $Mod^{init}_{6j_0,27j_{lim}}$	Modèle initial (cf. équation (3.5) page 113) avec 6 j_0 et 27 j_{lim} (35 paramètres)
Id n°3.3 – $Mod^{init}_{27j_0,9j_{lim}}$	Modèle initial (cf. équation (3.5) page 113) avec 27 j_0 et 9 j_{lim} (38 paramètres)
Id n°3.4 – $Mod^{init}_{6j_0,9j_{lim}}$	Modèle initial (cf. équation (3.5) page 113) avec 6 j_0 et 9 j_{lim} (17 paramètres)
Id n°3.5 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial (cf. équation (3.5) page 113) avec 27 j_0 et 27 j_{lim} et $\alpha = 0,5$ (16 paramètres)
Id n°3.6 – Mod^{j_0}	Modèle de $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ seul (cf. équation (3.8) page 125) (4 paramètres)
Id n°3.7 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}$	Modèle initial avec $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (cf. équation (3.9) page 127) (33 paramètres)
Id n°3.8 – $Mod^{j_0}_{27j_{lim}}\big\vert^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$	Modèle initial avec $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (cf. équation (3.10) page 128) et $\gamma = 0,5$ et $\lambda_{air,ref} = 2$ (31 paramètres)
Id n°3.9 – $Mod^{j_{lim}}$	Modèle de $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ seul (cf. équation (3.23) page 134) (3 paramètres)
Id n°3.10 – $Mod^{j_{lim}}_{27j_0}$	Modèle initial avec $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (cf. équation (3.24) page 136) (32 paramètres)
Id n°3.11 – $Mod^{j_{lim}^{\lambda_{air}^{pow}}}_{27j_0}$	Modèle initial avec $j_{lim}^{\lambda_{air}^{pow}} = f(T, \lambda_{air})$ (cf. équation (3.25) page 137) (33 paramètres)
Id n°3.12 – $Mod^{j_{lim}^{PEx}}_{27j_0}$	Modèle initial avec $j_{lim}^{PEx} = f(T, \lambda_{air})$ (cf. équation (3.26) page 137) (33 paramètres)
Id n°3.13 – Mod^{fin}	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) (9 paramètres)
Id n°3.14 – $Mod^{fin}\big\vert^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec $\gamma = 0,5$ et $\lambda_{air,ref} = 2$ (7 paramètres)
Id n°3.15 – $Mod^{fin}\big\vert^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec $\gamma = 0,5$, $\lambda_{air,ref} = 2$ et $\varphi = 2$ (6 paramètres)
Id n°3.16 – $Mod^{fin}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec $\alpha = 0,5$ (8 paramètres)
Id n°3.17 – $Mod^{fin}_{R^T_{HF}}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec un seul jeu de R_{HF} par température (R^T_{HF}) (9 paramètres)
Id n°3.18 – $Mod^{fin}_{R^{160}_{HF}}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec un seul jeu de R_{HF} pour toutes les courbes de polarisation correspondant à 160 °C et $\lambda = 1,2/2$ (R^{160}_{HF}) (9 paramètres)
Id n°3.19 – Mod^{fin}_{BB}	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) paramétré à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire de Box-Behnken (BB), cf. section 3.4.3.1 (9 paramètres)

Id n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) paramétré à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire en carré latin (CL), cf. section 3.4.3.1 (9 paramètres)
Id n°3.21 – $Mod_{\lambda_{\overline{H_2}}}^{fin}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) paramétré à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire privé du facteur λ_{H2}, cf. section 3.4.3.1 (9 paramètres)
Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big\vert_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec $\gamma = 0{,}5$ et $\lambda_{air,ref} = 2$, paramétré à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire en carré latin (CL), cf. section 3.4.3.1 (7 paramètres)
Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big\vert_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec $\gamma = 0{,}5$, $\lambda_{air,ref} = 2$ et $\varphi = 2$, paramétré à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire en carré latin (CL), cf. section 3.4.3.1 (6 paramètres)
Id n°3.24 – $Mod_{27j_0,27j_{lim},U_{cell}^{corr}}^{init}$	Modèle initial (cf. équation (3.5) page 113) avec 27 j_0 et 27 j_{lim} paramétré avec prise en compte de la dégradation de l'AME, cf. section 3.5 (56 paramètres)
Id n°3.25 – $Mod_{U_{cell}^{corr}}^{fin}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) paramétré avec prise en compte de la dégradation de l'AME, cf. section 3.5 (9 paramètres)
Id n°3.26 – $Mod_{CL,U_{cell}^{corr}}^{fin}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) paramétré avec prise en compte de la dégradation de l'AME (cf. section 3.5) et à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire en carré latin (CL), cf. section 3.4.3.1 (9 paramètres)
Id n°3.27 – $Mod_{CL,U_{cell}^{corr}}^{fin}\Big\vert_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec $\gamma = 0{,}5$ et $\lambda_{air,ref} = 2$, paramétré avec prise en compte de la dégradation de l'AME (cf. section 3.5) et à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire en carré latin (CL), cf. section 3.4.3.1 (7 paramètres)
Id n°3.28 – $Mod_{CL,U_{cell}^{corr}}^{fin}\Big\vert_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$	Modèle final (cf. équation (3.27) page 139) avec $\gamma = 0{,}5$, $\lambda_{air,ref} = 2$ et $\varphi = 2$, paramétré avec prise en compte de la dégradation de l'AME (cf. section 3.5) et à l'aide de données correspondantes à un plan factoriel fractionnaire en carré latin (CL), cf. section 3.4.3.1 (6 paramètres)

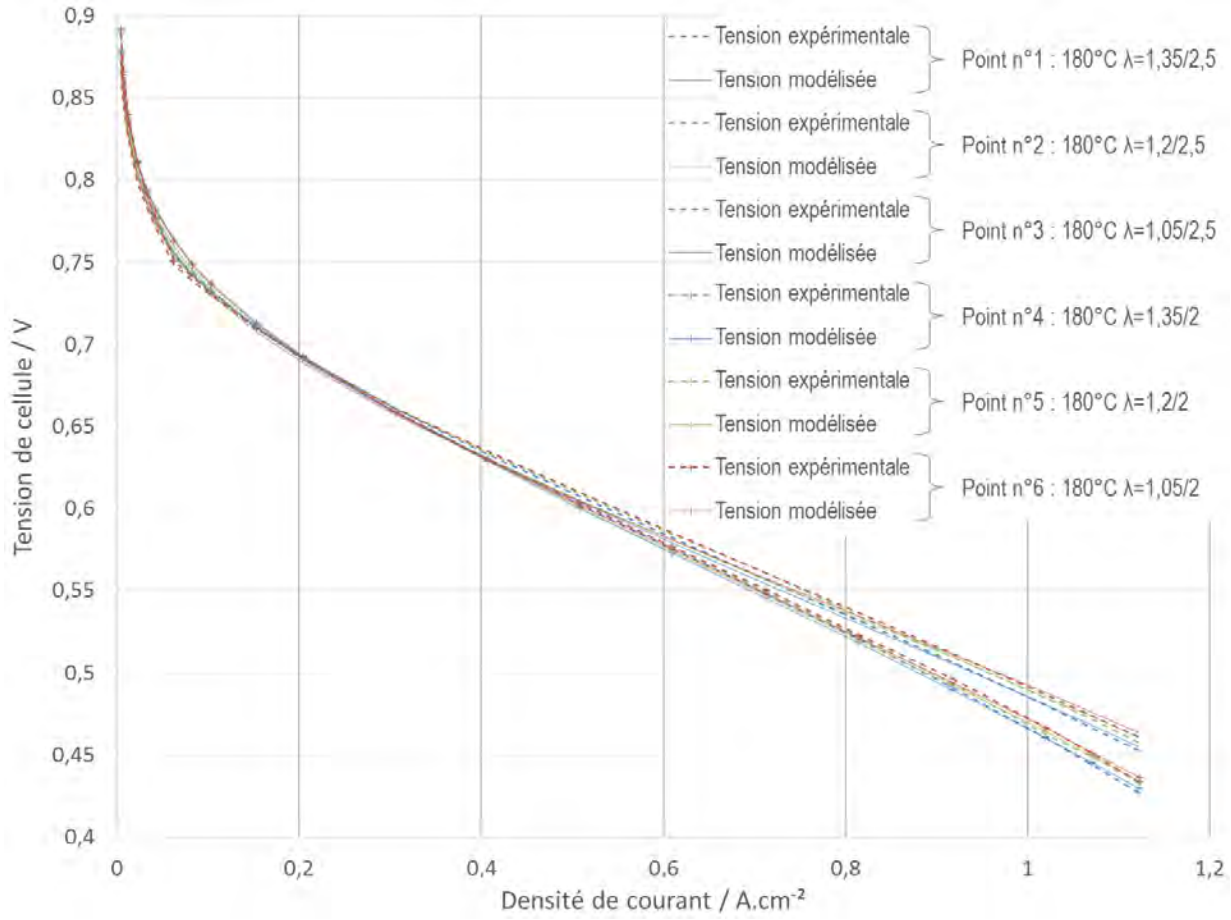


FIGURE C.1 – Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

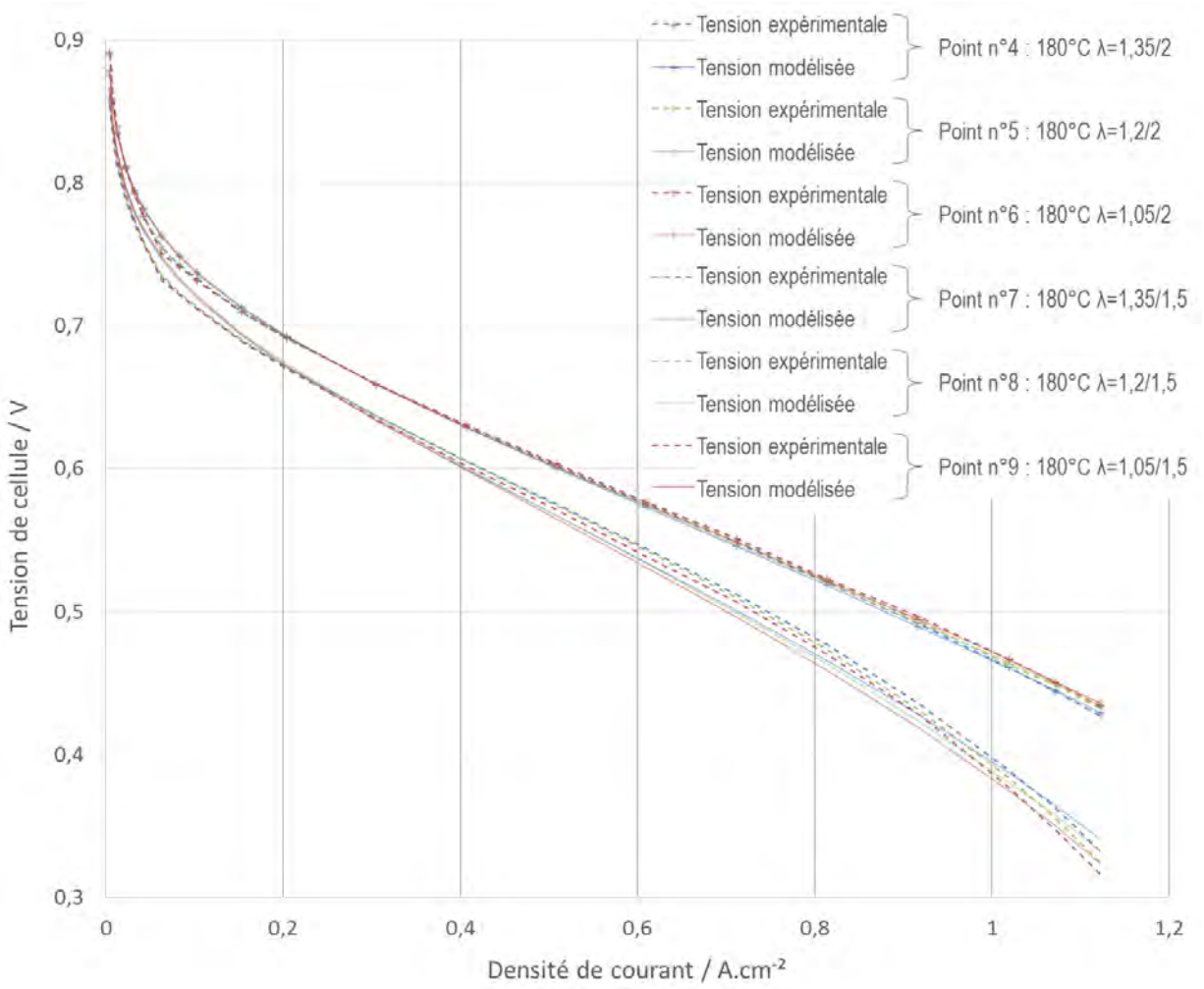


FIGURE C.2 – Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

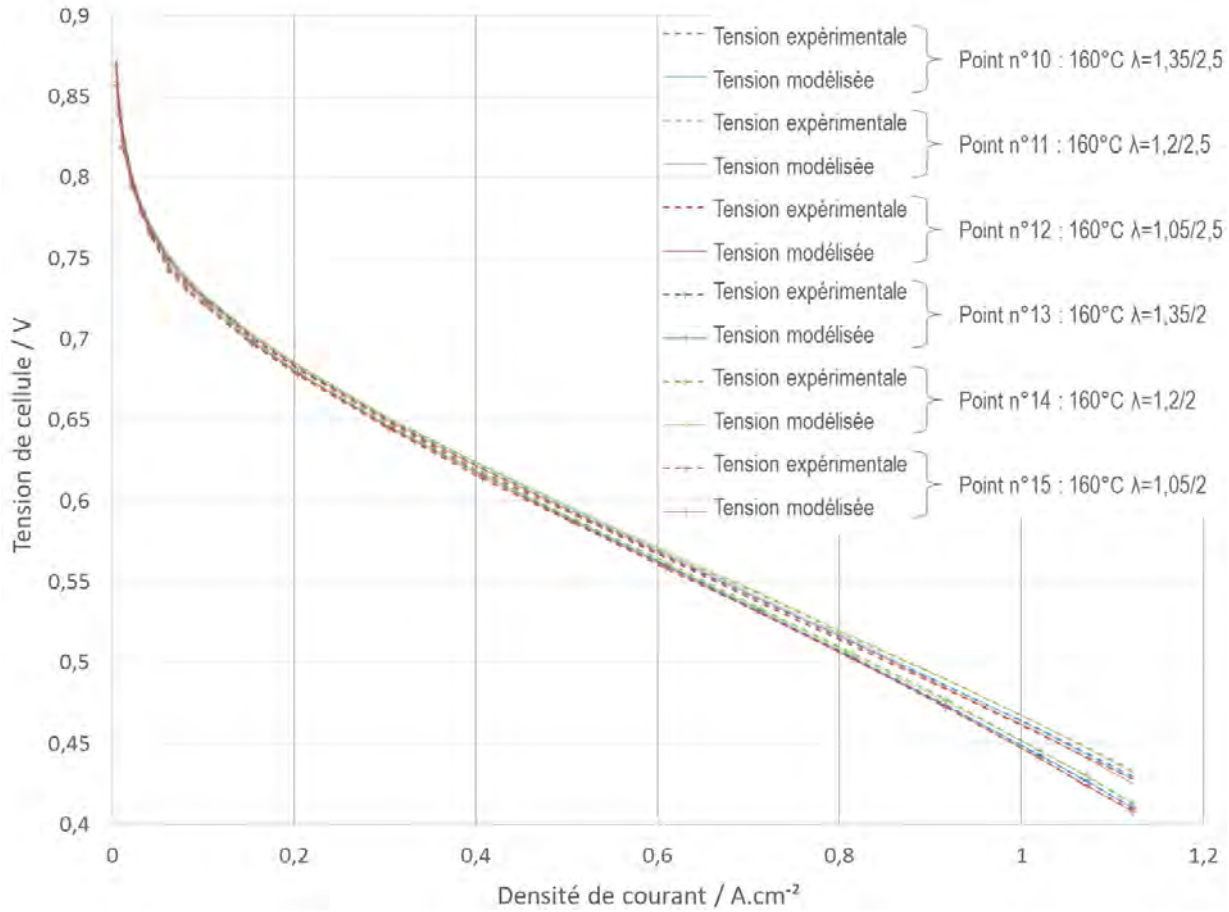


FIGURE C.3 – Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

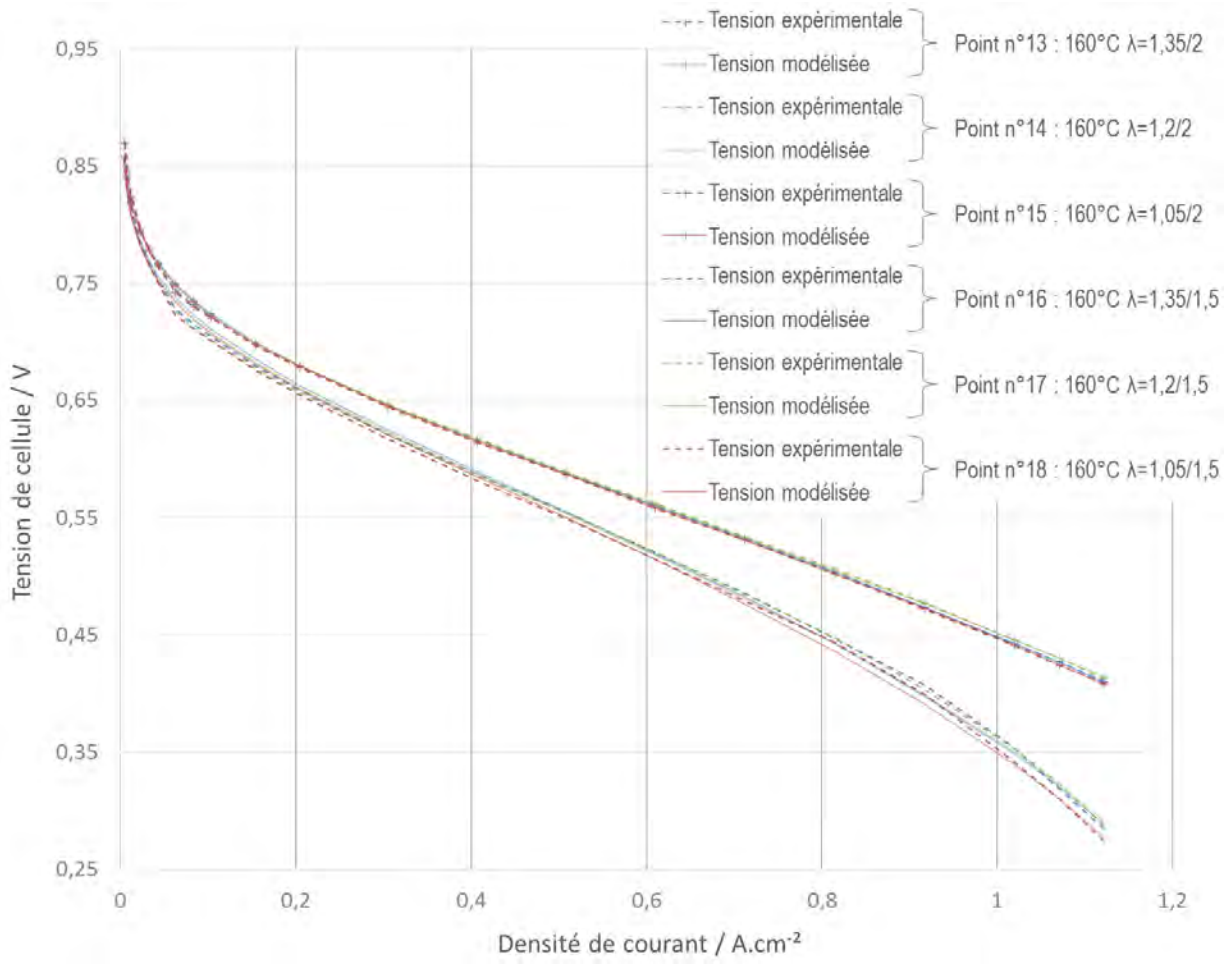


FIGURE C.4 – Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

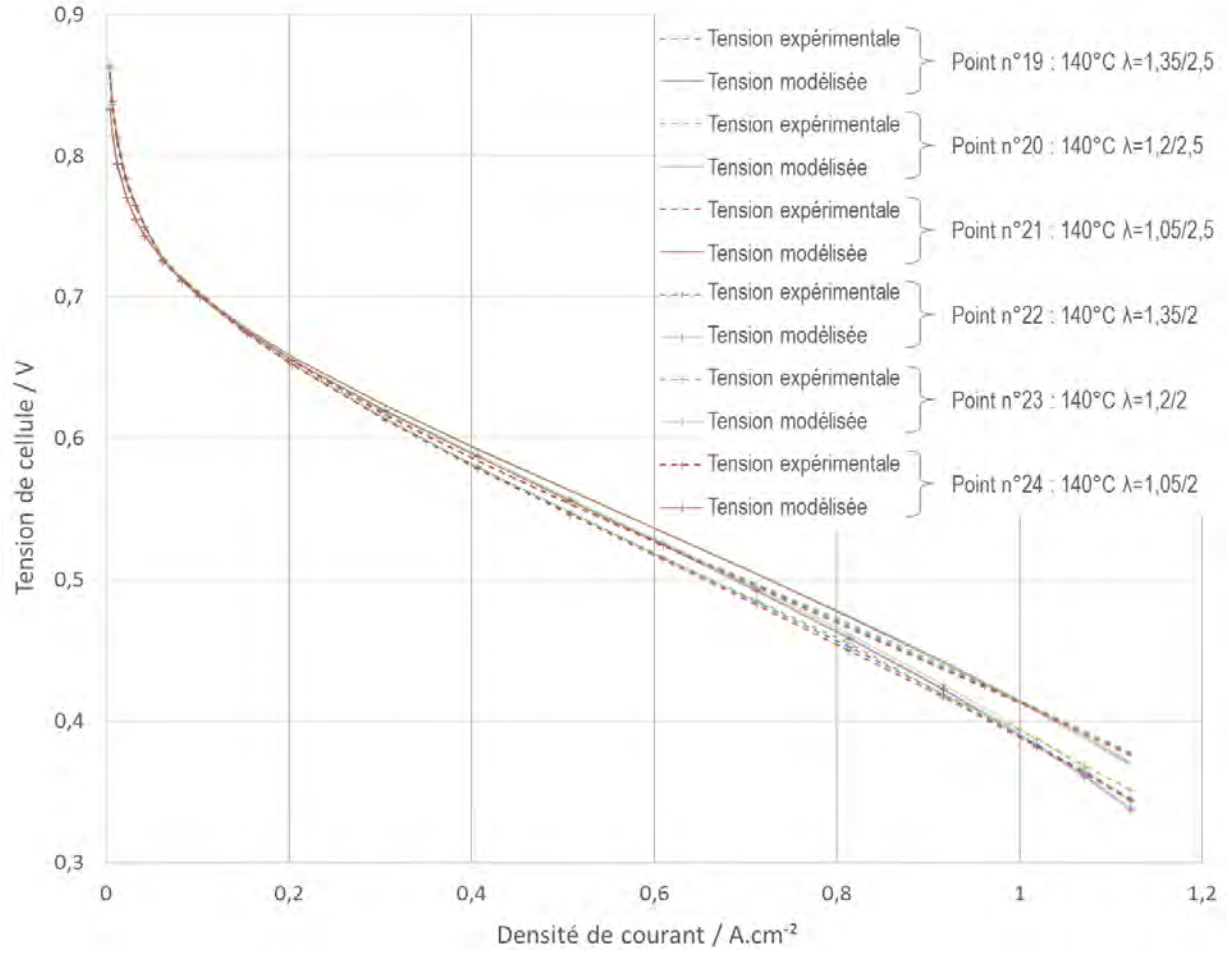


FIGURE C.5 – Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

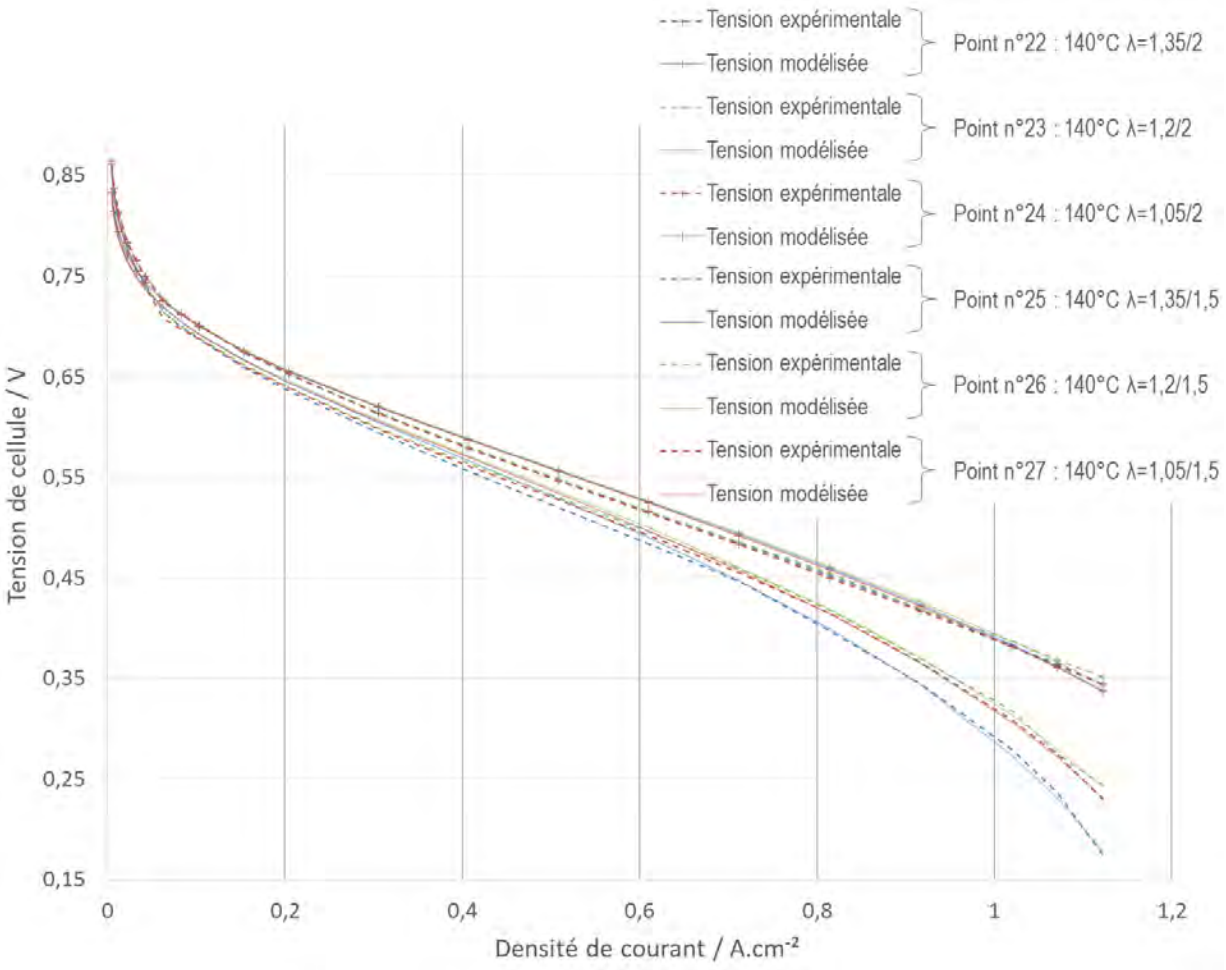


FIGURE C.6 – Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle initial avec 56 paramètres (n°3.1). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

TABLEAU C.4 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 6 j_0 (Id n°3.2 – $Mod^{init}_{6j_0,27j_{lim}}$) soit 35 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 par des couleurs.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	j_0	β	j_{lim}
1	180	1,35	2,5	0,45	1,40E-05	0,11	2,33
2		1,2	2,5	0,45	1,40E-05	0,11	2,41
3		1,05	2,5	0,45	1,40E-05	0,11	2,42
4		1,35	2	0,45	1,40E-05	0,11	2,04
5		1,2	2	0,45	1,40E-05	0,11	2,08
6		1,05	2	0,45	1,40E-05	0,11	2,10
7		1,35	1,5	0,45	1,09E-05	0,11	1,56
8		1,2	1,5	0,45	1,09E-05	0,11	1,54
9		1,05	1,5	0,45	1,09E-05	0,11	1,51
10	160	1,35	2,5	0,45	6,48E-06	0,11	2,02
11		1,2	2,5	0,45	6,48E-06	0,11	2,06
12		1,05	2,5	0,45	6,48E-06	0,11	1,99
13		1,35	2	0,45	6,48E-06	0,11	1,85
14		1,2	2	0,45	6,48E-06	0,11	1,87
15		1,05	2	0,45	6,48E-06	0,11	1,83
16		1,35	1,5	0,45	4,70E-06	0,11	1,41
17		1,2	1,5	0,45	4,70E-06	0,11	1,41
18		1,05	1,5	0,45	4,70E-06	0,11	1,38
19	140	1,35	2,5	0,45	1,99E-06	0,11	1,69
20		1,2	2,5	0,45	1,99E-06	0,11	1,70
21		1,05	2,5	0,45	1,99E-06	0,11	1,69
22		1,35	2	0,45	1,99E-06	0,11	1,55
23		1,2	2	0,45	1,99E-06	0,11	1,56
24		1,05	2	0,45	1,99E-06	0,11	1,54
25		1,35	1,5	0,45	1,62E-06	0,11	1,25
26		1,2	1,5	0,45	1,62E-06	0,11	1,33
27		1,05	1,5	0,45	1,62E-06	0,11	1,31
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^{-3}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU C.5 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 9 j_{lim} (Id n°3.3 – $Mod^{init}_{27j_0,9j_{lim}}$) soit 38 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_{lim} par des couleurs.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	j_0	β	j_{lim}
1	180	1,35	2,5	0,45	1,32E-05	0,12	2,41
2		1,2	2,5	0,45	1,39E-05	0,12	2,41
3		1,05	2,5	0,45	1,36E-05	0,12	2,41
4		1,35	2	0,45	1,51E-05	0,12	2,01
5		1,2	2	0,45	1,55E-05	0,12	2,01
6		1,05	2	0,45	1,58E-05	0,12	2,01
7		1,35	1,5	0,45	1,20E-05	0,12	1,51
8		1,2	1,5	0,45	1,14E-05	0,12	1,51
9		1,05	1,5	0,45	1,04E-05	0,12	1,51
10	160	1,35	2,5	0,45	6,96E-06	0,12	1,98
11		1,2	2,5	0,45	7,28E-06	0,12	1,98
12		1,05	2,5	0,45	6,66E-06	0,12	1,98
13		1,35	2	0,45	6,55E-06	0,12	1,84
14		1,2	2	0,45	6,74E-06	0,12	1,84
15		1,05	2	0,45	6,35E-06	0,12	1,84
16		1,35	1,5	0,45	5,17E-06	0,12	1,39
17		1,2	1,5	0,45	5,07E-06	0,12	1,39
18		1,05	1,5	0,45	4,34E-06	0,12	1,39
19	140	1,35	2,5	0,45	2,09E-06	0,12	1,67
20		1,2	2,5	0,45	2,13E-06	0,12	1,67
21		1,05	2,5	0,45	2,05E-06	0,12	1,67
22		1,35	2	0,45	2,03E-06	0,12	1,53
23		1,2	2	0,45	2,14E-06	0,12	1,53
24		1,05	2	0,45	1,99E-06	0,12	1,53
25		1,35	1,5	0,45	1,05E-06	0,12	1,28
26		1,2	1,5	0,45	2,30E-06	0,12	1,28
27		1,05	1,5	0,45	2,04E-06	0,12	1,28
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^{-14}	1.10^{-6}	1,13
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^{-3}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU C.6 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec 6 j_0 et 9 j_{lim} (Id n°3.4 – $Mod^{init}_{6j_0,9j_{lim}}$) soit 17 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 et j_{lim} par des couleurs.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	j_0	β	j_{lim}
1	180	1,35	2,5	0,45	1,46E-05	0,12	2,34
2		1,2	2,5	0,45	1,46E-05	0,12	2,34
3		1,05	2,5	0,45	1,46E-05	0,12	2,34
4		1,35	2	0,45	1,46E-05	0,12	2,03
5		1,2	2	0,45	1,46E-05	0,12	2,03
6		1,05	2	0,45	1,46E-05	0,12	2,03
7		1,35	1,5	0,45	1,13E-05	0,12	1,51
8		1,2	1,5	0,45	1,13E-05	0,12	1,51
9		1,05	1,5	0,45	1,13E-05	0,12	1,51
10	160	1,35	2,5	0,45	6,78E-06	0,12	1,99
11		1,2	2,5	0,45	6,78E-06	0,12	1,99
12		1,05	2,5	0,45	6,78E-06	0,12	1,99
13		1,35	2	0,45	6,78E-06	0,12	1,82
14		1,2	2	0,45	6,78E-06	0,12	1,82
15		1,05	2	0,45	6,78E-06	0,12	1,82
16		1,35	1,5	0,45	4,86E-06	0,12	1,38
17		1,2	1,5	0,45	4,86E-06	0,12	1,38
18		1,05	1,5	0,45	4,86E-06	0,12	1,38
19	140	1,35	2,5	0,45	2,08E-06	0,12	1,67
20		1,2	2,5	0,45	2,08E-06	0,12	1,67
21		1,05	2,5	0,45	2,08E-06	0,12	1,67
22		1,35	2	0,45	2,08E-06	0,12	1,53
23		1,2	2	0,45	2,08E-06	0,12	1,53
24		1,05	2	0,45	2,08E-06	0,12	1,53
25		1,35	1,5	0,45	1,71E-06	0,12	1,27
26		1,2	1,5	0,45	1,71E-06	0,12	1,27
27		1,05	1,5	0,45	1,71E-06	0,12	1,27
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^{-3}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU C.7 – Indicateurs de précision pour l'identification paramétrique du modèle initial avec α fixé à 0,5 (Id n°3.5 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}\Big|_{\alpha=0,5}$) soit 55 paramètres.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,78 %	0,75 %	0,58 %	1,01 %	3,58 %	99,79 %

TABLEAU C.8 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification paramétrique du modèle initial avec α fixé à 0,5 (Id n°3.5 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim}}\Big|_{\alpha=0,5}$) soit 55 paramètres. Mise en évidence des regroupements de j_0 et j_{lim} par des couleurs.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	j_0	β	j_{lim}
1	180	1,35	2,5	5,73E-06	0,10	2,43
2		1,2	2,5	5,66E-06	0,10	2,52
3		1,05	2,5	5,26E-06	0,10	2,60
4		1,35	2	6,55E-06	0,10	2,09
5		1,2	2	6,32E-06	0,10	2,14
6		1,05	2	6,34E-06	0,10	2,16
7		1,35	1,5	4,37E-06	0,10	1,66
8		1,2	1,5	4,67E-06	0,10	1,62
9		1,05	1,5	4,60E-06	0,10	1,59
10	160	1,35	2,5	2,68E-06	0,10	2,08
11		1,2	2,5	2,67E-06	0,10	2,13
12		1,05	2,5	2,57E-06	0,10	2,08
13		1,35	2	2,52E-06	0,10	1,94
14		1,2	2	2,47E-06	0,10	1,98
15		1,05	2	2,42E-06	0,10	1,95
16		1,35	1,5	1,96E-06	0,10	1,47
17		1,2	1,5	1,80E-06	0,10	1,49
18		1,05	1,5	1,76E-06	0,10	1,46
19	140	1,35	2,5	7,02E-07	0,10	1,78
20		1,2	2,5	7,10E-07	0,10	1,79
21		1,05	2,5	6,98E-07	0,10	1,77
22		1,35	2	6,97E-07	0,10	1,63
23		1,2	2	7,01E-07	0,10	1,65
24		1,05	2	6,93E-07	0,10	1,63
25		1,35	1,5	6,16E-07	0,10	1,30
26		1,2	1,5	5,97E-07	0,10	1,39
27		1,05	1,5	5,88E-07	0,10	1,37
Borne minimale pour l'identification				1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification				1.10^{-3}	5.10^{-1}	22,12

C.1.2 Complément à la section 3.3 - Dépendance aux conditions opératoires : perfectionnement du modèle initial

TABLEAU C.9 – Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques à l'aide des modèles prenant en compte la relation de $j_0 = f(T, \lambda_{air})$ (3.8) et $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (3.23).

Grandeur	Symbole	Valeur
S_{cell}	Surface géométrique de la cellule	45,2 cm^2
T_{ref}	Température de référence de la PàC (égale à la température intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : 160 °C)	433,15 K
P_{ref}	Pression de référence (égale à P_{atm})	1,021 bar

TABLEAU C.10 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.7 – $Mod_{27j_{lim}}^{j_0}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
1	180	1,35	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,48E-05	0,11	2,29
2		1,2	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,48E-05	0,11	2,36
3		1,05	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,48E-05	0,11	2,38
4		1,35	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,32E-05	0,11	2,09
5		1,2	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,32E-05	0,11	2,13
6		1,05	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,32E-05	0,11	2,15
7		1,35	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,14E-05	0,11	1,56
8		1,2	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,14E-05	0,11	1,54
9		1,05	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,14E-05	0,11	1,51
10	160	1,35	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	5,88E-06	0,11	2,08
11		1,2	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	5,88E-06	0,11	2,13
12		1,05	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	5,88E-06	0,11	2,05
13		1,35	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	5,25E-06	0,11	1,95
14		1,2	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	5,25E-06	0,11	1,98
15		1,05	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	5,25E-06	0,11	1,94
16		1,35	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	4,53E-06	0,11	1,42
17		1,2	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	4,53E-06	0,11	1,42
18		1,05	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	4,53E-06	0,11	1,40
19	140	1,35	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	2,13E-06	0,11	1,68
20		1,2	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	2,13E-06	0,11	1,69
21		1,05	2,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	2,13E-06	0,11	1,68
22		1,35	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,91E-06	0,11	1,56
23		1,2	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,91E-06	0,11	1,58
24		1,05	2	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,91E-06	0,11	1,56
25		1,35	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,65E-06	0,11	1,26
26		1,2	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,65E-06	0,11	1,33
27		1,05	1,5	0,45	0,51	7,54E+04	1,01E-03	7,18	1,65E-06	0,11	1,32
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^2	1.10^{14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^6	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU C.11 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.8 – $Mod_{27j_{lim}}^{j_0}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
1	180	1,35	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,48E-05	0,11	2,29
2		1,2	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,48E-05	0,11	2,37
3		1,05	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,48E-05	0,11	2,38
4		1,35	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,32E-05	0,11	2,09
5		1,2	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,32E-05	0,11	2,13
6		1,05	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,32E-05	0,11	2,15
7		1,35	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,15E-05	0,11	1,56
8		1,2	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,15E-05	0,11	1,54
9		1,05	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,15E-05	0,11	1,51
10	160	1,35	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	5,87E-06	0,11	2,09
11		1,2	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	5,87E-06	0,11	2,14
12		1,05	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	5,87E-06	0,11	2,06
13		1,35	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	5,25E-06	0,11	1,95
14		1,2	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	5,25E-06	0,11	1,98
15		1,05	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	5,25E-06	0,11	1,94
16		1,35	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	4,55E-06	0,11	1,42
17		1,2	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	4,55E-06	0,11	1,43
18		1,05	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	4,55E-06	0,11	1,40
19	140	1,35	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	2,13E-06	0,11	1,68
20		1,2	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	2,13E-06	0,11	1,69
21		1,05	2,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	2,13E-06	0,11	1,68
22		1,35	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,91E-06	0,11	1,57
23		1,2	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,91E-06	0,11	1,58
24		1,05	2	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,91E-06	0,11	1,56
25		1,35	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,65E-06	0,11	1,26
26		1,2	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,65E-06	0,11	1,33
27		1,05	1,5	0,45	7,54E+04	5,18E-04	1,65E-06	0,11	1,32
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^{2}	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^{6}	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU C.12 – Valeurs des différentes constantes utilisées pour les identifications paramétriques à l'aide des modèles prenant en compte la relation de $j_{lim} = f(T, \lambda_{air})$ (3.23).
L'unité Ncm^3 (« Normo cm^3 ») est utilisé afin de signifier que le volume de gaz est considéré dans les conditions normales de température et de pression : 0 °C, 1 atm.

Grandeur	Symbole	Valeur
δ	Épaisseur de la cathode (400 µm)	0,04 cm
T_{ref}	Température de référence de la PàC (égale à la température intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : 160 °C)	433,15 K
$\lambda_{air,ref}$	Surstœchiométrie d'air de référence (égale à la surstœchiométrie d'air intermédiaire explorée durant l'étude de sensibilité : 2)	2 [adimensionnel]
$[O_2]$	Concentration d'O_2 les canaux d'alimentation en gaz calculée via la masse molaire de l'O_2 (31,999 $g.mol^{-1}$ [Wik18]) et la masse volumique de l'O_2 (1,429 $kg.Nm^{-3}$ [Wik18]) dans les conditions normales de température et de pression : 0 °C, 1 atm	44,66 $mol.Ncm^{-3}$

TABLEAU C.13 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.10 – $Mod_{27j_0}^{j_{lim}}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	D_{eff,O_2}^{0*} [$cm^2.s^{-1}$]	D_{eff,O_2} modélisé [$cm^2.s^{-1}$]	φ	σ	j_0 [$A.cm^{-2}$]	β	j_{lim} modélisée [$A.cm^{-2}$]
1	180	1,35	2,5	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	1,23E-05	0,11	2,26
2		1,2	2,5	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	1,29E-05	0,11	2,26
3		1,05	2,5	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	1,27E-05	0,11	2,26
4		1,35	2	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	1,36E-05	0,11	1,97
5		1,2	2	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	1,40E-05	0,11	1,97
6		1,05	2	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	1,42E-05	0,11	1,97
7		1,35	1,5	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	8,82E-06	0,11	1,59
8		1,2	1,5	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	8,38E-06	0,11	1,59
9		1,05	1,5	0,46	5,50E-03	6,08E-03	2,21	4,50	7,57E-06	0,11	1,59
10	160	1,35	2,5	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	5,44E-06	0,11	2,05
11		1,2	2,5	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	5,69E-06	0,11	2,05
12		1,05	2,5	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	5,19E-06	0,11	2,05
13		1,35	2	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	6,13E-06	0,11	1,78
14		1,2	2	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	6,30E-06	0,11	1,78
15		1,05	2	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	5,94E-06	0,11	1,78
16		1,35	1,5	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	3,78E-06	0,11	1,44
17		1,2	1,5	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	3,71E-06	0,11	1,44
18		1,05	1,5	0,46	5,50E-03	5,50E-03	2,21	4,50	3,15E-06	0,11	1,44
19	140	1,35	2,5	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,29E-06	0,11	1,84
20		1,2	2,5	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,32E-06	0,11	1,84
21		1,05	2,5	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,27E-06	0,11	1,84
22		1,35	2	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,45E-06	0,11	1,61
23		1,2	2	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,54E-06	0,11	1,61
24		1,05	2	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,42E-06	0,11	1,61
25		1,35	1,5	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	8,78E-07	0,11	1,30
26		1,2	1,5	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,95E-06	0,11	1,30
27		1,05	1,5	0,46	5,50E-03	4,96E-03	2,21	4,50	1,72E-06	0,11	1,30
Borne minimale pour l'identification		0,1			1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	1.10^{-14}	1.10^{-8}	N/A
Borne maximale pour l'identification		1			1.10^{2}	N/A	10	20	1.10^{3}	5.10^{1}	N/A

TABLEAU C.14 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.11 – $Mod_{27j_0}^{j_{lim}^{\lambda_{air}^{pow}}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er_{moy,glob}^{j_{min}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{medium}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{max}}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,12 %	1,13 %	0,86 %	1,37 %	9,55 %	99,67 %

TABLEAU C.15 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.11 – $Mod_{27j_0}^{j_{lim}^{\lambda_{air}^{pow}}}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	$D_{eff,O_2}^{0\star}$ [cm².s⁻¹]	D_{eff,O_2} modélisé [cm².s⁻¹]	φ	σ	$coef_{\lambda_{air}}^{puissance}$	j_0 [A.cm⁻²]	β	j_{lim} modélisée [A.cm⁻²]
1	180	1,35	2,5	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,25E-05	0,11	2,26
2		1,2	2,5	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,31E-05	0,11	2,26
3		1,05	2,5	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,29E-05	0,11	2,26
4		1,35	2	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,44E-05	0,11	1,94
5		1,2	2	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,47E-05	0,11	1,94
6		1,05	2	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,50E-05	0,11	1,94
7		1,35	1,5	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	9,03E-06	0,11	1,58
8		1,2	1,5	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	8,59E-06	0,11	1,58
9		1,05	1,5	0,46	4,39E-02	4,85E-02	2,19	8,99E-02	0,70	7,75E-06	0,11	1,58
10	160	1,35	2,5	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	5,50E-06	0,11	2,05
11		1,2	2,5	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	5,76E-06	0,11	2,05
12		1,05	2,5	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	5,26E-06	0,11	2,05
13		1,35	2	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	6,49E-06	0,11	1,75
14		1,2	2	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	6,68E-06	0,11	1,75
15		1,05	2	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	6,29E-06	0,11	1,75
16		1,35	1,5	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	3,87E-06	0,11	1,44
17		1,2	1,5	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	3,79E-06	0,11	1,44
18		1,05	1,5	0,46	4,39E-02	4,39E-02	2,19	8,99E-02	0,70	3,23E-06	0,11	1,44
19	140	1,35	2,5	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,30E-06	0,11	1,85
20		1,2	2,5	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,33E-06	0,11	1,85
21		1,05	2,5	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,28E-06	0,11	1,85
22		1,35	2	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,56E-06	0,11	1,58
23		1,2	2	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,65E-06	0,11	1,58
24		1,05	2	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,53E-06	0,11	1,58
25		1,35	1,5	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	8,97E-07	0,11	1,29
26		1,2	1,5	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,98E-06	0,11	1,29
27		1,05	1,5	0,46	4,39E-02	3,96E-02	2,19	8,99E-02	0,70	1,75E-06	0,11	1,29
Borne minimale pour l'identification		0,1			1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	0,1	1.10^{-14}	1.10^{-8}	N/A
Borne maximale pour l'identification		1			1.10^{-2}	N/A	10	20	10	1.10^{-3}	5.10^{-1}	N/A

TABLEAU C.16 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.12 – $Mod_{27j_0}^{j_{lim}^{PEx}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er_{moy,glob}^{j_{min}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{medium}}$	$Er_{moy,glob}^{j_{max}}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,00 %	1,04 %	0,79 %	1,17 %	9,96 %	99,74 %

TABLEAU C.17 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.12 – $Mod_{27j_0}^{j_{lim}^{PEx}}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	i_{lim}^{moy} [A.cm^{-2}]	a [A.cm^{-2}.K^{-1}]	b [A.cm^{-2}]	c [A.cm^{-2}.K^{-1}]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,39E-05	0,12	2,45
2		1,2	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,45E-05	0,12	2,45
3		1,05	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,43E-05	0,12	2,45
4		1,35	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,66E-05	0,12	1,97
5	180	1,2	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,70E-05	0,12	1,97
6		1,05	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,74E-05	0,12	1,97
7		1,35	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,32E-05	0,12	1,50
8		1,2	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,26E-05	0,12	1,50
9		1,05	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,14E-05	0,12	1,50
10		1,35	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	6,74E-06	0,12	2,08
11		1,2	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	7,06E-06	0,12	2,08
12		1,05	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	6,45E-06	0,12	2,08
13		1,35	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	8,13E-06	0,12	1,73
14	160	1,2	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	8,36E-06	0,12	1,73
15		1,05	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	7,89E-06	0,12	1,73
16		1,35	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	5,39E-06	0,12	1,38
17		1,2	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	5,28E-06	0,12	1,38
18		1,05	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	4,52E-06	0,12	1,38
19		1,35	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,08E-06	0,12	1,71
20		1,2	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,12E-06	0,12	1,71
21		1,05	2,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,04E-06	0,12	1,71
22		1,35	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,44E-06	0,12	1,49
23	140	1,2	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,57E-06	0,12	1,49
24		1,05	2	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,39E-06	0,12	1,49
25		1,35	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	1,14E-06	0,12	1,27
26		1,2	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,47E-06	0,12	1,27
27		1,05	1,5	0,45	6,30	-5,96	-9,79	11,18	2,19E-06	0,12	1,27
Borne minimale pour l'identification				0,1		-22	-22	-22	-22	1.10^{-14}	1.10^{-8}		N/A
Borne maximale pour l'identification				1		22	22	22	22	1.10^{-3}	5.10^{-1}		N/A

TABLEAU C.18 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.13 – Mod^{fin}.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_α [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D_{eff,O_2}^{0*} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,40E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	2,23
2		1,2	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,40E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	2,23
3		1,05	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,40E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	2,23
4		1,35	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,26E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	1,93
5	180	1,2	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,26E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	1,93
6		1,05	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,26E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	1,93
7		1,35	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,10E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	1,55
8		1,2	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,10E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	1,55
9		1,05	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,10E-05	0,11	5,61E-03	6,13E-03	1,97	4,32	1,55
10		1,35	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	4,99E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	2,04
11		1,2	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	4,99E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	2,04
12		1,05	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	4,99E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	2,04
13		1,35	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	4,49E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	1,77
14	160	1,2	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	4,49E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	1,77
15		1,05	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	4,49E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	1,77
16		1,35	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	3,91E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	1,42
17		1,2	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	3,91E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	1,42
18		1,05	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	3,91E-06	0,11	5,61E-03	5,61E-03	1,97	4,32	1,42
19		1,35	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,61E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,86
20		1,2	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,61E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,86
21		1,05	2,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,61E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,86
22		1,35	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,45E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,61
23	140	1,2	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,45E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,61
24		1,05	2	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,45E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,61
25		1,35	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,26E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,30
26		1,2	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,26E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,30
27		1,05	1,5	0,46	0,47	8,42E+04	5,62E-04	3,60	1,26E-06	0,11	5,61E-03	5,11E-03	1,97	4,32	1,30
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^{2}	1.10^{-14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^{5}	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

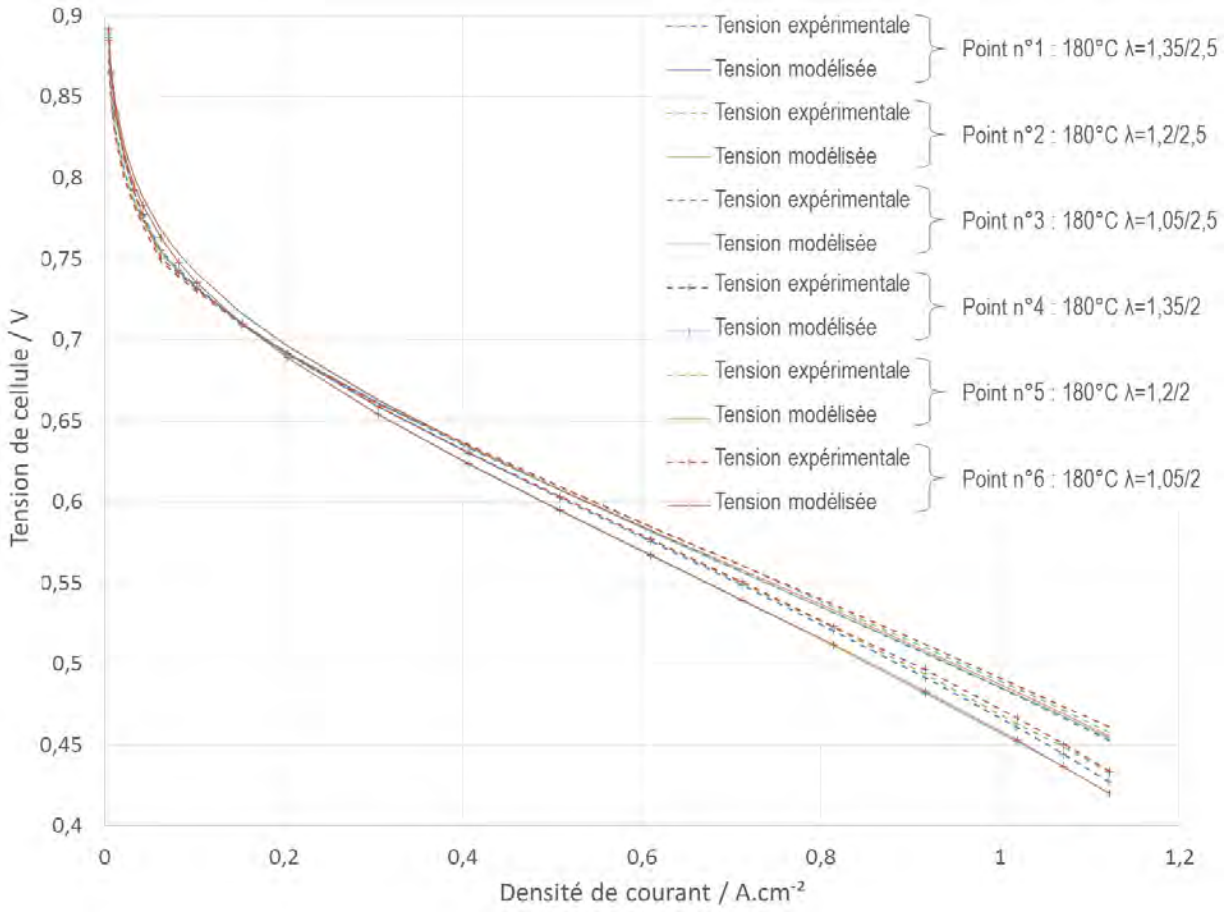


FIGURE C.7 – Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

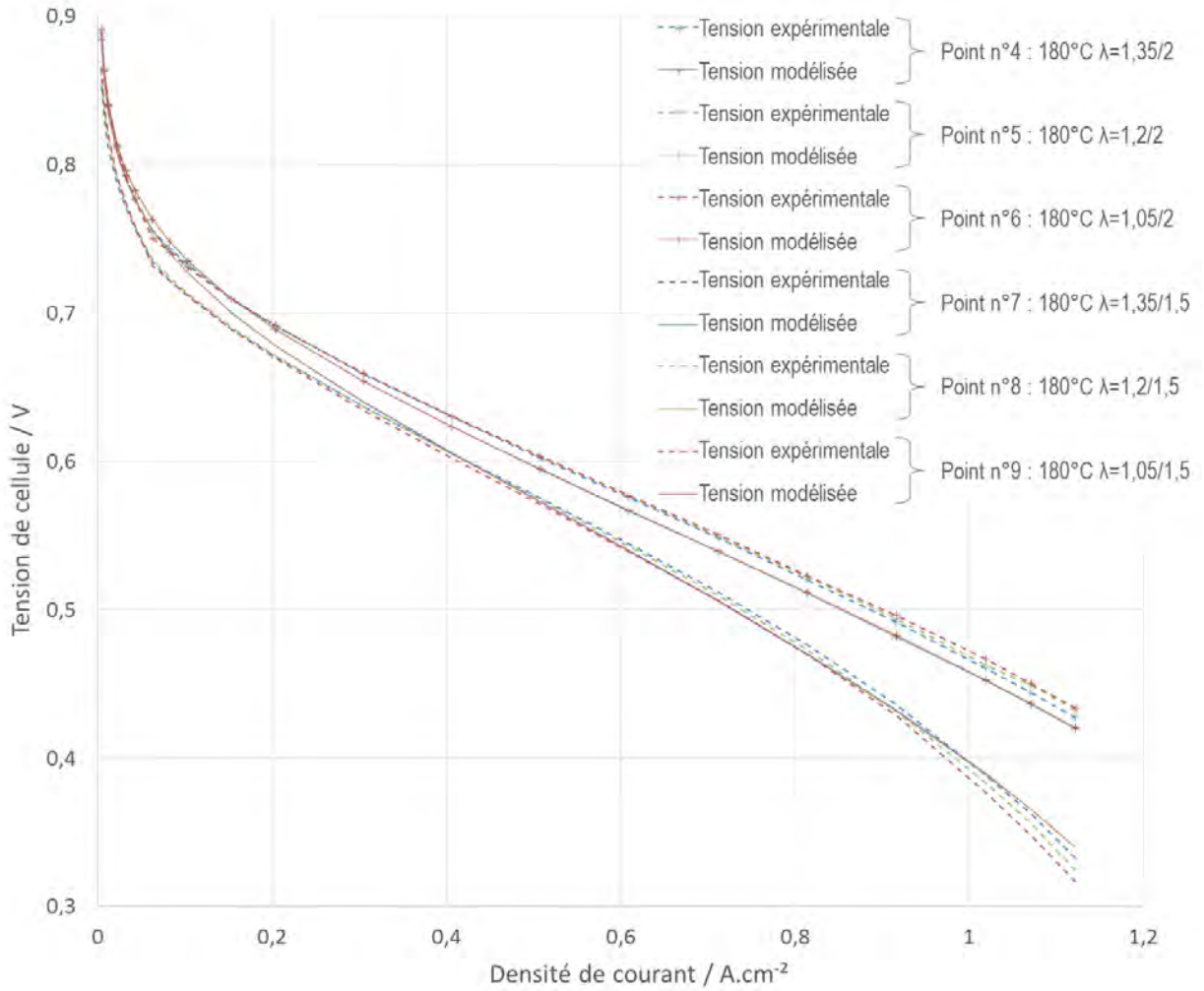


FIGURE C.8 – Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

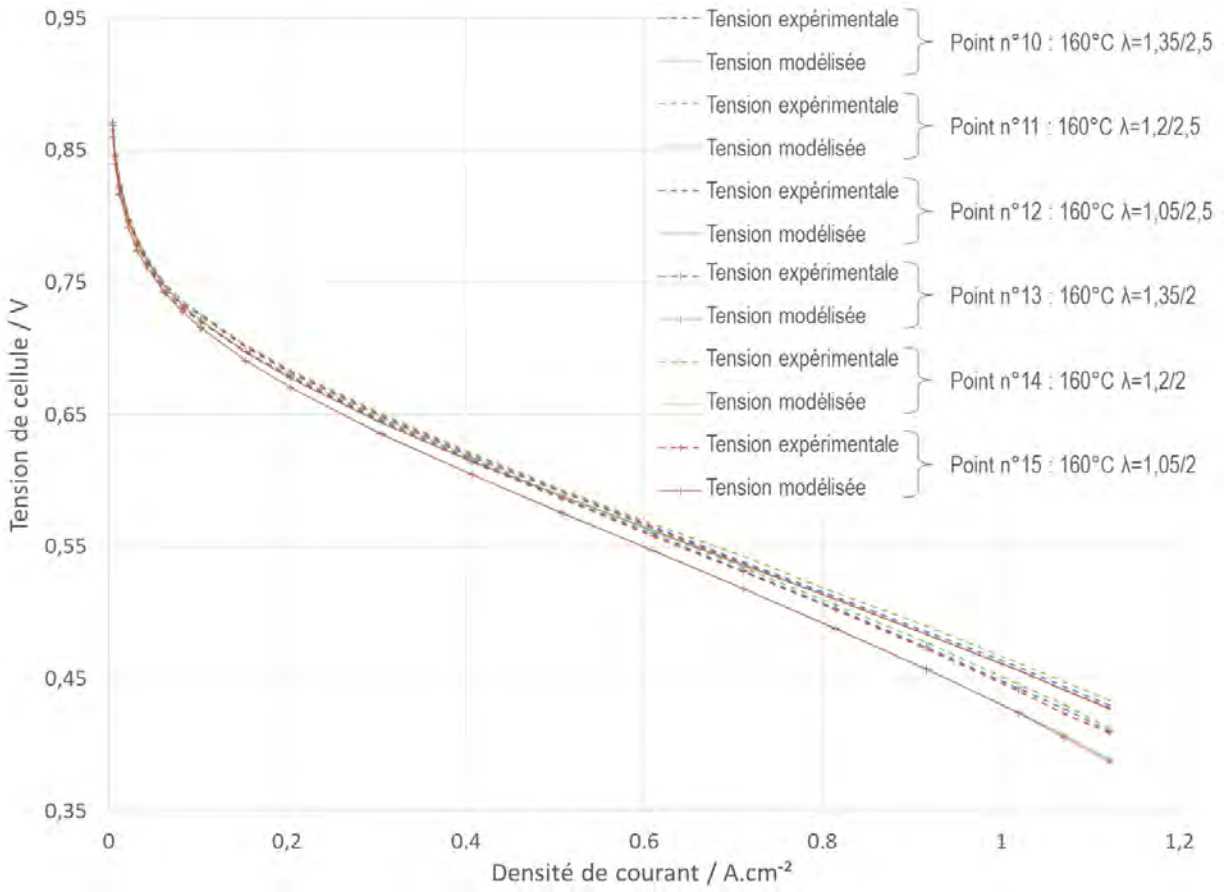


FIGURE C.9 – Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

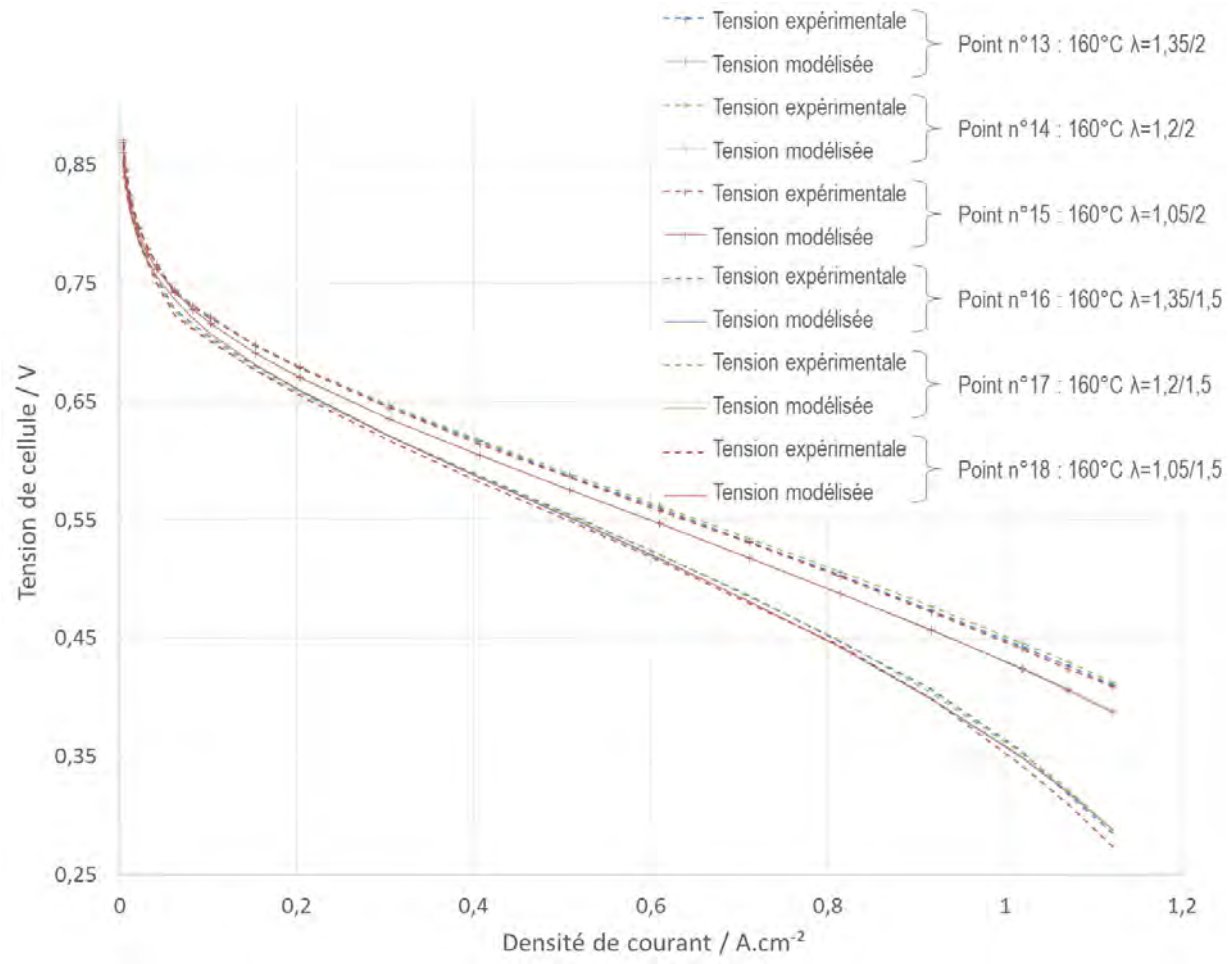


FIGURE C.10 – Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

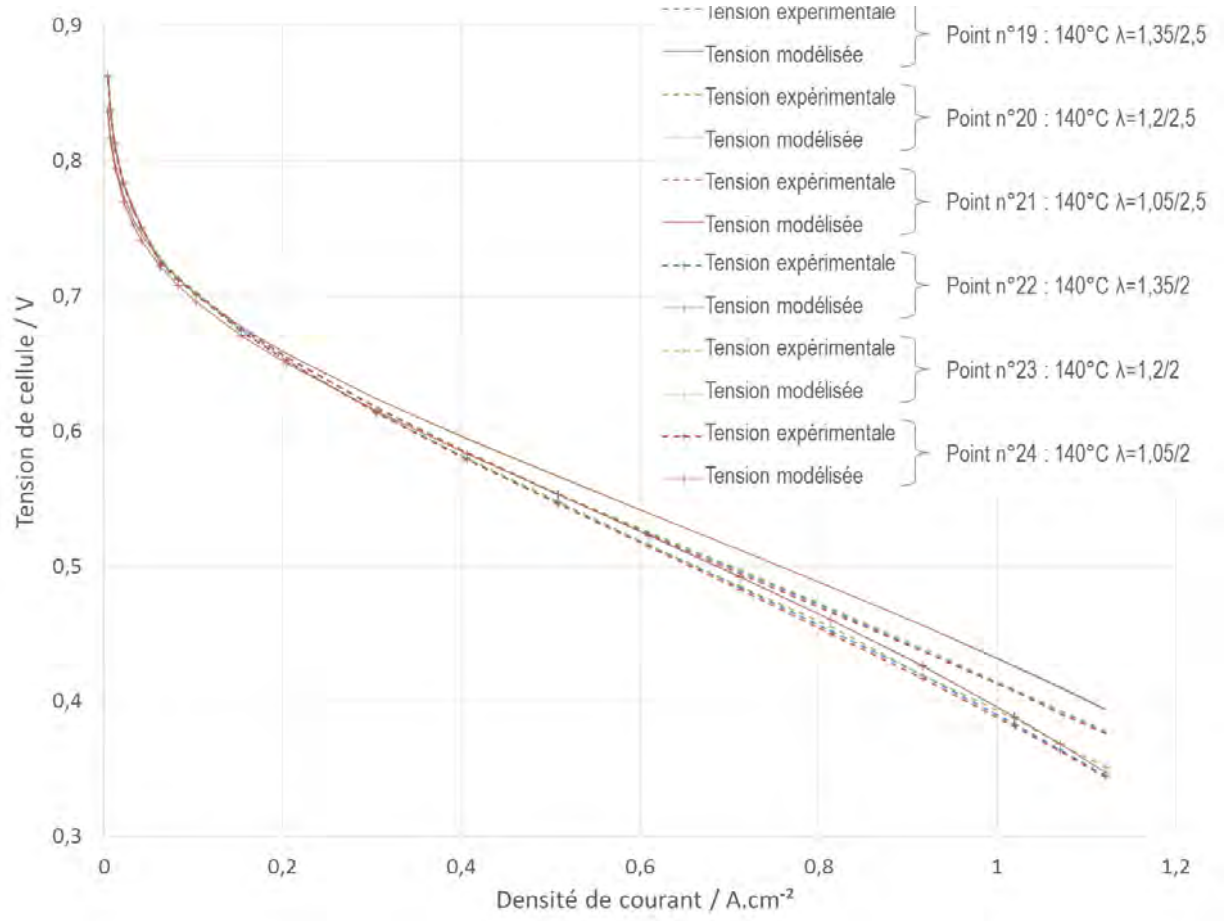


FIGURE C.11 – Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

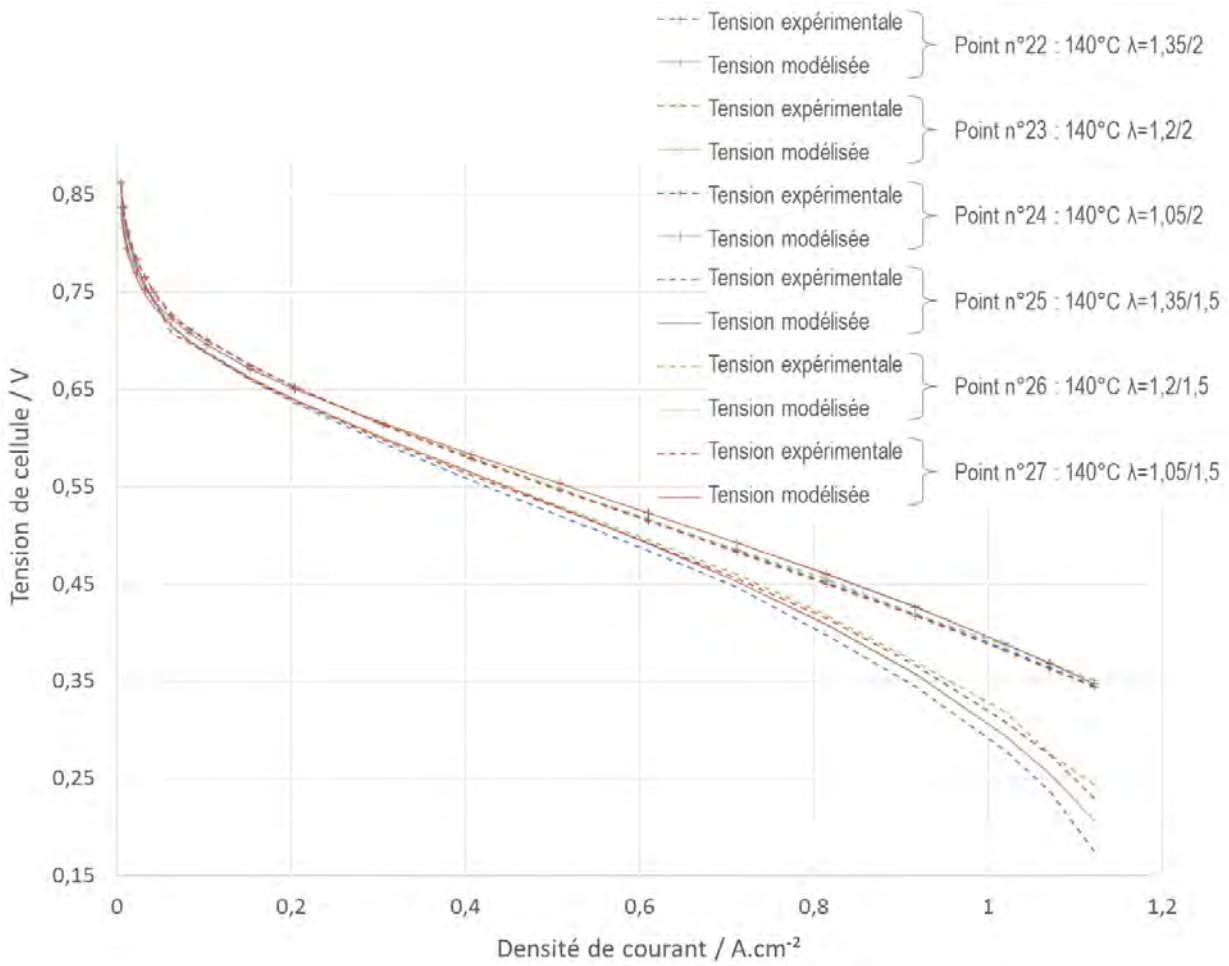


FIGURE C.12 – Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.13). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

TABLEAU C.19 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.14 – $Mod^{fin}|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,41 %	1,84 %	0,77 %	1,60 %	18,27 %	99,55 %

TABLEAU C.20 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.14 – $Mod^{fin}\big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0\,ref}$ [A]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	$D^{0\star}_{eff,O_2}$ [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,41E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	2,22
2		1,2	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,41E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	2,22
3		1,05	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,41E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	2,22
4		1,35	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,26E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	1,93
5	180	1,2	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,26E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	1,93
6		1,05	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,26E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	1,93
7		1,35	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,09E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	1,55
8		1,2	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,09E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	1,55
9		1,05	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,09E-05	0,11	5,56E-03	6,08E-03	1,96	4,36	1,55
10		1,35	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	5,04E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	2,03
11		1,2	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	5,04E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	2,03
12		1,05	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	5,04E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	2,03
13		1,35	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	4,50E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	1,76
14	160	1,2	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	4,50E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	1,76
15		1,05	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	4,50E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	1,76
16		1,35	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	3,90E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	1,42
17		1,2	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	3,90E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	1,42
18		1,05	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	3,90E-06	0,11	5,56E-03	5,56E-03	1,96	4,36	1,42
19		1,35	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,63E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,85
20		1,2	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,63E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,85
21		1,05	2,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,63E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,85
22		1,35	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,45E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,61
23	140	1,2	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,45E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,61
24		1,05	2	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,45E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,61
25		1,35	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,26E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,29
26		1,2	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,26E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,29
27		1,05	1,5	0,46	8,41E+04	4,45E-04	1,26E-06	0,11	5,56E-03	5,07E-03	1,96	4,36	1,29
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^2	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^6	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

TABLEAU C.21 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.15 – $Mod^{fin}\big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,41 %	1,85 %	0,77 %	1,59 %	18,30 %	99,56 %

TABLEAU C.22 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.15 – $Mod^{fin}\big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	E_α [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,39E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	2,24
2		1,2	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,39E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	2,24
3		1,05	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,39E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	2,24
4		1,35	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,24E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	1,94
5	180	1,2	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,24E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	1,94
6		1,05	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,24E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	1,94
7		1,35	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,08E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	1,56
8		1,2	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,08E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	1,56
9		1,05	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,08E-05	0,11	5,60E-03	6,13E-03	4,35	1,56
10		1,35	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	4,98E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	2,04
11		1,2	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	4,98E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	2,04
12		1,05	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	4,98E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	2,04
13		1,35	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	4,45E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	1,77
14	160	1,2	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	4,45E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	1,77
15		1,05	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	4,45E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	1,77
16		1,35	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	3,86E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	1,43
17		1,2	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	3,86E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	1,43
18		1,05	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	3,86E-06	0,11	5,60E-03	5,60E-03	4,35	1,43
19		1,35	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,61E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,86
20		1,2	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,61E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,86
21		1,05	2,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,61E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,86
22		1,35	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,44E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,61
23	140	1,2	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,44E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,61
24		1,05	2	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,44E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,61
25		1,35	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,25E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,30
26		1,2	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,25E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,30
27		1,05	1,5	0,46	8,38E+04	4,40E-04	1,25E-06	0,11	5,60E-03	5,10E-03	4,35	1,30
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^2	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^6	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	100	N/A

TABLEAU C.23 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.16 – $Mod^{fin}\big|_{\alpha=0,5}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,46 %	1,81 %	0,84 %	1,70 %	19,47 %	99,52 %

TABLEAU C.24 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.16 – $Mod^{fin}|_{\alpha=0,5}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,97E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	2,33
2		1,2	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,97E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	2,33
3		1,05	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,97E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	2,33
4		1,35	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,33E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	2,02
5	180	1,2	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,33E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	2,02
6		1,05	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,33E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	2,02
7		1,35	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	5,60E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	1,62
8		1,2	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	5,60E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	1,62
9		1,05	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	5,60E-06	0,10	5,88E-03	6,46E-03	2,08	4,28	1,62
10		1,35	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	2,35E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	2,12
11		1,2	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	2,35E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	2,12
12		1,05	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	2,35E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	2,12
13		1,35	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	2,13E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	1,84
14	160	1,2	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	2,13E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	1,84
15		1,05	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	2,13E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	1,84
16		1,35	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	1,89E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	1,48
17		1,2	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	1,89E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	1,48
18		1,05	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	1,89E-06	0,10	5,88E-03	5,88E-03	2,08	4,28	1,48
19		1,35	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	7,12E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,93
20		1,2	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	7,12E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,93
21		1,05	2,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	7,12E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,93
22		1,35	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,47E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,67
23	140	1,2	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,47E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,67
24		1,05	2	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	6,47E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,67
25		1,35	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	5,72E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,34
26		1,2	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	5,72E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,34
27		1,05	1,5	0,43	8,88E+04	2,99E-04	5,88	5,72E-07	0,10	5,88E-03	5,33E-03	2,08	4,28	1,34
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^2	1.10^{-14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				2	1.10^6	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

C.1.3 Complément à la section 3.4 - Étude de la prédictibilité du modèle final

Tableau C.25 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.17 – $Mod^{fin}_{R^T_{HF}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,42 %	1,86 %	0,78 %	1,61 %	18,20 %	99,55 %

Tableau C.26 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.17 – $Mod^{fin}_{R^T_{HF}}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,40E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	2,21
2		1,2	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,40E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	2,21
3		1,05	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,40E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	2,21
4		1,35	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,27E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	1,92
5	180	1,2	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,27E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	1,92
6		1,05	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,27E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	1,92
7		1,35	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,11E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	1,55
8		1,2	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,11E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	1,55
9		1,05	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,11E-05	0,11	5,53E-03	6,04E-03	1,96	4,39	1,55
10		1,35	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	5,00E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	2,03
11		1,2	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	5,00E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	2,03
12		1,05	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	5,00E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	2,03
13		1,35	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	4,51E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	1,76
14	160	1,2	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	4,51E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	1,76
15		1,05	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	4,51E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	1,76
16		1,35	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	3,95E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	1,42
17		1,2	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	3,95E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	1,42
18		1,05	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	3,95E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	1,96	4,39	1,42
19		1,35	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,61E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,85
20		1,2	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,61E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,85
21		1,05	2,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,61E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,85
22		1,35	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,45E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,61
23	140	1,2	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,45E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,61
24		1,05	2	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,45E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,61
25		1,35	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,27E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,29
26		1,2	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,27E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,29
27		1,05	1,5	0,46	0,46	8,42E+04	2,98E-04	0,95	1,27E-06	0,11	5,53E-03	5,04E-03	1,96	4,39	1,29
Borne minimale pour l'identification		0,1	0,1	1.10^{2}	1.10^{-14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A		
Borne maximale pour l'identification		1	2	1.10^{6}	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A		

Tableau C.27 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.18 – $Mod^{fin}_{R^{160}_{HF}}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,48 %	1,96 %	0,80 %	1,65 %	18,30 %	99,52 %

TABLEAU C.28 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.18 – $Mod_{R^{160}_{HF}}^{fin}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,37E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	2,25
2		1,2	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,37E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	2,25
3		1,05	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,37E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	2,25
4		1,35	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,24E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	1,95
5	180	1,2	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,24E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	1,95
6		1,05	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,24E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	1,95
7		1,35	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,08E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	1,58
8		1,2	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,08E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	1,58
9		1,05	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,08E-05	0,11	5,53E-03	6,08E-03	2,09	4,44	1,58
10		1,35	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	4,85E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	2,04
11		1,2	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	4,85E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	2,04
12		1,05	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	4,85E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	2,04
13		1,35	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	4,36E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	1,78
14	160	1,2	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	4,36E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	1,78
15		1,05	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	4,36E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	1,78
16		1,35	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	3,81E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	1,43
17		1,2	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	3,81E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	1,43
18		1,05	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	3,81E-06	0,11	5,53E-03	5,53E-03	2,09	4,44	1,43
19		1,35	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,55E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,85
20		1,2	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,55E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,85
21		1,05	2,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,55E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,85
22		1,35	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,39E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,61
23	140	1,2	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,39E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,61
24		1,05	2	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,39E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,61
25		1,35	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,21E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,30
26		1,2	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,21E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,30
27		1,05	1,5	0,46	0,47	8,50E+04	4,04E-04	1,91	1,21E-06	0,11	5,53E-03	5,01E-03	2,09	4,44	1,30
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^{2}	1.10^{-14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^{6}	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-5}	N/A	10	100	N/A

TABLEAU C.29 – Indicateurs de précision pour trois identifications à l'aide du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à : **a**) un plan de Box-Behnken (Id n°3.19 – Mod_{BB}^{fin}), **b**) un plan en carré latin (Id n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}) et **c**) un plan sans λ_{H2} (Id n°3.21 – $Mod_{\lambda_{H_2}}^{fin}$).

a) Box-Behnken – 13 Points (Id n°3.19 – Mod_{BB}^{fin}) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,26 %	6,63 %	99,60 %

b) Carré latin – 9 Points (Id n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,29 %	5,06 %	99,59 %

c) Sans λ_{H2}– 9 Points (Id n°3.21 – $Mod_{\lambda_{H_2}}^{fin}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,33 %	5,27 %	99,57 %

TABLEAU C.30 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.19 – Mod_{BB}^{fin}.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm².s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm².s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,44E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	2,24
2		1,2	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,44E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	2,24
3		1,05	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,44E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	2,24
4		1,35	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,27E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	1,95
5	180	1,2	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,27E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	1,95
6		1,05	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,27E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	1,95
7		1,35	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,08E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	1,58
8		1,2	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,08E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	1,58
9		1,05	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,08E-05	0,10	5,58E-03	6,00E-03	1,63	4,51	1,58
10		1,35	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	4,83E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	2,08
11		1,2	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	4,83E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	2,08
12		1,05	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	4,83E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	2,08
13		1,35	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	4,27E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	1,81
14	160	1,2	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	4,27E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	1,81
15		1,05	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	4,27E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	1,81
16		1,35	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	3,64E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	1,47
17		1,2	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	3,64E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	1,47
18		1,05	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	3,64E-06	0,10	5,58E-03	5,58E-03	1,63	4,51	1,47
19		1,35	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,46E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,93
20		1,2	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,46E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,93
21		1,05	2,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,46E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,93
22		1,35	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,29E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,68
23	140	1,2	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,29E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,68
24		1,05	2	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,29E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,68
25		1,35	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,10E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,36
26		1,2	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,10E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,36
27		1,05	1,5	0,47	0,55	8,91E+04	5,66E-04	2,93	1,10E-06	0,10	5,58E-03	5,16E-03	1,63	4,51	1,36
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^{2}	1.10^{-14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^{6}	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

TABLEAU C.31 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm².s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm².s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,34E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	2,25
2		1,2	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,34E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	2,25
3		1,05	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,34E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	2,25
4		1,35	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,21E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	1,95
5	180	1,2	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,21E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	1,95
6		1,05	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,21E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	1,95
7		1,35	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,07E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	1,57
8		1,2	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,07E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	1,57
9		1,05	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,07E-05	0,10	5,68E-03	6,15E-03	1,76	4,37	1,57
10		1,35	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	4,66E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	2,08
11		1,2	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	4,66E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	2,08
12		1,05	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	4,66E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	2,08
13		1,35	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	4,22E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	1,80
14	160	1,2	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	4,22E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	1,80
15		1,05	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	4,22E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	1,80
16		1,35	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	3,72E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	1,45
17		1,2	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	3,72E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	1,45
18		1,05	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	3,72E-06	0,10	5,68E-03	5,68E-03	1,76	4,37	1,45
19		1,35	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,47E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,91
20		1,2	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,47E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,91
21		1,05	2,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,47E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,91
22		1,35	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,33E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,66
23	140	1,2	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,33E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,66
24		1,05	2	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,33E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,66
25		1,35	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,17E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,34
26		1,2	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,17E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,34
27		1,05	1,5	0,47	0,44	8,59E+04	6,61E-04	6,98	1,17E-06	0,10	5,68E-03	5,22E-03	1,76	4,37	1,34
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^{2}	1.10^{-14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^{6}	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

TABLEAU C.32 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.21 – $Mod^{fin}_{\lambda_{H_2}}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	$D^{\theta^*}_{eff,O_2}$ [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]	
1	180	1,35	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,24E-05	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	2,30	
2		1,2	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,24E-05	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	2,30	
3		1,05	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,24E-05	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	2,30	
4		1,35	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,11E-05	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	1,99	
5		1,2	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,11E-05	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	1,99	
6		1,05	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,11E-05	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	1,99	
7		1,35	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	9,68E-06	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	1,61	
8		1,2	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	9,68E-06	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	1,61	
9		1,05	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	9,68E-06	0,10	5,82E-03	6,28E-03	1,70	4,37	1,61	
10	160	1,35	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	4,26E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	2,13	
11		1,2	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	4,26E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	2,13	
12		1,05	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	4,26E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	2,13	
13		1,35	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	3,83E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	1,85	
14		1,2	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	3,83E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	1,85	
15		1,05	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	3,83E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	1,85	
16		1,35	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	3,33E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	1,49	
17		1,2	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	3,33E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	1,49	
18		1,05	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	3,33E-06	0,10	5,82E-03	5,82E-03	1,70	4,37	1,49	
19	140	1,35	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,32E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,96	
20		1,2	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,32E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,96	
21		1,05	2,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,32E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,96	
22		1,35	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,19E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,70	
23		1,2	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,19E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,70	
24		1,05	2	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,19E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,70	
25		1,35	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,03E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,37	
26		1,2	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,03E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,37	
27		1,05	1,5	0,47	0,48	8,70E+04	3,44E-05	1,46E-02	1,03E-06	0,10	5,82E-03	5,37E-03	1,70	4,37	1,37	
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^2	1.10^{-14}	1.10^{-2}	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A	
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^6	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A	

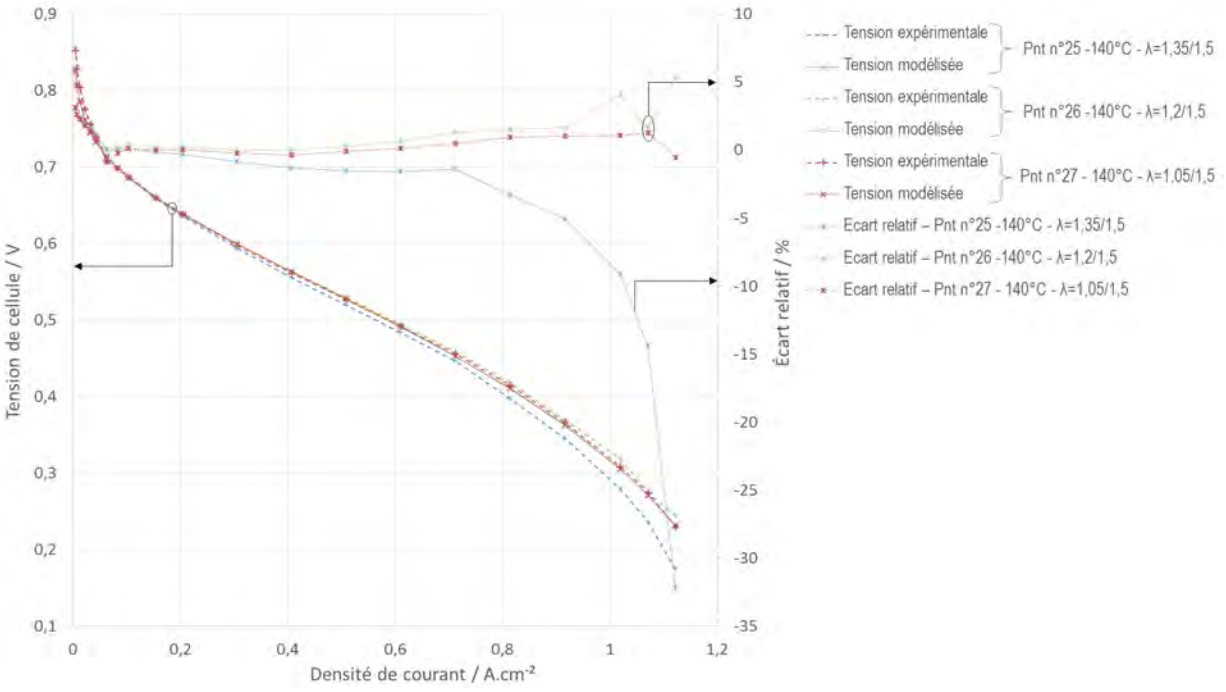


FIGURE C.13 – Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Points n°25 (bleu), n°26 (vert) et n°27 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan de Box-Behnken (Id n°3.19 – Mod^{fin}_{BB}).
Les trois courbes modélisées sont identiques car le modèle ne dépend pas de λ_{H2}.

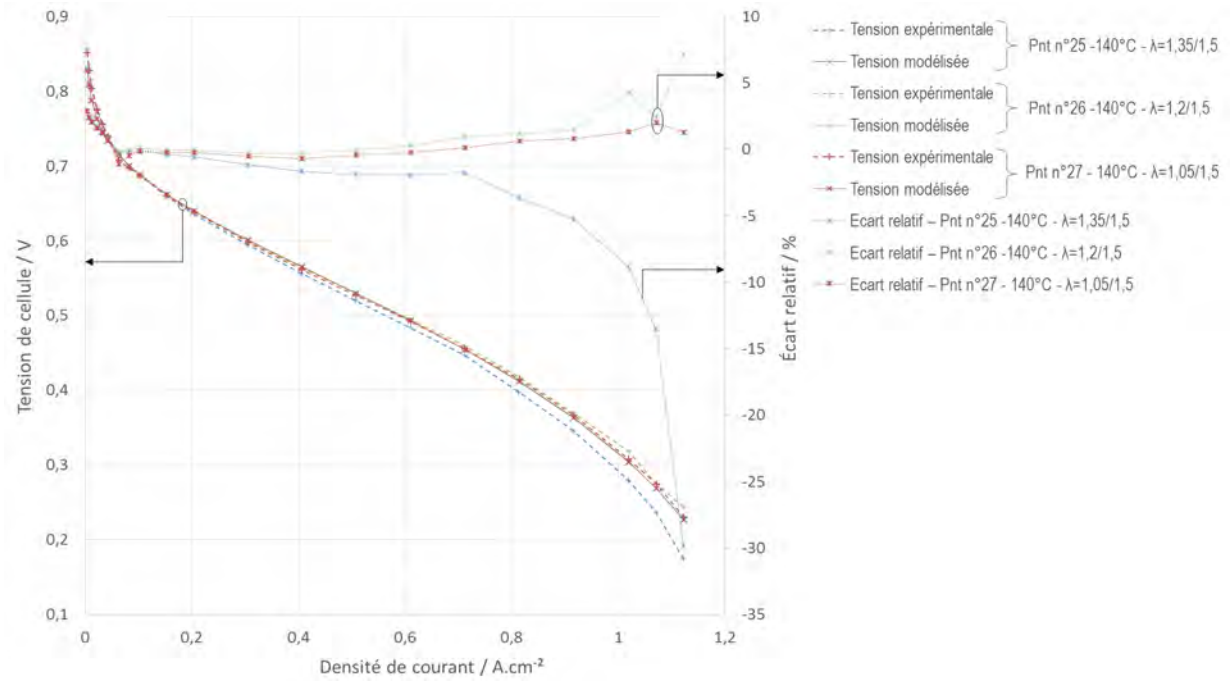


FIGURE C.14 – Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Points n°25 (bleu), n°26 (vert) et n°27 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan en Carré Latin (Id n°3.20 – Mod_{CL}^{fin}).
Les trois courbes modélisées sont identiques car le modèle ne dépend pas de λ_{H2}.

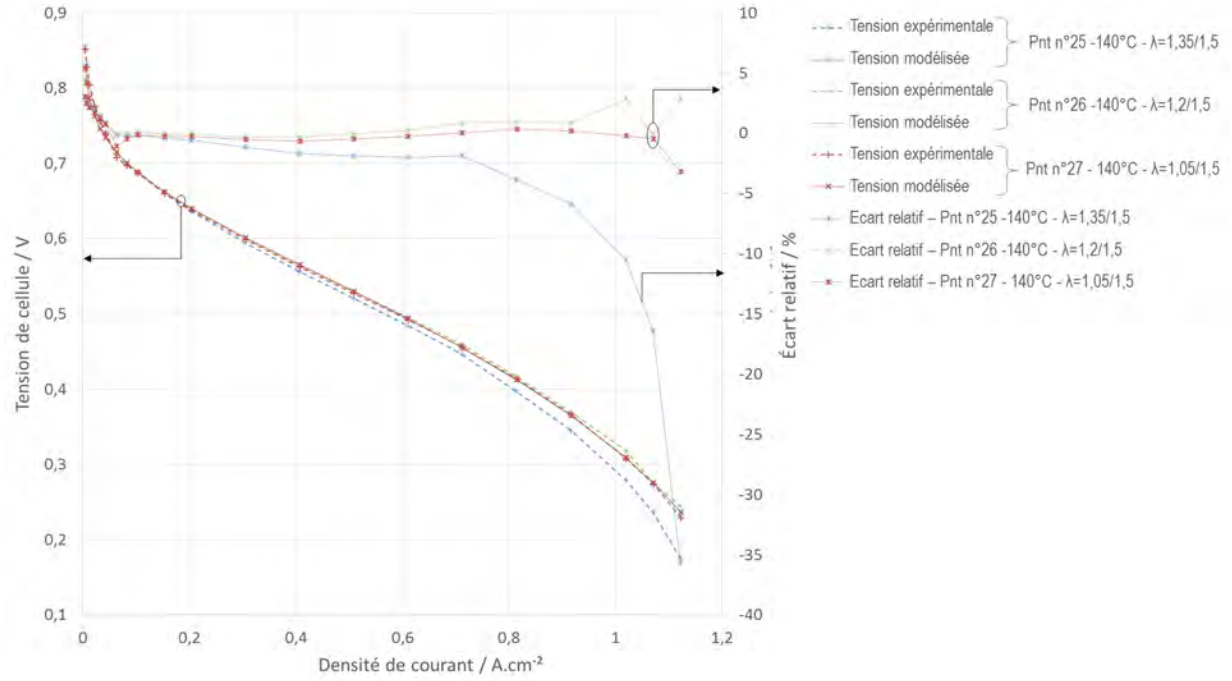


FIGURE C.15 – Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Points n°25 (bleu), n°26 (vert) et n°27 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final sur un plan sans λ_{H2} (Id n°3.21 – $Mod_{\lambda_{H_2}}^{fin}$).
Les trois courbes modélisées sont identiques car le modèle ne dépend pas de λ_{H2}.

TABLEAU C.33 – Indicateurs de précision sur 27 courbes de polarisation à l'aide des paramètres issus de deux identifications paramétriques (**a** : Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$ et **b** : Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$) du modèle final (3.27) sur les données correspondantes à un plan en carré latin.

a) $\gamma = 0{,}5$ et $coef_{\lambda_{air}} = 2$ (Id n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,28 %	5,14 %	99,59 %

b) $\gamma = 0{,}5$, $coef_{\lambda_{air}} = 2$ et $\varphi = 2$ (Id n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$) :

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,28 %	5,99 %	99,62 %

TABLEAU C.34 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.22 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D_{eff,O_2}^{0*} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1	180	1,35	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,36E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	2,23
2		1,2	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,36E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	2,23
3		1,05	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,36E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	2,23
4		1,35	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,22E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	1,94
5		1,2	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,22E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	1,94
6		1,05	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,22E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	1,94
7		1,35	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,06E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	1,57
8		1,2	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,06E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	1,57
9		1,05	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,06E-05	0,11	5,55E-03	6,01E-03	1,76	4,47	1,57
10	160	1,35	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	4,77E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	2,06
11		1,2	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	4,77E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	2,06
12		1,05	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	4,77E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	2,06
13		1,35	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	4,26E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	1,79
14		1,2	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	4,26E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	1,79
15		1,05	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	4,26E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	1,79
16		1,35	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	3,69E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	1,45
17		1,2	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	3,69E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	1,45
18		1,05	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	3,69E-06	0,11	5,55E-03	5,55E-03	1,76	4,47	1,45
19	140	1,35	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,50E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,89
20		1,2	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,50E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,89
21		1,05	2,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,50E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,89
22		1,35	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,35E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,65
23		1,2	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,35E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,65
24		1,05	2	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,35E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,65
25		1,35	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,16E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,33
26		1,2	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,16E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,33
27		1,05	1,5	0,47	8,58E+04	4,21E-04	1,16E-06	0,11	5,55E-03	5,11E-03	1,76	4,47	1,33
Borne minimale pour l'identification				0,1		1.10^{-2}	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-20}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1		1.10^{6}	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

TABLEAU C.35 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.23 – $Mod_{CL}^{fin}\Big|_{\lambda_{air,ref}=2}^{\gamma=0,5,\varphi=2}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,22E-05	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	2,35
2		1,2	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,22E-05	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	2,35
3		1,05	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,22E-05	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	2,35
4		1,35	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,09E-05	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	2,04
5	180	1,2	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,09E-05	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	2,04
6		1,05	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,09E-05	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	2,04
7		1,35	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	9,42E-06	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	1,64
8		1,2	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	9,42E-06	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	1,64
9		1,05	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	9,42E-06	0,10	5,90E-03	6,45E-03	4,34	1,64
10		1,35	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	4,36E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	2,15
11		1,2	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	4,36E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	2,15
12		1,05	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	4,36E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	2,15
13		1,35	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	3,90E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	1,86
14	160	1,2	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	3,90E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	1,86
15		1,05	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	3,90E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	1,86
16		1,35	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	3,38E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	1,50
17		1,2	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	3,38E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	1,50
18		1,05	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	3,38E-06	0,10	5,90E-03	5,90E-03	4,34	1,50
19		1,35	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,41E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,95
20		1,2	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,41E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,95
21		1,05	2,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,41E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,95
22		1,35	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,26E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,70
23	140	1,2	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,26E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,70
24		1,05	2	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,26E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,70
25		1,35	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,10E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,36
26		1,2	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,10E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,36
27		1,05	1,5	0,47	8,37E+04	3,85E-04	1,10E-06	0,10	5,90E-03	5,36E-03	4,34	1,36
Borne minimale pour l'identification				0,1	1.10^3	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-6}	1.10^{-20}	N/A	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	1.10^6	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	100	N/A

C.1.4 Complément à la section 3.5 - Prise en compte de la dégradation engendrée par l'étude de sensibilité

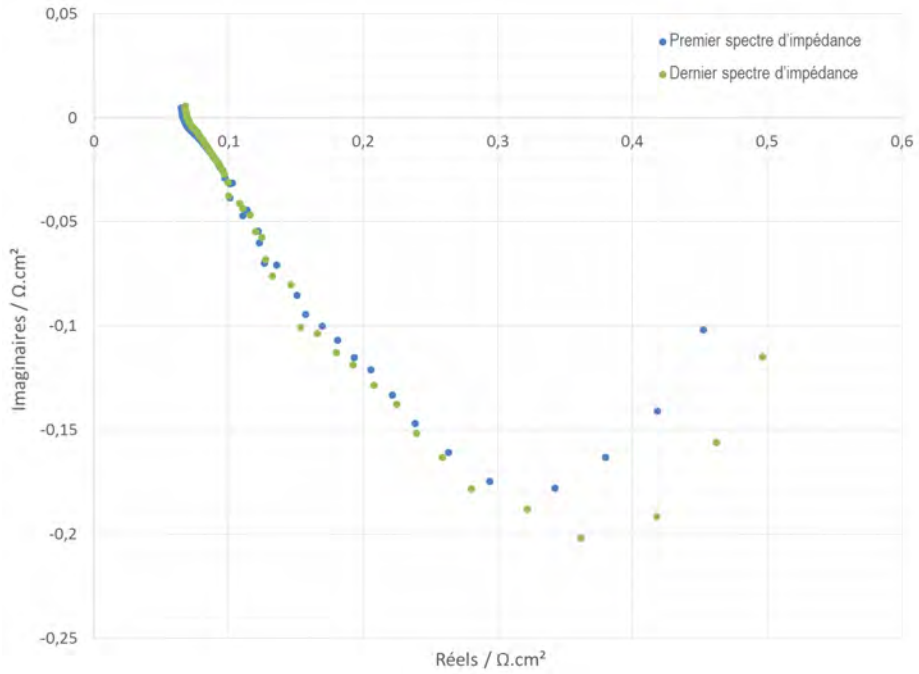


FIGURE C.16 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus lors de la première et dernière courbe de polarisation de référence de l'étude de sensibilité à 1,08 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions[a] : P^*_{atm}.
a. Pression de la PàC non régulée, voir la remarque page 63 au chapitre 2.

TABLEAU C.36 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.24 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim},U^{corr}_{cell}}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
1	180	1,35	2,5	0,47	1,06E-05	0,13	2,32
2		1,2	2,5	0,47	1,04E-05	0,13	2,28
3		1,05	2,5	0,47	9,91E-06	0,13	2,23
4		1,35	2	0,47	1,11E-05	0,13	1,96
5		1,2	2	0,47	1,06E-05	0,13	2,02
6		1,05	2	0,47	1,04E-05	0,13	1,99
7		1,35	1,5	0,47	9,93E-06	0,13	1,49
8		1,2	1,5	0,47	1,01E-05	0,13	1,48
9		1,05	1,5	0,47	1,02E-05	0,13	1,47
10	160	1,35	2,5	0,47	4,67E-06	0,13	1,90
11		1,2	2,5	0,47	4,60E-06	0,13	1,92
12		1,05	2,5	0,47	4,55E-06	0,13	1,89
13		1,35	2	0,47	4,39E-06	0,13	1,73
14		1,2	2	0,47	4,37E-06	0,13	1,73
15		1,05	2	0,47	4,27E-06	0,13	1,70
16		1,35	1,5	0,47	4,30E-06	0,13	1,36
17		1,2	1,5	0,47	4,09E-06	0,13	1,36
18		1,05	1,5	0,47	4,05E-06	0,13	1,34
19	140	1,35	2,5	0,47	1,67E-06	0,13	1,66
20		1,2	2,5	0,47	1,67E-06	0,13	1,66
21		1,05	2,5	0,47	1,60E-06	0,13	1,63
22		1,35	2	0,47	1,52E-06	0,13	1,51
23		1,2	2	0,47	1,51E-06	0,13	1,54
24		1,05	2	0,47	1,45E-06	0,13	1,50
25		1,35	1,5	0,47	1,36E-06	0,13	1,22
26		1,2	1,5	0,47	1,32E-06	0,13	1,28
27		1,05	1,5	0,47	1,33E-06	0,13	1,27
Borne minimale pour l'identification		0,1			1.10^{-14}	1.10^{-2}	1,13
Borne maximale pour l'identification		1			1.10^{-3}	5.10^{-1}	22,12

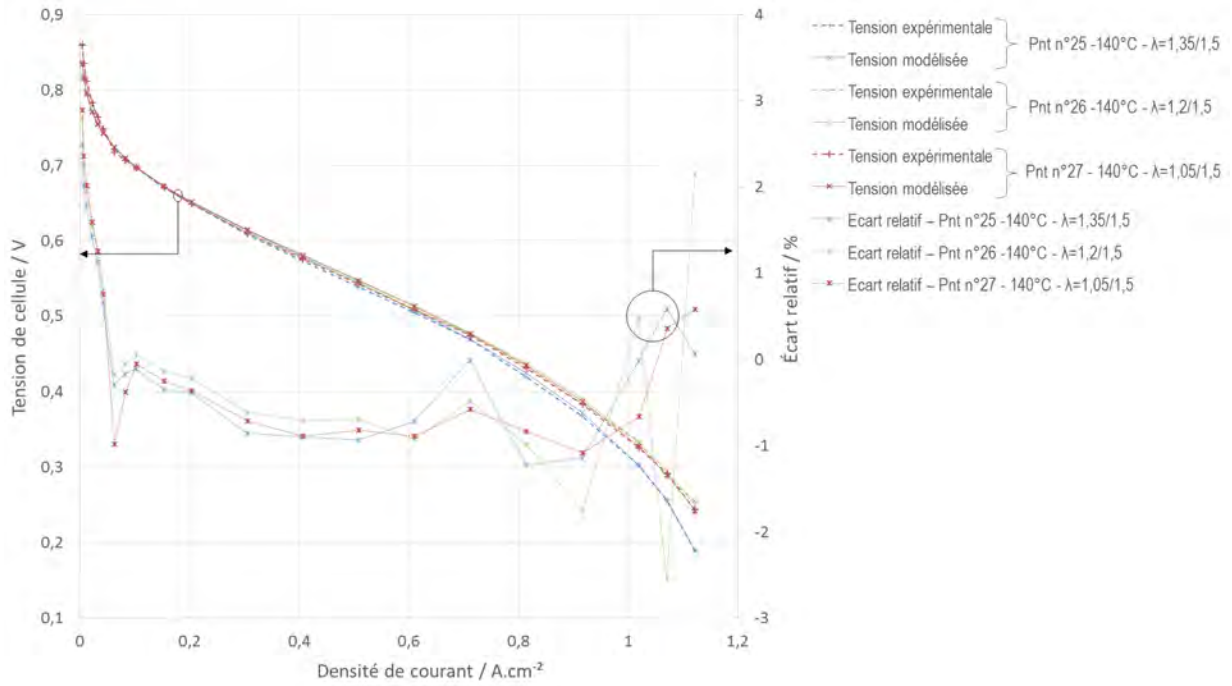


FIGURE C.17 – Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Points n°25 (bleu), n°26 (vert) et n°27 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle initial avec les tensions corrigées par la dégradation de l'AME (Id n°3.24 – $Mod^{init}_{27j_0,27j_{lim},U^{corr}_{cell}}$).

TABLEAU C.37 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.25 – $Mod_{Ucell}^{Ucorr\ fin}$.
Les trois courbes modélisées sont identiques car le modèle ne dépend pas de λ_{H2}.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol⁻¹]	$i_{0,ref}$ [A]	$coe\,f_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm⁻²]	β	$D_{eff,O_2}^{\theta*}$ [cm².s⁻¹]	D_{eff,O_2} modélisé [cm².s⁻¹]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm⁻²]
1		1,35	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,03E-05	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	2,12
2		1,2	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,03E-05	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	2,12
3		1,05	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,03E-05	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	2,12
4		1,35	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	9,90E-06	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	1,85
5	180	1,2	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	9,90E-06	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	1,85
6		1,05	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	9,90E-06	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	1,85
7		1,35	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	9,36E-06	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	1,50
8		1,2	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	9,36E-06	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	1,50
9		1,05	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	9,36E-06	0,12	5,19E-03	5,66E-03	1,95	4,56	1,50
10		1,35	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,77E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,94
11		1,2	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,77E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,94
12		1,05	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,77E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,94
13		1,35	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,61E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,69
14	160	1,2	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,61E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,69
15		1,05	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,61E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,69
16		1,35	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,41E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,37
17		1,2	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,41E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,37
18		1,05	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	3,41E-06	0,12	5,19E-03	5,19E-03	1,95	4,56	1,37
19		1,35	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,25E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,77
20		1,2	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,25E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,77
21		1,05	2,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,25E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,77
22		1,35	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,20E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,55
23	140	1,2	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,20E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,55
24		1,05	2	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,20E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,55
25		1,35	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,13E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,25
26		1,2	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,13E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,25
27		1,05	1,5	0,48	0,20	8,23E+04	2,29E-04	2,34	1,13E-06	0,12	5,19E-03	4,73E-03	1,95	4,56	1,25
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^{2}	1.10^{-14}	0,01	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^{6}	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

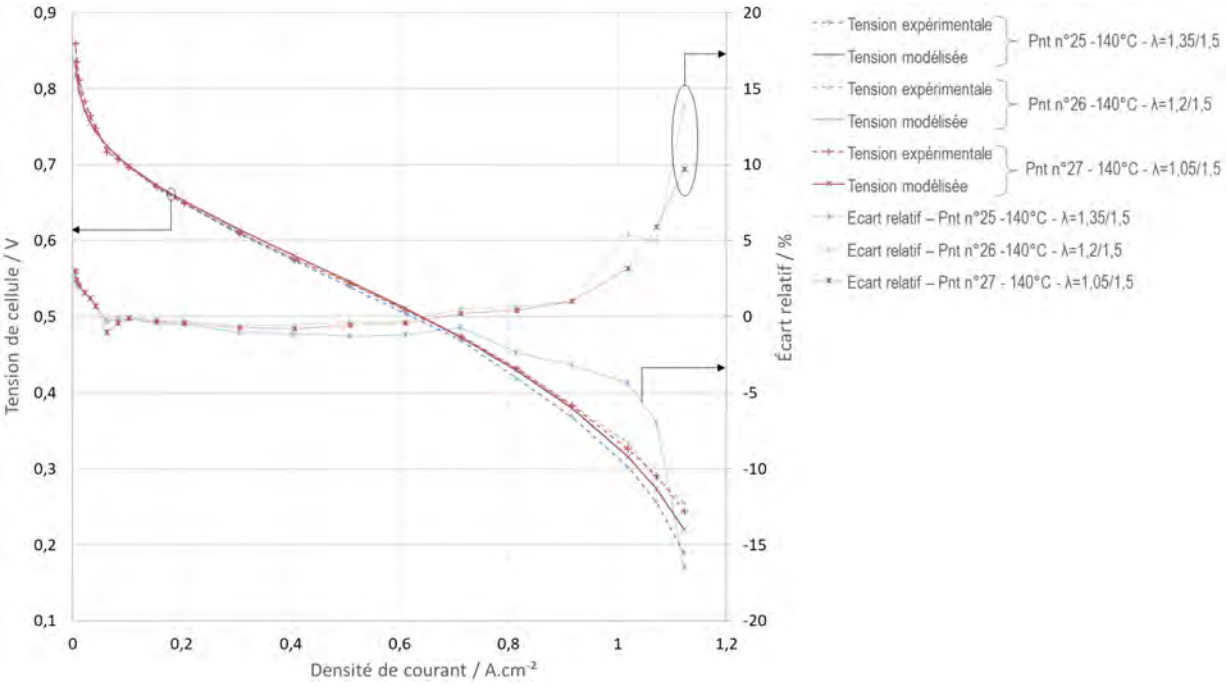


FIGURE C.18 – Courbes de polarisation expérimentales (trait discontinu) des Points n°25 (bleu), n°26 (vert) et n°27 (rouge), modélisées (trait plein) et écarts relatifs associés (trait en pointillé et axe de droite) suite à une identification du modèle final avec les tensions corrigées par la dégradation de l'AME (Id n°3.25 – $Mod_{Ucell}^{Ucorr\ fin}$).
Les trois courbes modélisées sont identiques car le modèle ne dépend pas de λ_{H2}.

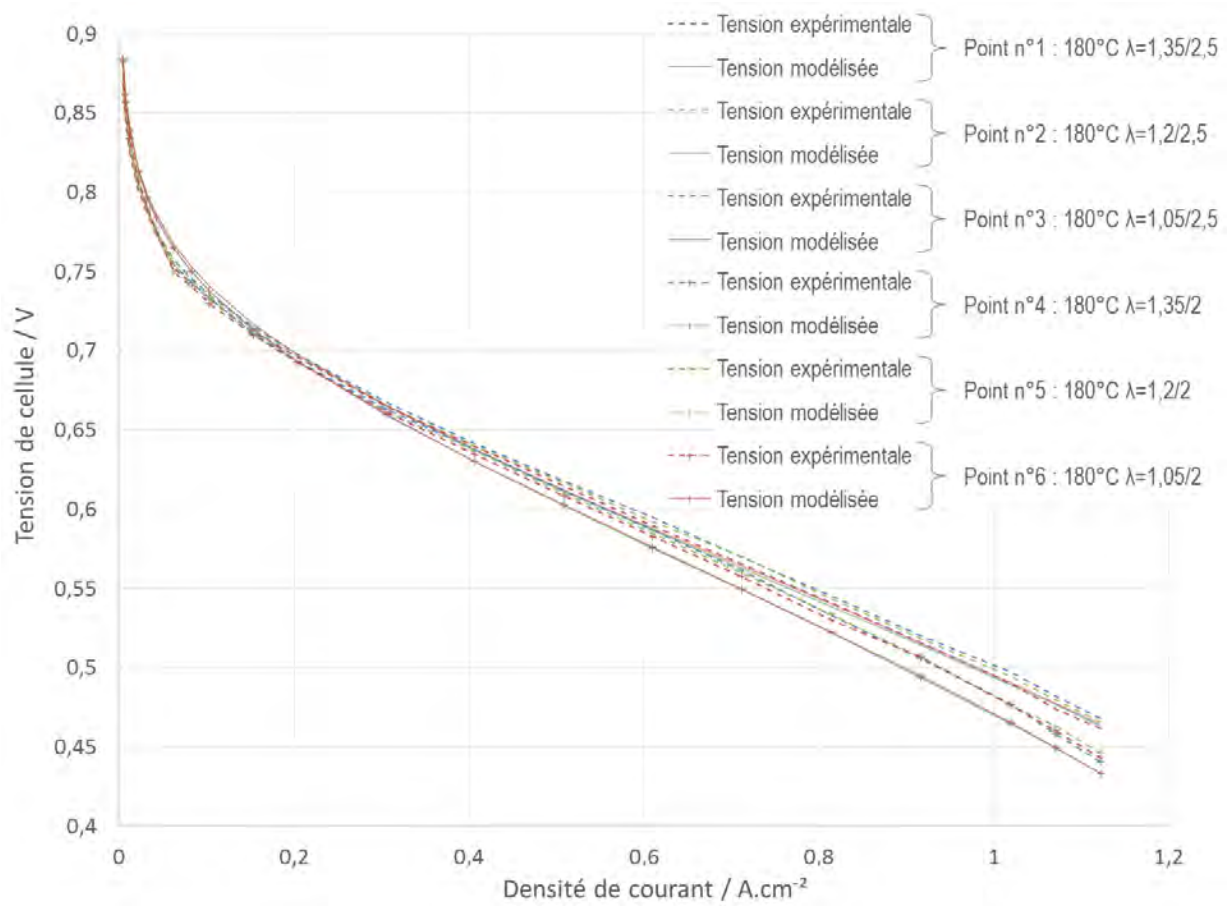


FIGURE C.19 – Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

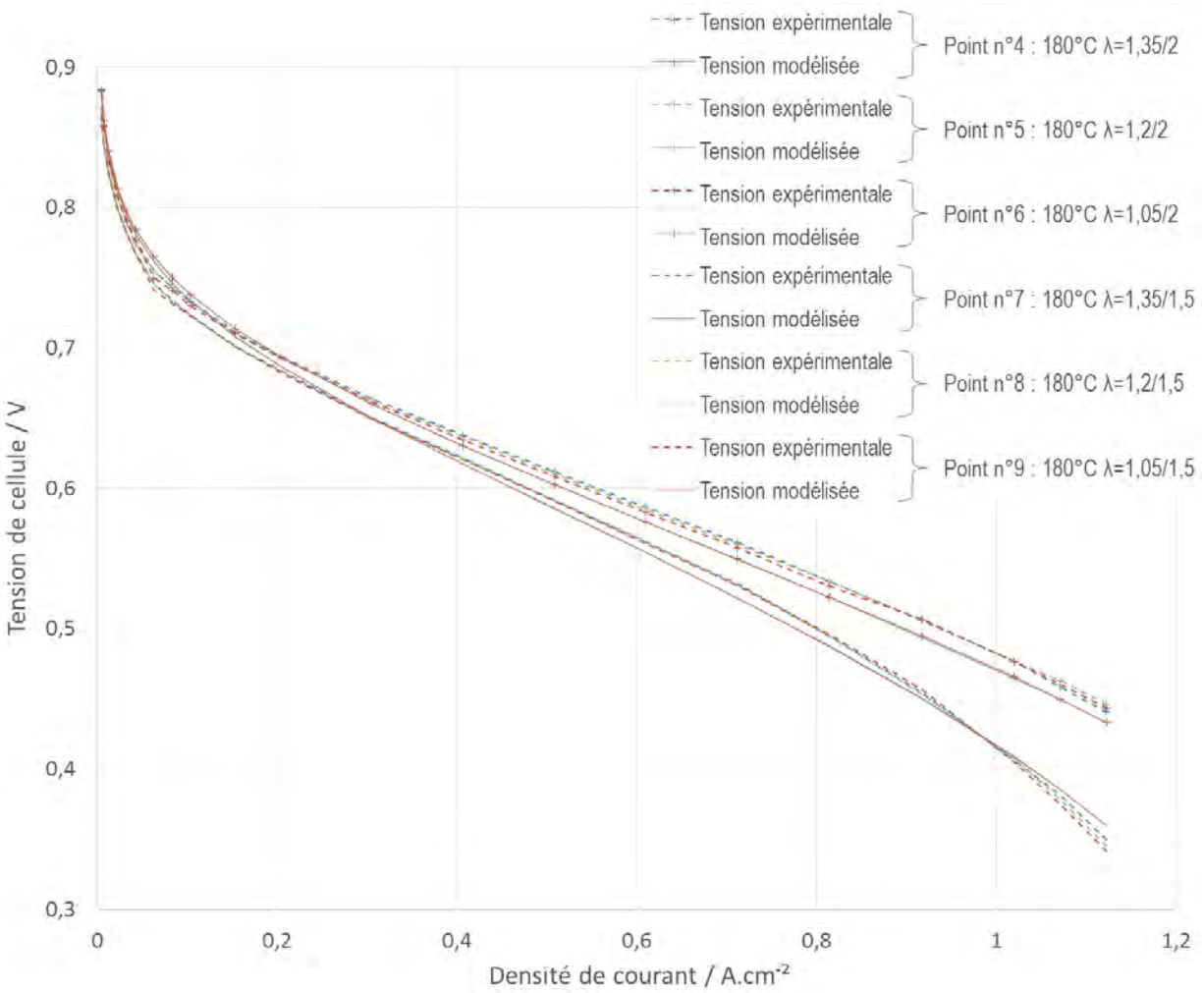


FIGURE C.20 – Courbes de polarisation (à 180 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

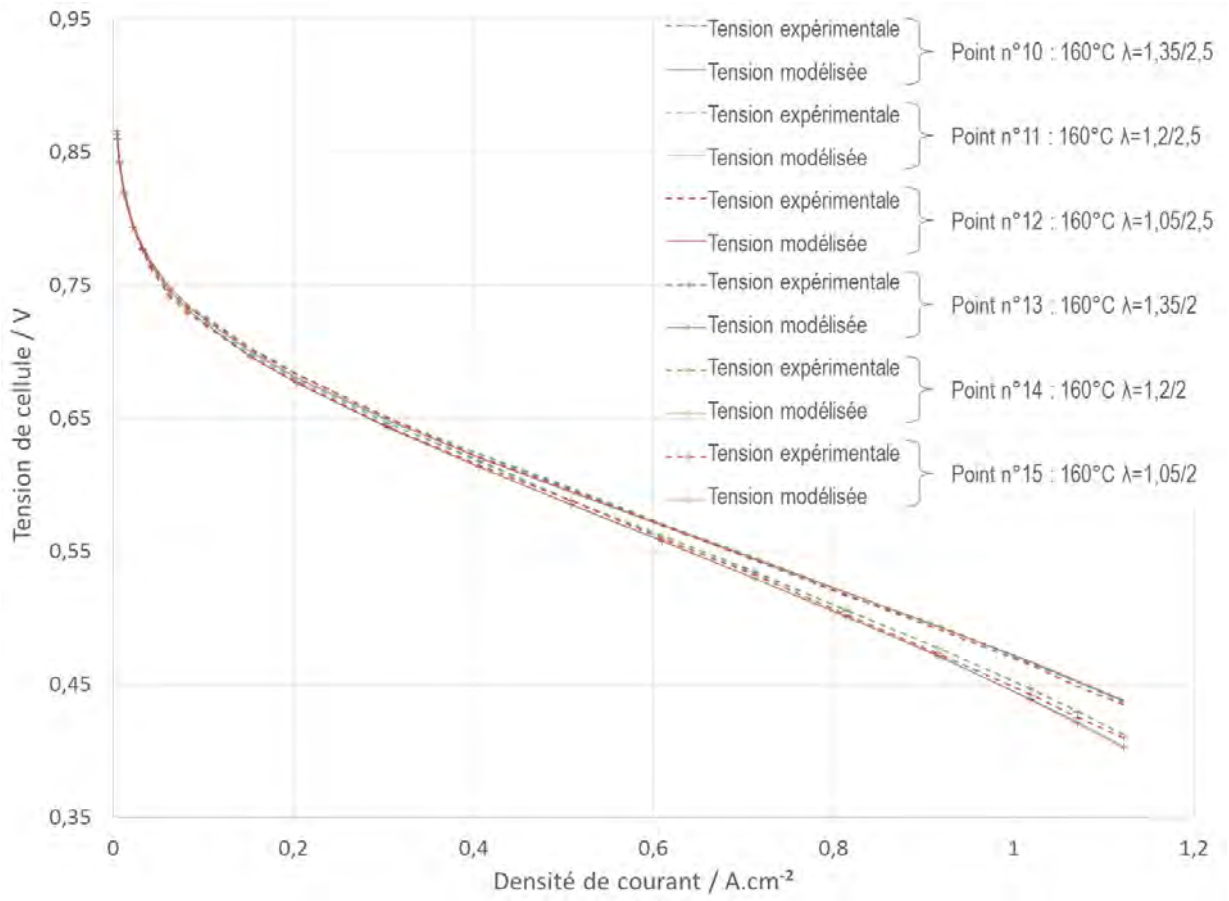


FIGURE C.21 – Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

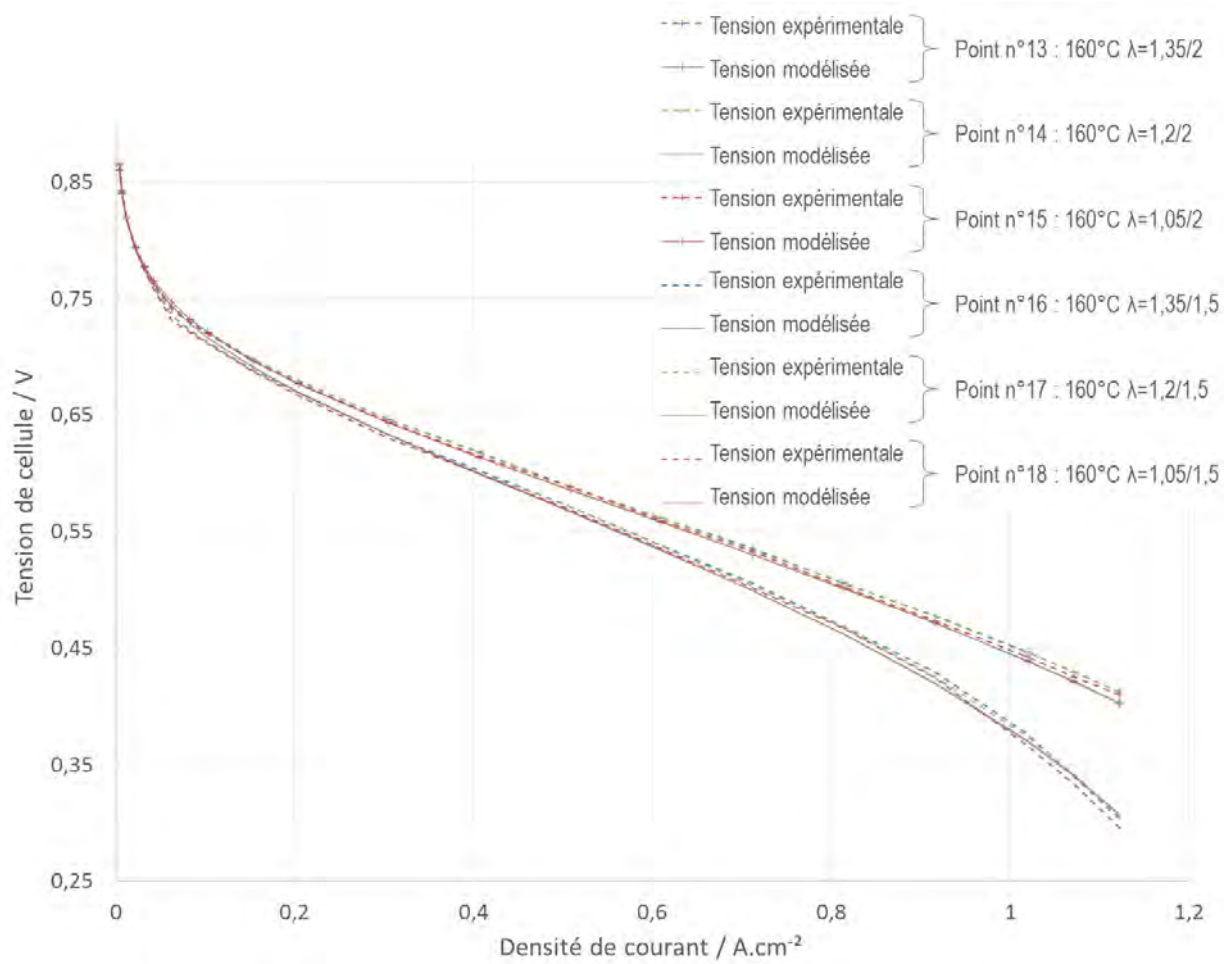


FIGURE C.22 – Courbes de polarisation (à 160 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

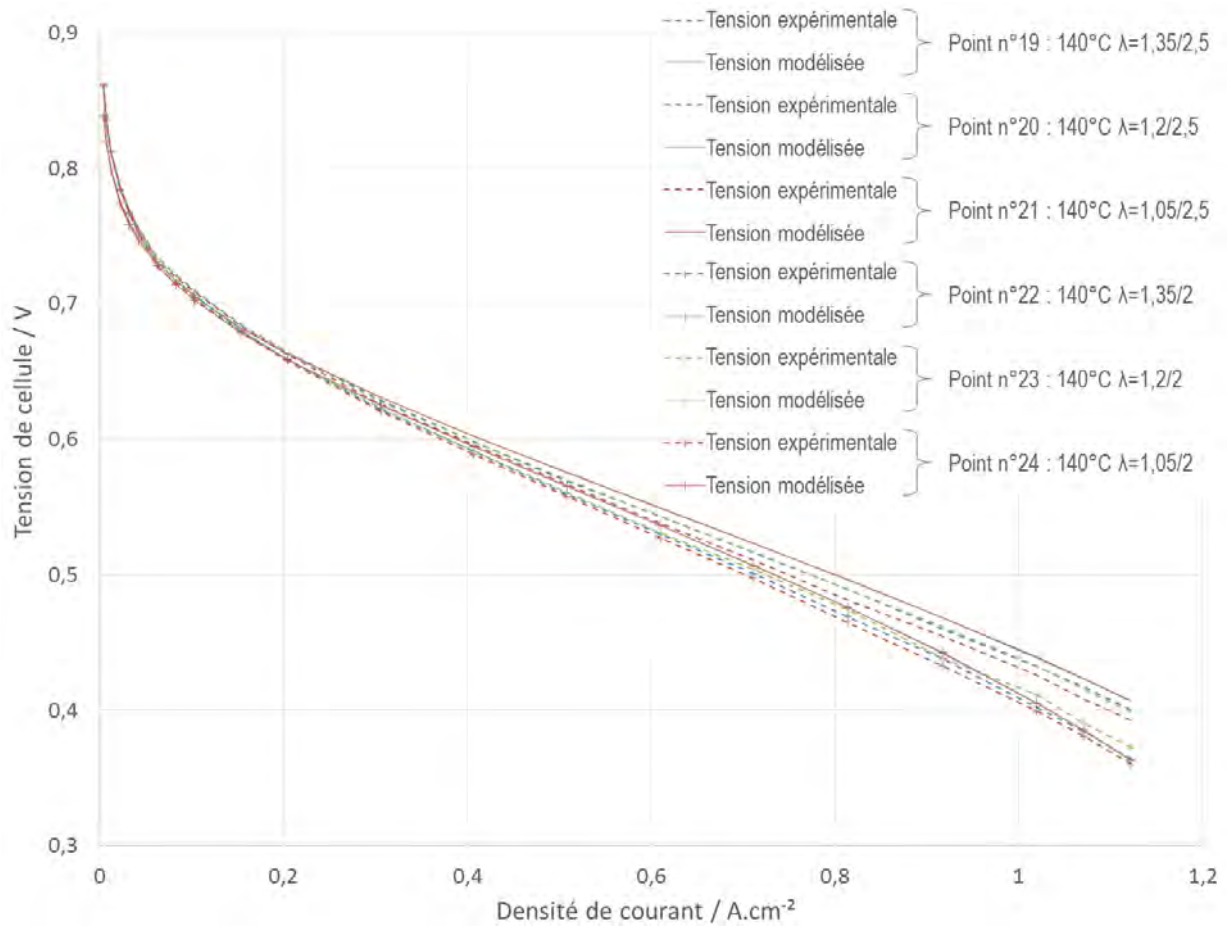


FIGURE C.23 – Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 2$ (+) et 2,5, $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

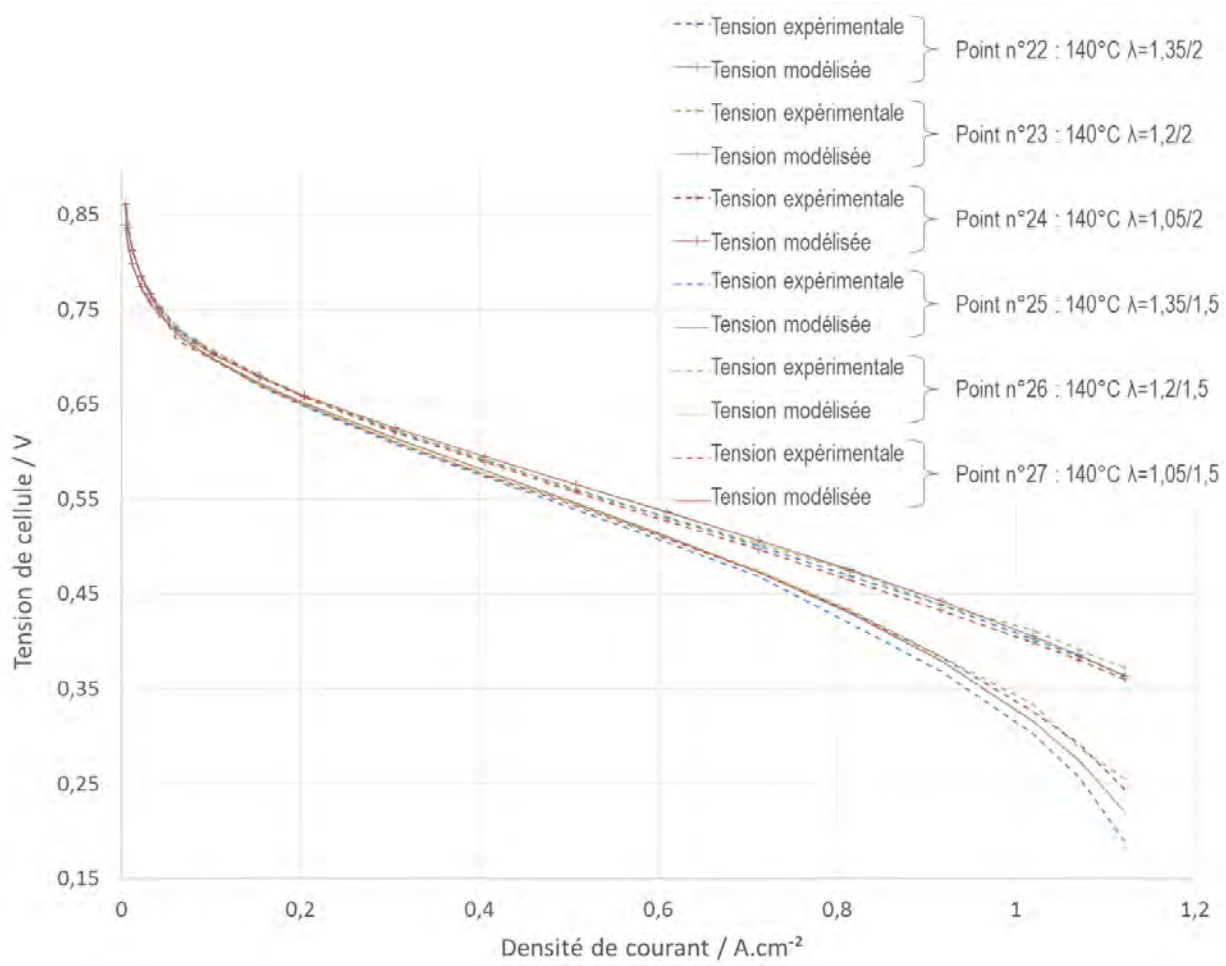


FIGURE C.24 – Courbes de polarisation (à 140 °C, $\lambda_{air} = 1{,}5$ et 2 (+), $\lambda_{H2} = 1{,}05 \ldots 1{,}35$) expérimentales (trait discontinu) et modélisées (trait plein) suite à une identification paramétrique du modèle final (n°3.25). Conditions opératoires : H_2/air - Pressions : P^*_{atm}.

TABLEAU C.38 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.26 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	γ	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	$coef_{\lambda_{air}}$	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^0_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,03E-05	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	2,13
2		1,2	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,03E-05	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	2,13
3		1,05	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,03E-05	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	2,13
4		1,35	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,00E-05	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	1,86
5	180	1,2	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,00E-05	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	1,86
6		1,05	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,00E-05	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	1,86
7		1,35	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	9,61E-06	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	1,50
8		1,2	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	9,61E-06	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	1,50
9		1,05	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	9,61E-06	0,12	5,25E-03	5,69E-03	1,75	4,55	1,50
10		1,35	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,80E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,97
11		1,2	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,80E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,97
12		1,05	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,80E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,97
13		1,35	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,68E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,71
14	160	1,2	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,68E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,71
15		1,05	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,68E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,71
16		1,35	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,53E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,39
17		1,2	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,53E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,39
18		1,05	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	3,53E-06	0,12	5,25E-03	5,25E-03	1,75	4,55	1,39
19		1,35	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,27E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,81
20		1,2	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,27E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,81
21		1,05	2,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,27E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,81
22		1,35	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,23E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,58
23	140	1,2	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,23E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,58
24		1,05	2	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,23E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,58
25		1,35	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,18E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,28
26		1,2	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,18E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,28
27		1,05	1,5	0,48	0,14	8,16E+04	9,96E-05	1,09E-02	1,18E-06	0,12	5,25E-03	4,84E-03	1,75	4,55	1,28
Borne minimale pour l'identification				0,1	0,1	1.10^2	1.10^{-14}	1.10^{-2}	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1	2	1.10^6	1.10^{-2}	10	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

TABLEAU C.39 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.27 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,10 %	1,43 %	0,50 %	1,36 %	27,06 %	99,68 %

TABLEAU C.40 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.27 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	φ	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1		1,35	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,17E-05	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	2,03
2		1,2	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,17E-05	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	2,03
3		1,05	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,17E-05	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	2,03
4		1,35	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,05E-05	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	1,79
5	180	1,2	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,05E-05	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	1,79
6		1,05	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,05E-05	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	1,79
7		1,35	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	9,09E-06	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	1,48
8		1,2	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	9,09E-06	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	1,48
9		1,05	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	9,09E-06	0,13	4,61E-03	4,98E-03	1,72	5,29	1,48
10		1,35	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	4,33E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,88
11		1,2	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	4,33E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,88
12		1,05	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	4,33E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,88
13		1,35	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	3,87E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,66
14	160	1,2	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	3,87E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,66
15		1,05	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	3,87E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,66
16		1,35	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	3,36E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,37
17		1,2	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	3,36E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,37
18		1,05	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	3,36E-06	0,13	4,61E-03	4,61E-03	1,72	5,29	1,37
19		1,35	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,45E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,73
20		1,2	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,45E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,73
21		1,05	2,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,45E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,73
22		1,35	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,30E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,53
23	140	1,2	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,30E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,53
24		1,05	2	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,30E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,53
25		1,35	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,12E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,26
26		1,2	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,12E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,26
27		1,05	1,5	0,47	8,13E+04	3,83E-04	1,12E-06	0,13	4,61E-03	4,25E-03	1,72	5,29	1,26
Borne minimale pour l'identification				0,1		1.10^{2}	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,1	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification				1		1.10^{6}	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	10	100	N/A

TABLEAU C.41 – Indicateurs de précision pour l'identification n°3.28 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

$Er_{moy,glob}$	$Er^{j_{min}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{medium}}_{moy,glob}$	$Er^{j_{max}}_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,08 %	1,45 %	0,51 %	1,28 %	27,27 %	99,70 %

TABLEAU C.42 – Tableau récapitulatif des paramètres obtenus lors de l'identification n°3.28 – $Mod^{fin}_{CL,U^{corr}_{cell}}\Big|^{\gamma=0,5,\varphi=2}_{\lambda_{air,ref}=2}$.

Point n°	Température [°C]	λ_{H_2}	λ_{air}	α	E_a [J.mol^{-1}]	$i_{0,ref}$ [A]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	D^{0*}_{eff,O_2} [cm^2.s^{-1}]	D_{eff,O_2} modélisé [cm^2.s^{-1}]	σ	j_{lim} modélisée [A.cm^{-2}]
1	180	1,35	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,04E-05	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	2,14
2		1,2	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,04E-05	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	2,14
3		1,05	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,04E-05	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	2,14
4		1,35	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	9,33E-06	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	1,88
5		1,2	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	9,33E-06	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	1,88
6		1,05	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	9,33E-06	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	1,88
7		1,35	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	8,08E-06	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	1,55
8		1,2	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	8,08E-06	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	1,55
9		1,05	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	8,08E-06	0,12	4,93E-03	5,40E-03	5,05	1,55
10	160	1,35	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,97E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,96
11		1,2	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,97E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,96
12		1,05	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,97E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,96
13		1,35	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,55E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,72
14		1,2	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,55E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,72
15		1,05	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,55E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,72
16		1,35	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,08E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,41
17		1,2	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,08E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,41
18		1,05	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	3,08E-06	0,12	4,93E-03	4,93E-03	5,05	1,41
19	140	1,35	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,38E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,78
20		1,2	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,38E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,78
21		1,05	2,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,38E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,78
22		1,35	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,23E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,57
23		1,2	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,23E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,57
24		1,05	2	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,23E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,57
25		1,35	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,07E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,29
26		1,2	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,07E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,29
27		1,05	1,5	0,48	7,88E+04	3,51E-04	1,07E-06	0,12	4,93E-03	4,48E-03	5,05	1,29
Borne minimale pour l'identification		0,1			1.10^{2}	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1.10^{-20}	N/A	0,01	N/A
Borne maximale pour l'identification		1			1.10^{6}	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	1.10^{-3}	N/A	100	N/A

C.2 Démonstration de l'obtention du modèle quasi-statique initial

Le modèle initial sera rappelé ici ainsi que les principales étapes de son obtention.

Pour rappel, la modélisation quasi-statique envisagée durant ces travaux, modélise la cellule d'une PàC comme une source de tension (U_{cell}). Cette source de tension est égale à une source de tension idéale (E_{rev}) à laquelle on soustrait les différentes pertes dites « irréversibles » qui sont généralement modélisées comme des chutes de tension. Cette modélisation est illustrée sur la figure C.25. Les lois modélisant chaque terme sont présentées ci-dessous :

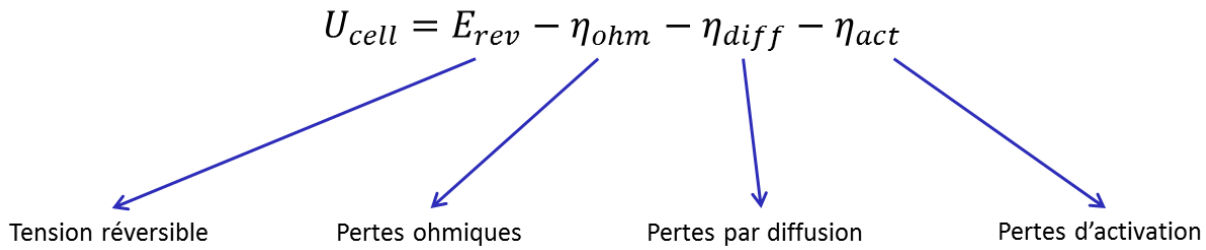


FIGURE C.25 – Illustration du modèle quasi-statique utilisé.

$\Delta\ \Delta$

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{p_{H_2}(p_{O_2}{}^{1/2})}{p_{H_2O}}\right) \tag{C.1}$$

Avec :

E_{rev}	Tension réversible de la cellule de PàC [V]
ΔG^0	Enthalpie libre de formation standard de **la vapeur d'eau** (à $p = 1$ bar) [J.mol^{-1}]
n	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel]
F	Constante de Faraday ($\approx 96\,485$ C.mol^{-1})
R	Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1})
p_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène [bar]
p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène [bar]
p_{H_2O}	Pression partielle de vapeur d'eau [bar]

$$\eta_{Ohm} = R_{HF} \times j_{cell} \tag{C.2}$$

Avec :

η_{ohm}	Pertes ohmiques (ou chute de tension ohmique) [V]
j_{cell}	Densité de courant imposée à la cellule [A.cm^{-2}]
R_{HF}	Résistance ohmique totale de la cellule de PàC[1] [Ω.cm^2]

$$\eta_{diff} = -\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) \tag{C.3}$$

Avec :

η_{diff}	Pertes par diffusion des gaz (ou chute de tension de diffusion) [V]
β	Facteur de diffusion empirique [adimensionnel]
j_{lim}	Densité de courant limite de diffusion [A.cm^{-2}]

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{C.4}$$

Avec :	η_{act}	Pertes d'activation (ou chute de tension d'activation) [V]
	α	Coefficient de transfert de charge électronique global [adimensionnel]
	j_0	Densité de courant d'échange global à l'équilibre thermodynamique [A.cm^{-2}]

Chaque relation va être explicitée dans les sections suivantes. Cependant, la relation permettant l'estimation des pertes ohmiques ne sera pas détaillée car il s'agit d'une simple loi d'Ohm en considérant une résistance globale de la PàC prenant en compte toutes les résistances (ioniques et électroniques) en son sein (voir section 2.3.3 pour plus de détails concernant cette résistance.). Néanmoins, il est à noter que cette modélisation considère que le courant de PàC est limité par la résistance ionique de l'électrolyte. Or, le courant de la PàC ne circule pas dans l'électrolyte. Mais par analogie, la relation (C.2) permet de modéliser à la fois les pertes par effet Joule dues à la conduction des protons H^+ dans l'électrolyte et les pertes par effet Joule de la conduction des électrons dans le circuit électrique total (comprenant les électrodes et plaques collectrices de courant).

C.2.1 Estimation de la tension réversible.

La tension réversible (notée E_{rev}) est le cœur du modèle car c'est la tension idéale que devrait fournir la cellule de PàC quel que soit le courant, en tenant compte de la pression des gaz (sans considérer les pertes irréversibles). Cette tension est dite réversible car, si on applique cette tension à la cellule et que l'on apporte de la chaleur, alors la cellule fonctionne en mode électrolyseur (dans des conditions idéales sans pertes).

La tension réversible se calcule grâce à la relation suivante :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \tag{C.5}$$

Avec :	E_{rev}	Tension réversible de la cellule de PàC [V]
	ΔG	Enthalpie libre de formation de l'eau [J.mol^{-1}]
	F	Constante de Faraday ($\approx 96\,485$ C.mol^{-1})
	n	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée ($n = 2$) [adimensionnel]

Dans le cas des PàCMEP-HT, on considère que l'eau est à l'état vapeur car la température de fonctionnement de la cellule est supérieure à 100 °C. On utilise donc l'enthalpie libre de formation de **l'eau vapeur**. Cette enthalpie libre de formation dépend de la température et de la pression. La dépendance à la pression peut être modélisée par une loi de Nernst. L'enthalpie libre de formation peut ainsi être exprimée par un terme standard, ΔG^0, (à $p = 1$ bar) et un terme de Nernst (tenant compte des pressions des gaz) :

$$\Delta G = \Delta G^0 - RTln\left(\frac{p_{H_2}(p_{O_2}{}^{1/2})}{p_{H_2O}}\right) \tag{C.6}$$

Avec :	ΔG^0	Enthalpie libre de formation standard de **l'eau vapeur** (à $p = 1$ bar) [J.mol^{-1}]
	p_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène [Pa]
	p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène [Pa]
	p_{H_2O}	Pression partielle de vapeur d'eau [Pa]
	R	Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1})
	T	Température de fonctionnement de la cellule [K]

En substituant la relation (C.6) dans la relation (C.5), nous obtenons la relation donnant la tension réversible :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF}ln\left(\frac{p_{H_2}(p_{O_2}{}^{1/2})}{p_{H_2O}}\right) \tag{C.7}$$

On remarque que l'expression de E_{rev} ne fait pas apparaître le courant de la cellule. De plus, la loi de Nernst est définie seulement à l'équilibre thermodynamique de la réaction, c'est-à-dire sans charge connectée aux bornes de la cellule (courant de « circulation » nul). Idéalement, la cellule devrait fournir la tension réversible quel que soit le courant, donc le courant n'apparaît pas dans la modélisation. On peut donc considérer que la tension réversible est la tension à vide (à courant nul) idéale de la cellule. C'est une tension à vide « idéale » car il existe des pertes même à courant nul comme les pertes par courant de perméation [Lab16 ; Gén16] et les pertes dues aux réactions parasites (corrosion du carbone, oxydation du Pt) [Lab16].

Afin de calculer la tension réversible, il est nécessaire de calculer l'enthalpie libre de formation standard (ΔG^0) et la loi de Nernst, compte tenu de la relation (C.7). Commençons par le calcul de ΔG^0. Pour plus de détails concernant cette démonstration, nous invitons le lecteur à consulter la thèse de M. Guillaume Fontès [Fon05, p. 34-36].

C.2.1.1 Enthalpie libre de formation standard.

L'enthalpie libre de formation standard se calcule à l'aide de l'enthalpie et de l'entropie d'après la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{C.8}$$

Avec :

ΔH^0	Variation d'enthalpie standard (à $p = 1\,\text{bar}$) [J.mol^{-1}]
ΔS^0	Variation d'entropie standard (à $p = 1\,\text{bar}$) [J.mol^{-1}.K^{-1}]
T	Température de fonctionnement de la cellule de PàC [K]

La variation d'enthalpie standard de la réaction globale se calcule à l'aide des variations d'enthalpies standards de chaque produit et de chaque réactif de la réaction globale (la relation est similaire pour la variation d'entropie) :

$$\Delta H^0 = \sum_{k=1}^{nb_{produits}} \left(\Delta H^0_{produit,k}\right)^{\nu_k} - \sum_{l=1}^{nb_{reactifs}} \left(\Delta H^0_{reactif,l}\right)^{\nu_l} = \Delta H^0_{\mathrm{H_2O}} - \Delta H^0_{\mathrm{H_2}} - \frac{1}{2}\Delta H^0_{\mathrm{O_2}} \tag{C.9}$$

Avec :

ν_k	Coefficient stœchiométrique lié à un produit k [adimensionnel]
ν_l	Coefficient stœchiométrique lié à un réactif l [adimensionnel]
$nb_{produits}$	Nombre total de produits de la réaction [adimensionnel]
$nb_{reactifs}$	Nombre total de réactifs de la réaction [adimensionnel]

Pour rappel, la réaction globale considérée est donnée par la relation (1.1), qui est rappelée ci-dessous :

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \quad \longrightarrow \quad \mathrm{H_2O} + \text{électricité} + \text{chaleur}$$

La variation d'enthalpie standard, lors de la formation de chaque constituant (gaz), dépend de la température par l'intermédiaire des capacités calorifiques des gaz considérés :

$$\Delta H^0_{gaz}(T) = \Delta H^0_{298,gaz} + \int_{298}^{T} C_{p_{gaz}}\,\mathrm{d}\theta \tag{C.10}$$

Avec :

ΔH^0_{gaz}	Variation d'enthalpie standard lors de la formation du gaz considéré (à $p = 1\,\text{bar}$) [J.mol^{-1}]
$\Delta H^0_{298,gaz}$	Variation d'enthalpie standard lors de la formation du gaz considéré à 298 K (25°C et à $p = 1\,\text{bar}$) [J.mol^{-1}]
θ	Variable d'intégration représentant la température
$C_{p_{gaz}}$	Capacité calorifique molaire à pression constante du gaz considéré [J.mol^{-1}.K^{-1}]

Remarque : La variation d'enthalpie standard lors de la formation d'un corps pur à 298 K est nulle donc $\Delta H^0_{298,H_2} = 0$ et $\Delta H^0_{298,O_2} = 0$. Pour une température différente de 298 K, il suffit

donc de calculer l'intégrale (cf. équation (C.10)).

Dans le cas de la variation d'entropie on a :

$$\Delta S^0_{gaz}(T) = \Delta S^0_{298,gaz} + \int_{298}^{T} \frac{C_{p_{gaz}}}{\theta}\,\mathrm{d}\theta \tag{C.11}$$

Avec :

ΔS^0_{gaz}	Variation d'entropie standard lors de la formation du gaz considéré (à $p = 1\,\text{bar}$) [J.mol^{-1}]
$\Delta S^0_{298,gaz}$	Variation d'entropie standard lors de la formation du gaz considéré à 298 K (25°C et à $p = 1\,\text{bar}$) [J.mol^{-1}]
θ	Variable d'intégration représentant la température
$C_{p_{gaz}}$	Capacité calorifique molaire à pression constante du gaz considéré [J.mol^{-1}.K^{-1}]

Les capacités calorifiques molaires à pression constante des gaz considérés dépendent de la température par des lois empiriques de la forme :

$$C_{p_{gaz}}(\theta) = a_1\theta^{b_1} + a_2\theta^{b_2} + a_3\theta^{b_3} + a_4\theta^{b_4}... \tag{C.12}$$

Avec les coefficients a_1, a_2, a_3, a_4... et b_1, b_2, b_3, b_4... déterminés expérimentalement, ce qui induit des différences selon les sources.

M. Fontès utilise, dans sa thèse [Fon05], des coefficients provenant du livre de messieurs James Larminie et Andrew Dicks [Lar00]. Nous avons consulté la deuxième édition de ce livre [Lar03], qui donne des coefficients permettant d'obtenir une précision de 0.6% sur les capacités calorifiques entre 300 et 3500 K [Lar03, p. 392-393]. Nous avons observé, par simulation, que les résultats obtenus à 160°C avec ces coefficients sont similaires à ceux obtenus avec les paramètres de [Fon05] pour l'hydrogène et la vapeur d'eau. En ce qui concerne l'oxygène, les coefficients donnés par [Lar03] ne sont pas exploitables (écriture incertaine et ambigüe). Nous avons choisi d'utiliser les coefficients issus de [Fon05] en supposant qu'ils sont applicables à 160°C (comme ceux donnés par [Lar03]). Ainsi, nous possédons un jeu de coefficients pour chacun des gaz. Les formules des C_p (capacités calorifiques) et les valeurs des coefficients utilisés sont résumées dans le tableau C.43.

Tableau C.43 – Tableau récapitulatif des relations donnant les capacités calorifiques ($C_p(\theta)$) et des valeurs des coefficients utilisés [Fon05, tableau 2.3 p. 36] (issus de [Lar00])

Gaz parfait	Formule utilisée	a_1 [J.mol^{-1}.K^{-1}]	a_2 [J.mol^{-1}.K^{-2}]	a_3 [J.mol^{-1}.K^{-3}]
H_2	$C_p(\theta) = a_1 + a_2\theta + a_3\theta^2$	$29,038$	$-0,8356.10^{-3}$	$2,0097.10^{-6}$
O_2		$25,699$	$12,966.10^{-3}$	$-3,8581.10^{-6}$
H_2O		$30,33$	$9,6056.10^{-3}$	$1,1829.10^{-6}$

La tension réversible peut maintenant être estimée en fonction de la température et de la pression des gaz.

La section suivante se concentrera sur l'obtention des relations modélisant les pertes d'activation et de diffusion.

C.2.2 Estimation des pertes d'activation et de diffusion des gaz.

La démonstration de l'obtention des relations modélisant les pertes d'activation (C.4) et de diffusion (C.3) à partir de l'équation de Butler-Volmer (B-V) est donnée dans la thèse de M. Guillaume Fontès [Fon05, p. 51-54] pour la PàCMEP-BT. Nous allons reproduire la démonstration

de l'obtention de ces relations dans le cadre de la PàCMEP-HT par simple analogie avec ce qui est fait dans [Fon05].

Afin de démontrer ces deux relations, nous allons considérer séparément l'anode et la cathode.

C.2.2.1 Anode

La demi-équation redox s'opérant à l'anode est rappelée ci-dessous :

$$H_2 \quad \longrightarrow \quad 2H^+ + 2e^- \tag{C.13}$$

L'équation de Butler-Volmer (B-V) appliquée à l'anode s'écrit alors (en tenant compte des activités des espèces, en assimilant pression partielle et activité des gaz et sans tenir compte de l'ordre de la réaction) :

$$j_a = j_{0,a}\left[\left(\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}}\right) exp\left\{\frac{\alpha_{o,a}nF}{RT}\eta_a\right\} - \left(\frac{p_{H^+}}{p^0_{H^+}}\right) exp\left\{-\frac{\alpha_{r,a}nF}{RT}\eta_a\right\}\right] \tag{C.14}$$

Avec :

$\alpha_{o,a}$	Coefficient de transfert de charge anodique dans le sens de l'oxydation [adimensionnel]
$\alpha_{r,a}$	Coefficient de transfert de charge anodique dans le sens de la réduction [adimensionnel]
η_a	Surtension anodique [V]
a	Activité hors équilibre thermodynamique ($i_{cell} \neq 0$)
a^0	Activité à l'équilibre thermodynamique ($i_{cell} = 0$)
$j_{0,a}$	Densité de courant d'échange anodique à l'équilibre thermodynamique [A]
j_a	Densité de courant générée par la réaction anodique [A]
p	Pression partielle hors équilibre thermodynamique ($i_{cell} \neq 0$) [bar]
p^0	Pression partielle à l'équilibre thermodynamique ($i_{cell} = 0$) [bar]

On suppose que la demi équation redox (C.13) s'opère majoritairement dans le sens de l'oxydation de l'H_2 en fonctionnement PàC. Donc à densités de courant très grandes devant $j_{0,a}$, nous considérons l'hypothèse de Tafel, c'est à dire que l'exponentielle liée à la réduction (exponentielle de droite) est négligeable devant l'exponentielle liée à l'oxydation (exponentielle de gauche).

L'équation (C.14) devient alors :

$$j_a \approx j_{0,a}\left(\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}}\right) exp\left\{\frac{\alpha_{o,a}nF}{RT}\eta_a\right\} \tag{C.15}$$

Que l'on peut inverser afin d'obtenir :

$$\eta_a \approx \frac{RT}{\alpha_a nF} ln\left(\frac{j_a}{j_{0,a}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a nF} ln\left(\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}}\right) \tag{C.16}$$

Remarque : Le coefficient de transfert anodique dans le sens de l'oxydation ($\alpha_{o,a}$) sera simplement noté α_a afin de simplifier les équations.

Le premier terme de cette équation (C.16) représente les pertes d'activation et le second terme les pertes par diffusion des gaz. Considérons uniquement les pertes par diffusion :

$$\eta_{diff,a} \approx \frac{RT}{\alpha_a nF} ln\left(\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}}\right) \tag{C.17}$$

Avec :

$\eta_{diff,a}$	Pertes par diffusion anodiques [V]
α_a	Coefficient de transfert électronique anodique [adimensionnel]

En considérant que la diffusion des gaz est régie par une loi de Fick, on peut montrer que (démonstration sur [Fon05, p. 52-53]) :

$$\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}} = 1 - \frac{j_a}{j_{lim,H_2}} \tag{C.18}$$

Avec : | j_{lim,H_2} Densité de courant limite de diffusion de l'hydrogène [A.cm^{-2}]

En substituant l'équation (C.18) dans (C.17) et en supposant que la densité de courant anodique est égale à la densité de courant de cellule j_{cell}, on obtient finalement une loi semblable à la loi (C.3) mais modélisant uniquement la chutes de tension de diffusion anodique :

$$\eta_{diff,a} \approx \frac{RT}{\alpha_a nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim,H_2}}\right) \tag{C.19}$$

Notons que si l'on prend en compte l'ordre de la réaction dans le sens de l'oxydation $\gamma_{o,a}$ comme puissance du ratio $^{p_{H_2}}/_{p^0_{H_2}}$ dans la loi de B-V (C.14), nous obtenons la relation de diffusion suivante (avec $\gamma_{o,a}$ simplement noté γ_a) :

$$\eta_{diff,a} \approx \frac{\gamma_a RT}{\alpha_a nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim,H_2}}\right) \tag{C.20}$$

Avec : | γ_a Ordre de la réaction d'oxydation de l'H_2 (ROH) à l'anode [adimensionnel]

Le LAPLACE a introduit le coefficient de diffusion $\beta_a = {}^{\alpha_a}/_{\gamma_a}$ afin d'obtenir de meilleurs résultats de modélisation. On considère que ce coefficient tient compte de l'inhomogénéité de la répartition de courant sur la surface de la cellule qui dépend du matériau d'électrode et notamment de sa porosité [Lab16, p. 90].

Nous allons maintenant traiter rapidement le cas de la cathode.

C.2.2.2 Cathode

La demi-équation redox s'opérant à la cathode est rappelée ci-dessous :

$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \quad \longrightarrow \quad H_2O \tag{C.21}$$

L'équation de B-V appliquée à la cathode s'écrit alors (en tenant compte des activités des espèces, en assimilant pression partielle et activité des gaz et sans tenir compte de l'ordre de la réaction) :

$$j_c = j_{0,c}\left[\left(\frac{a_{H_2O}}{a^0_{H_2O}}\right) exp\left\{\frac{\alpha_{o,c} nF}{RT}\eta_c\right\} - \left(\frac{p_{H^+}}{p^0_{H^+}}\right)\left(\frac{p_{O_2}}{p^0_{O_2}}\right) exp\left\{-\frac{\alpha_{r,c} nF}{RT}\eta_c\right\}\right] \tag{C.22}$$

Avec :

$\alpha_{o,c}$	Coefficient de transfert de charge cathodique dans le sens de l'oxydation [adimensionnel]
$\alpha_{r,c}$	Coefficient de transfert de charge cathodique dans le sens de la réduction [adimensionnel]
η_c	Surtension cathodique [V]
a	Activité hors équilibre thermodynamique ($i_{cell} \neq 0$)
a^0	Activité à l'équilibre thermodynamique ($i_{cell} = 0$)
$j_{0,c}$	Densité de courant d'échange cathodique à l'équilibre thermodynamique [A]
j_c	Densité de courant générée par la réaction cathodique [A]
p	Pression partielle hors équilibre thermodynamique ($i_{cell} \neq 0$) [bar]
p^0	Pression partielle à l'équilibre thermodynamique ($i_{cell} = 0$) [bar]

Nous faisons l'hypothèse que l'activité des protons H^+ est constante et égale à l'activité à l'équilibre. Ceci est une première approximation afin d'obtenir un modèle de base qui peut être étoffé en prenant en compte une loi de diffusion des protons H^+ dans la CA par exemple [Ral11 ; Zei11]. Nous allons considérer que la constante de temps de réapprovisionnement de ces ions est négligeable devant les autres constantes de temps de diffusion des gaz. Ainsi, on suppose que : $a_{H^+} = a^0_{H^+}$.

L'équation (C.22) peut alors s'écrire :

$$j_c = j_{0,c}\left[\left(\frac{a_{H_2O}}{a^0_{H_2O}}\right) exp\left\{\frac{\alpha_{o,c}nF}{RT}\eta_c\right\} - \left(\frac{p_{O_2}}{p^0_{O_2}}\right) exp\left\{-\frac{\alpha_{r,c}nF}{RT}\eta_c\right\}\right] \tag{C.23}$$

Nous pouvons ensuite appliquer l'hypothèse de Tafel car, en mode PàC, la réaction se fait majoritairement dans le sens de la réduction de l'oxygène à la cathode. L'exponentielle liée à l'oxydation est donc supposée négligeable, ce qui nous permet d'obtenir la relation suivante dont le premier terme correspond aux pertes d'activation et le second terme aux pertes par diffusion cathodiques (en supposant que la densité de courant cathodique $j_c = -j_{cell}$) :

$$\eta_c \approx -\frac{RT}{\alpha_c nF} ln\left(\frac{j_c}{j_{0,c}}\right) + \frac{RT}{\alpha_c nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim,O_2}}\right) \tag{C.24a}$$

(C.24b)

Avec :	$\eta_{diff,c}$	Pertes par diffusion cathodiques [V]
	α_c	Coefficient de transfert électronique cathodique [adimensionnel]
	j_{lim,O_2}	Densité de courant limite de diffusion de l'oxygène [A.cm^{-2}]

La chute de tension de diffusion totale est la somme des deux chutes de tension anodique et cathodique. La manière la plus simple d'obtenir une équation globale de diffusion est d'introduire des paramètres globaux (cf. équation (C.25)) : β, γ et j_{lim} (ce qui revient à négliger la chute de tension anodique). Nous rajoutons un signe négatif pour que les pertes soient positives par convention, afin de les soustraire à la tension réversible de la cellule dans le modèle quasi-statique.

$$\eta_{diff} \approx -\frac{RT}{\beta nF} ln\left(1 - \frac{j_{cell}}{j_{lim}}\right) \tag{C.25a}$$

$$\text{avec } \beta = {}^{\alpha}/_{\gamma} \tag{C.25b}$$

Avec :	γ	Ordre de la réaction [adimensionnel]

Les pertes d'activation globales s'obtiennent de la même façon, à ceci prés qu'il est possible d'obtenir une loi globale directement via la somme mathématique des pertes d'activation anodiques et cathodiques. Les paramètres globaux α et j_0 dépendent des paramètres à chaque électrode via les relations (C.26b) et (C.26c) [Lab16, p. 82 ; Fon05, p. 48] :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} ln\left(\frac{j_{cell}}{j_0}\right) \tag{C.26a}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{\alpha_a \alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c} \tag{C.26b}$$

$$\text{et } j_0 = j_{0,a}^{\frac{\alpha}{\alpha_a}} j_{0,c}^{\frac{\alpha}{\alpha_c}} \tag{C.26c}$$

Ce sont ces deux dernières équations que nous avons utilisées dans notre étude pour modéliser les pertes par diffusion et les pertes d'activation de manière globale. Les pertes anodiques étant souvent considérées négligeables devant les pertes cathodiques, nous pouvons considérer que ces lois globales sont, en réalité, les relations donnant les pertes d'activation et par diffusion cathodiques respectivement. Notons que le paramètre γ global, dans la relation (C.25), n'a de sens que si l'anode est négligée car il correspond ainsi à l'ordre de la réaction cathodique.

Références bibliographiques du chapitre

[Fon05] G. Fontès. “Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques”. Thèse de doct. 2005.

[Gén16] T. Génevé. “Méthodes de Diagnostic Des Piles à Combustible”. Thèse de doct. Fév. 2016.

[Lab16] I. Labach. “Caractérisation et modélisation de Piles à combustible et d'Electrolyseurs PEM à conditions opératoires variables, en vue de leur association”. Thèse de doct. INP Toulouse, 2016.

[Lar00] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. First edition. Wiley, 2000.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Second edition. Wiley, 2003.

[Ral11] O. Rallières. “Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM”. Thèse de doct. 2011.

[Wik18] Wikipédia. *L'encyclopédie libre*. Wikimedia Foundation, 2018.

[Zei11] M. Zeidan. “Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration”. Theses. INP Toulouse, 2011.

Annexe D

Compléments au chapitre 4 - Étude du vieillissement de la PàCMEP-HT en monocellule et en empilement

Sommaire du chapitre

D.1 Complément à la section 4.3 - Cas des monocellules (MC) 367
D.2 Complément à la section 4.4 - Cas de l'Empilement MutliCellule (EMC) 379

D.1 Complément à la section 4.3 - Cas des monocellules (MC)

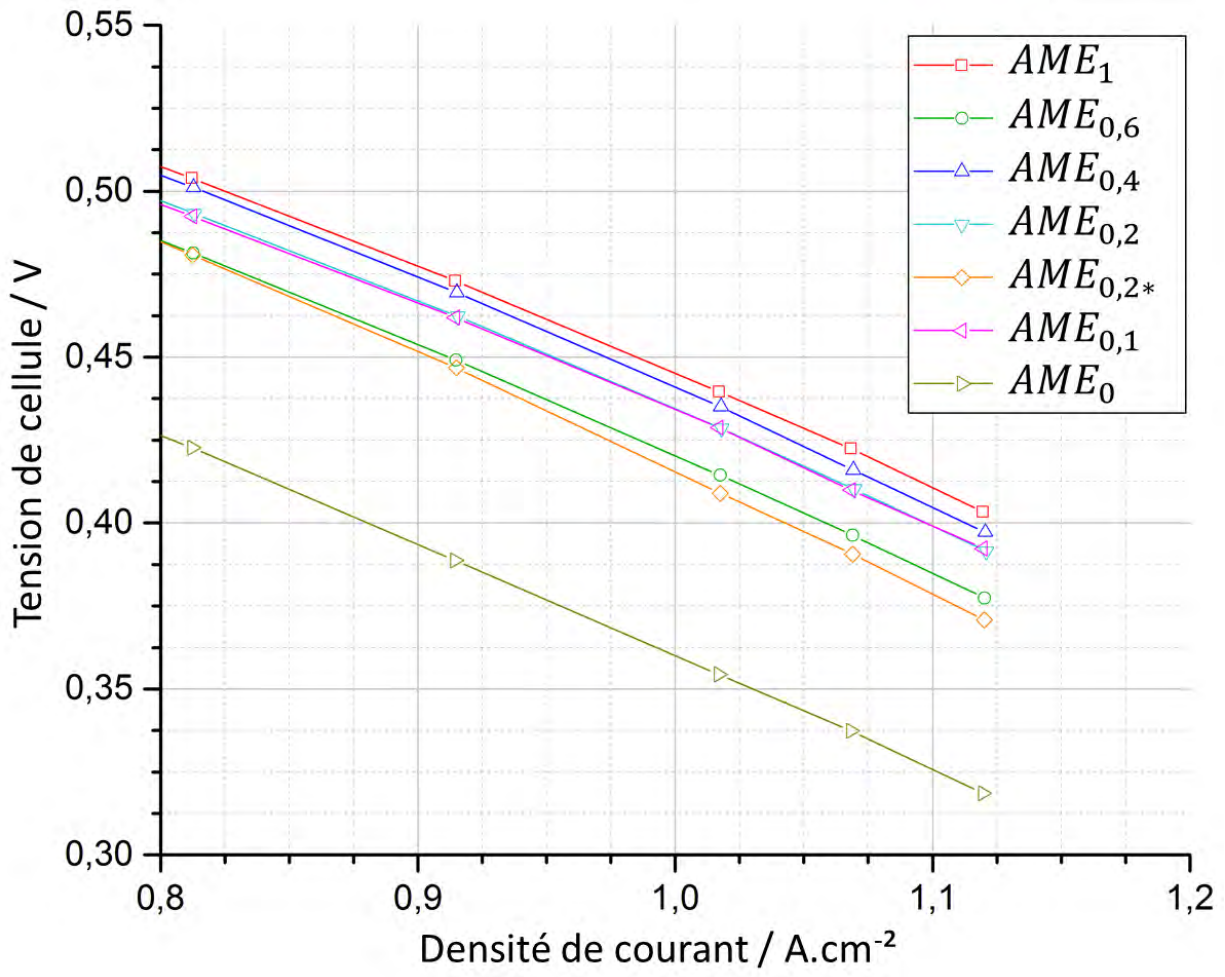


FIGURE D.1 – Premières courbes de polarisation pour chaque AME avec un grossissement entre 0,8 A.cm^{-2} et 1,1 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

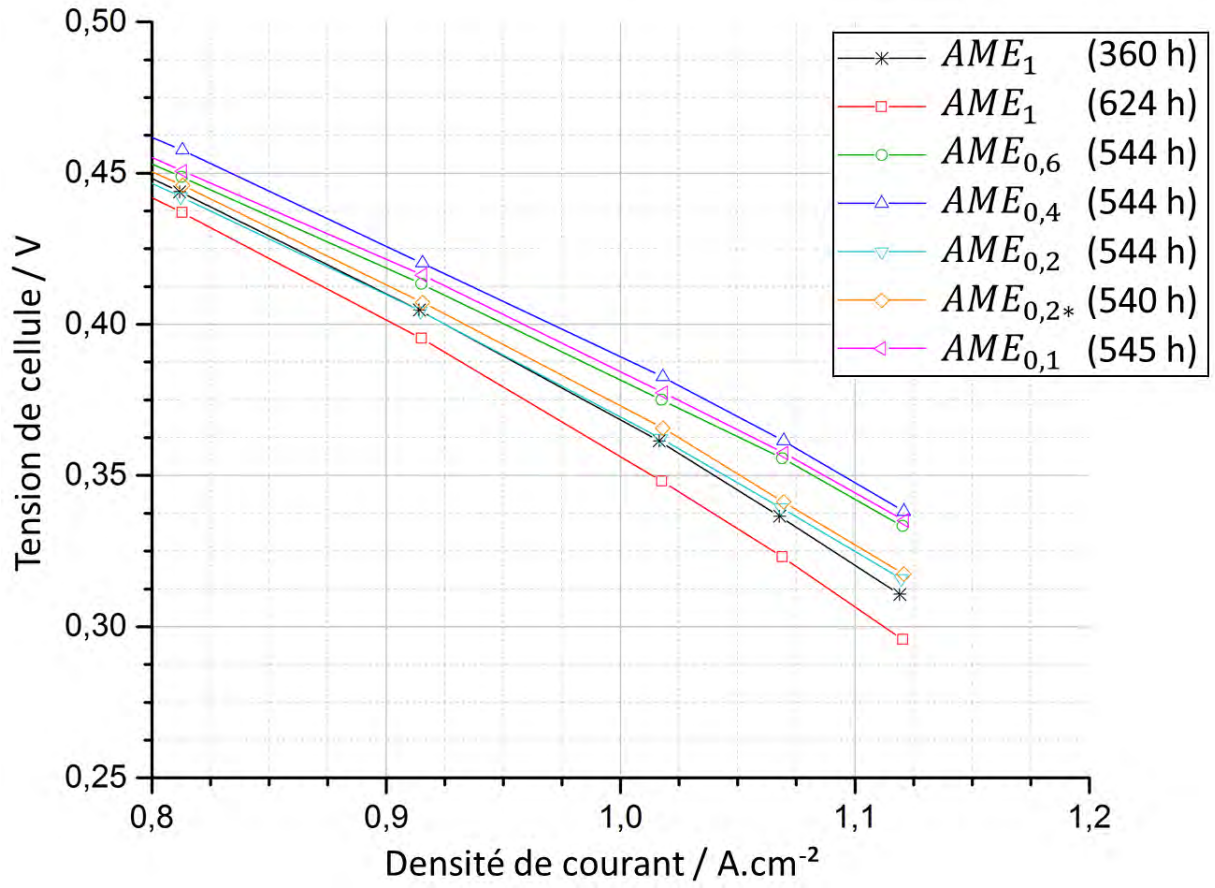


FIGURE D.2 – Dernières courbes de polarisation pour chaque AME et avant dernière courbe de polarisation (360 h) pour l'AME_1 ($\ast$) avec un grossissement entre 0,8 $A.cm^{-2}$ et 1,1 $A.cm^{-2}$. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - 160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

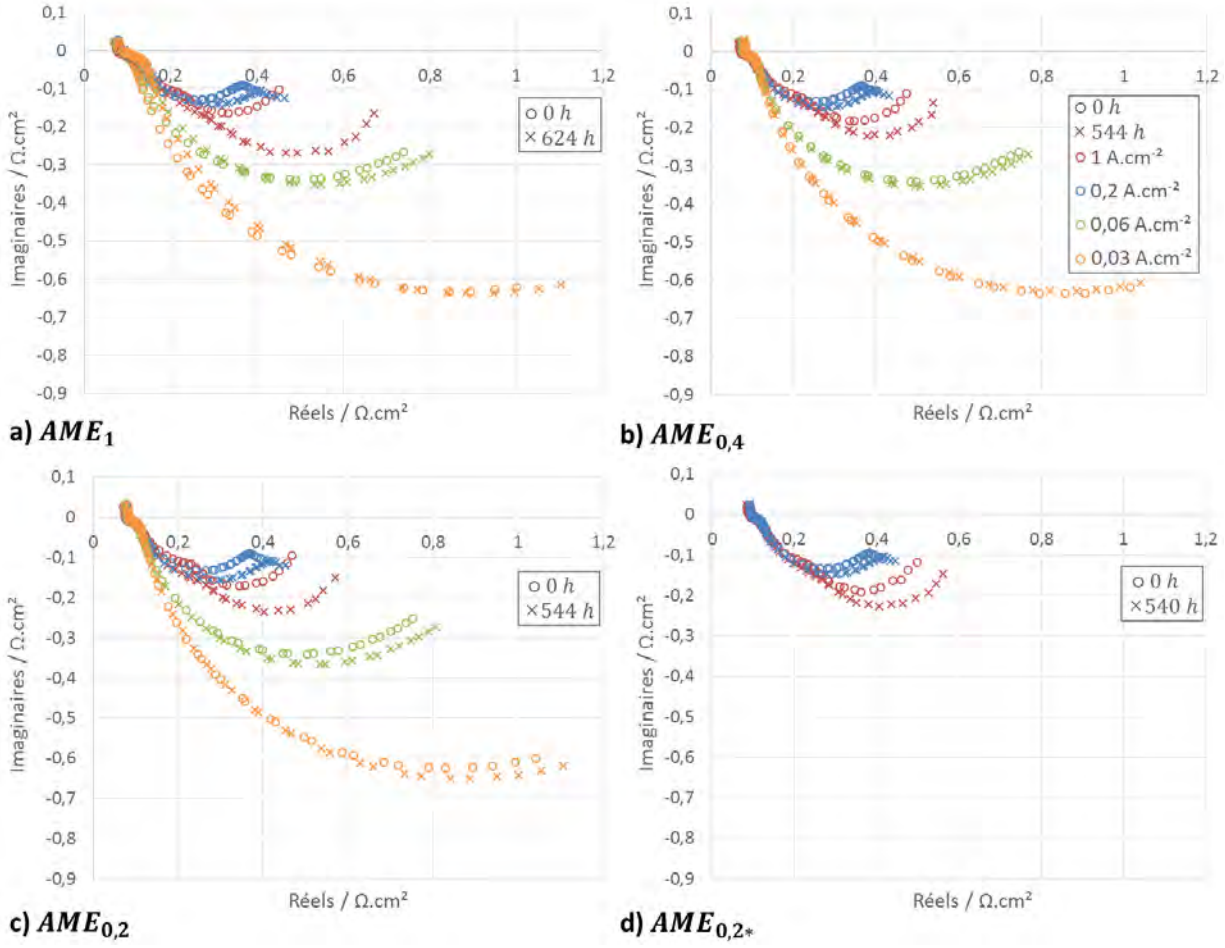


FIGURE D.3 – Spectres d'impédance, représentés dans un diagramme de Nyquist, obtenus durant le tracé des courbes de polarisation par paliers de courant (à 1 , 0,2 , 0,06 et 0,03 $A.cm^{-2}$) entre 20 kHz et 1 Hz et concernant l'AME_1 (**a**), l'$AME_{0,4}$ (**b**), l'$AME_{0,2}$ (**c**) et l'$AME_{0,2*}$[a] (**d**). Conditions opératoires : H_2/air - 160 °C - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

a. Lors de l'essai avec l'$AME_{0,2*}$, les densités de courant inférieures à 0,2 $A.cm^{-2}$ n'ont pas été explorées. C'est pourquoi certains spectres d'impédances sont absents sur la figure **d**.

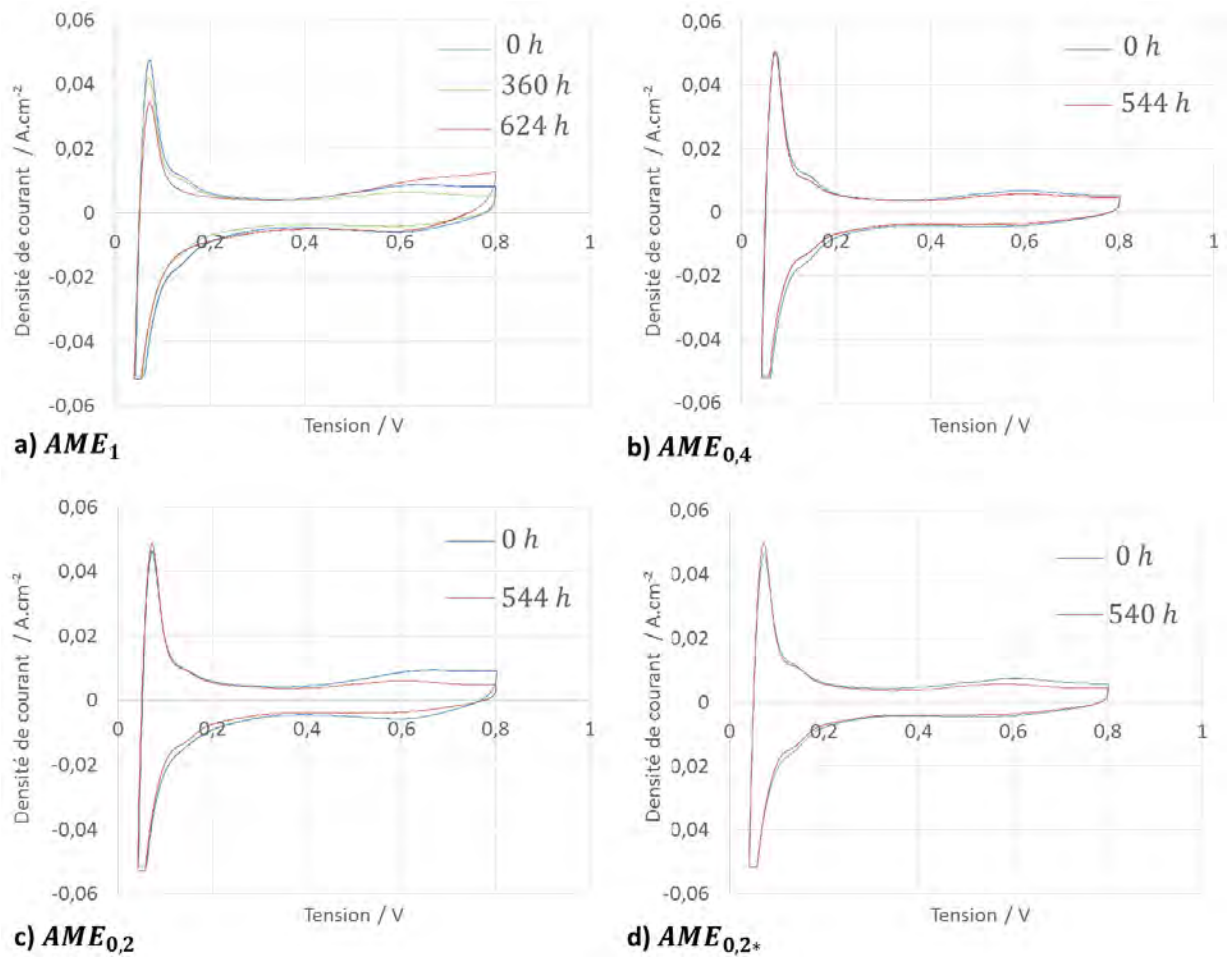


FIGURE D.4 – Voltammogrammes obtenus lors de la première et dernière voltammétrie cyclique concernant l'AME_1 (**a** : voltammogramme à 360 h également présent en vert), l'$AME_{0,4}$ (**b**), l'$AME_{0,2}$ (**c**) et l'$AME_{0,2*}$ (**d**). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

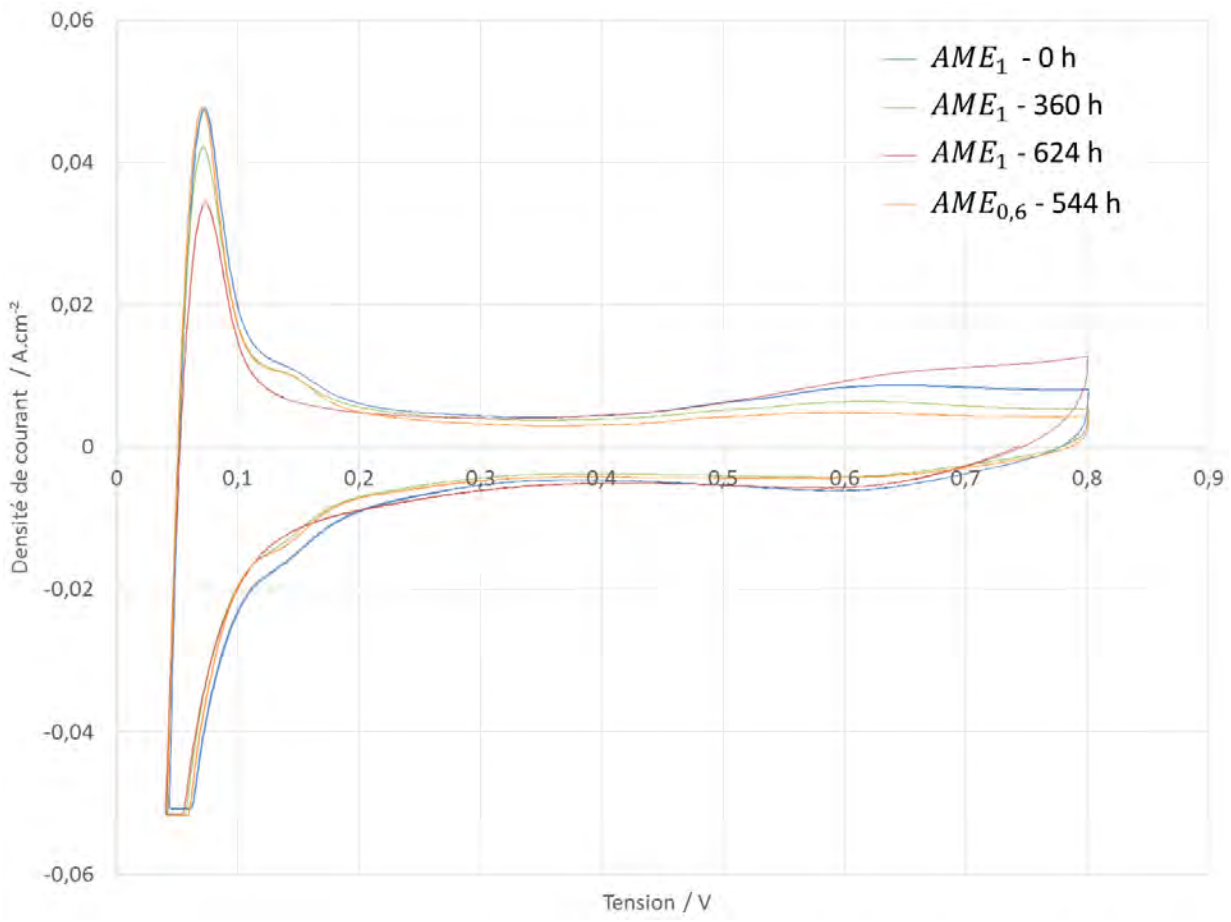


FIGURE D.5 – Voltammogrammes obtenus par voltammétrie cyclique à 0 h (bleu), 360 h (vert) et 624 h (rouge) avec l'AME_1 et l'$AME_{0,6}$ (orange). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} – Pas de mesure : 1 mV.

TABLEAU D.1 – Tableau récapitulatif des différentes identifications paramétriques en liens avec les essais d'endurance. « Modèle initial » désigne le modèle de tension de cellule servant de base à l'élaboration d'un modèle PàCMEP-HT dans ces travaux (cf. équation (3.5) page 113).

Désignation	Commentaire
Id n°4.1 – $Mod^{init}_{AME_1}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec α fixé à 0,5 (cf. équation (4.6) page 180) et données de l'AME_1
Id n°4.2 – $Mod^{init}_{AME_{0,6}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec α fixé à 0,5 (cf. équation (4.6) page 180) et données de l'$AME_{0,6}$
Id n°4.3 – $Mod^{init}_{AME_{0,4}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec α fixé à 0,5 (cf. équation (4.6) page 180) et données de l'$AME_{0,4}$
Id n°4.4 – $Mod^{init}_{AME_{0,2}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec α fixé à 0,5 (cf. équation (4.6) page 180) et données de l'$AME_{0,2}$
Id n°4.5 – $Mod^{init}_{AME_{0,2*}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec α fixé à 0,5 (cf. équation (4.6) page 180) et données de l'$AME_{0,2*}$
Id n°4.6 – $Mod^{init}_{AME_{0,1}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec α fixé à 0,5 (cf. équation (4.6) page 180) et données de l'$AME_{0,1}$
Id n°4.7 – $Mod^{init}_{AME_0}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec α fixé à 0,5 (cf. équation (4.6) page 180) et données de l'AME_0
Id n°4.8 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_1}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec j_0 dépendant de la SEA ($i_0(SEA)$), α fixé à 0,5 et données de l'AME_1 (cf. équation (4.7) page 183)
Id n°4.9 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_{0,6}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec j_0 dépendant de la SEA ($i_0(SEA)$), α fixé à 0,5 et données de l'$AME_{0,6}$ (cf. équation (4.7) page 183)
Id n°4.10 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_{0,4}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec j_0 dépendant de la SEA ($i_0(SEA)$), α fixé à 0,5 et données de l'$AME_{0,4}$ (cf. équation (4.7) page 183)
Id n°4.11 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_{0,2}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec j_0 dépendant de la SEA ($i_0(SEA)$), α fixé à 0,5 et données de l'$AME_{0,2}$ (cf. équation (4.7) page 183)
Id n°4.12 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_{0,2*}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec j_0 dépendant de la SEA ($i_0(SEA)$), α fixé à 0,5 et données de l'$AME_{0,2*}$ (cf. équation (4.7) page 183)
Id n°4.13 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_{0,1}}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec j_0 dépendant de la SEA ($i_0(SEA)$), α fixé à 0,5 et données de l'$AME_{0,1}$ (cf. équation (4.7) page 183)
Id n°4.14 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_0}\big\vert_{\alpha=0,5}$	Modèle initial avec j_0 dépendant de la SEA ($i_0(SEA)$), α fixé à 0,5 et données de l'AME_0 (cf. équation (4.7) page 183)

TABLEAU D.2 – Indicateurs de précision (D.2a) et paramètres obtenus (D.2b) lors de l'identification n°4.1 – $Mod^{init}_{AME_1}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,39 %	1,89 %	99,94 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,99E-06	9,69E-02	1,93
40	2,33E-06	9,69E-02	1,77
136	2,01E-06	9,69E-02	1,68
192	2,07E-06	9,69E-02	1,65
360	1,72E-06	9,69E-02	1,60
624	1,71E-06	9,69E-02	1,54
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.3 – Indicateurs de précision (D.3a) et paramètres obtenus (D.3b) lors de l'identification n°4.2 – $Mod^{init}_{AME_{0,6}}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,23 %	1,04 %	99,98 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,32E-06	8,85E-02	2,00
41	2,15E-06	8,85E-02	1,90
136	1,96E-06	8,85E-02	1,89
208	1,89E-06	8,85E-02	1,87
304	1,80E-06	8,85E-02	1,84
376	1,73E-06	8,85E-02	1,83
472	1,65E-06	8,85E-02	1,82
544	1,58E-06	8,85E-02	1,82
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.4 – Indicateurs de précision (D.4a) et paramètres obtenus (D.4b) lors de l'identification n°4.3 – $Mod^{init}_{AME_{0,4}}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,24 %	1,75 %	99,97 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,97E-06	9,81E-02	1,84
42	2,32E-06	9,81E-02	1,77
136	2,16E-06	9,81E-02	1,81
208	2,01E-06	9,81E-02	1,71
303	1,76E-06	9,81E-02	1,74
374	1,79E-06	9,81E-02	1,71
470	1,65E-06	9,81E-02	1,66
544	1,60E-06	9,81E-02	1,66
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.5 – Indicateurs de précision (D.5a) et paramètres obtenus (D.5b) lors de l'identification n°4.4 – $Mod^{init}_{AME_{0,2}}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,21 %	0,86 %	99,99 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,44E-06	9,21E-02	1,95
41	1,89E-06	9,21E-02	1,80
137	1,96E-06	9,21E-02	1,77
208	1,86E-06	9,21E-02	1,72
305	1,58E-06	9,21E-02	1,66
377	1,55E-06	9,21E-02	1,66
473	1,50E-06	9,21E-02	1,66
544	1,48E-06	9,21E-02	1,65
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.6 – Indicateurs de précision (D.6a) et paramètres obtenus (D.6b) lors de l'identification n°4.5 – $Mod^{init}_{AME_{0,2*}}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,20 %	0,92 %	99,99 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,71E-06	9,86E-02	1,81
35	2,40E-06	9,86E-02	1,73
132	2,21E-06	9,86E-02	1,69
203	2,25E-06	9,86E-02	1,69
299	2,08E-06	9,86E-02	1,66
371	1,65E-06	9,86E-02	1,71
467	1,74E-06	9,86E-02	1,65
540	1,74E-06	9,86E-02	1,65
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.7 – Indicateurs de précision (D.7a) et paramètres obtenus (D.7b) lors de l'identification n°4.6 – $Mod^{init}_{AME_{0,1}}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,29 %	1,64 %	99,96 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,41E-06	9,26E-02	2,01
41	2,23E-06	9,26E-02	1,93
137	2,21E-06	9,26E-02	1,86
209	1,95E-06	9,26E-02	1,84
305	1,80E-06	9,26E-02	1,82
376	1,71E-06	9,26E-02	1,80
473	1,66E-06	9,26E-02	1,77
545	1,50E-06	9,26E-02	1,75
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.8 – Indicateurs de précision (D.8a) et paramètres obtenus (D.8b) lors de l'identification n°4.7 – $Mod^{init}_{AME_0}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,17 %	3,93 %	99,58 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	j_0 [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	8,28E-07	8,02E-02	2,13
90	8,59E-07	8,02E-02	0,77
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	8.10^{-2}	0,22
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	5.10^{-1}	4,42

TABLEAU D.9 – Indicateurs de précision (D.9a) et paramètres obtenus (D.9b) lors de l'identification n°4.8 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_1}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,74 %	3,31 %	99,83 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	$j_{0\,ref}$ [A.cm^{-2}]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,33E-06	2,27E-06	8,76E-02	2,22
40	2,33E-06	2,40E-06	8,76E-02	1,92
136	2,33E-06	2,27E-06	8,76E-02	1,77
192	2,33E-06	2,38E-06	8,76E-02	1,74
360	2,33E-06	2,10E-06	8,76E-02	1,65
624	2,33E-06	1,43E-06	8,76E-02	1,60
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.10 – Indicateurs de précision (D.10a) et paramètres obtenus (D.10b) lors de l'identification n°4.9 – $Mod^{init,i_0(SEA)}_{AME_{0,6}}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,49 %	1,84 %	99,92 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	$j_{0\,ref}$ [A.cm^{-2}]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	1,85E-06	1,95E-06	8,38E-02	2,16
41	1,85E-06	1,91E-06	8,38E-02	2,02
208	1,85E-06	1,88E-06	8,38E-02	1,94
304	1,85E-06	1,87E-06	8,38E-02	1,89
376	1,85E-06	1,83E-06	8,38E-02	1,87
472	1,85E-06	1,80E-06	8,38E-02	1,85
544	1,85E-06	1,88E-06	8,38E-02	1,83
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.11 – Indicateurs de précision (D.11a) et paramètres obtenus (D.11b) lors de l'identification n°4.10 – $Mod_{AME_{0,4}}^{init,i_0(SEA)}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,67 %	3,38 %	99,83 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	$j_{0,ref}$ [A.cm^{-2}]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	1,94E-06	2,11E-06	9,06E-02	2,09
42	1,94E-06	2,06E-06	9,06E-02	1,90
136	1,94E-06	2,07E-06	9,06E-02	1,93
208	1,94E-06	2,02E-06	9,06E-02	1,80
303	1,94E-06	1,96E-06	9,06E-02	1,79
374	1,94E-06	1,81E-06	9,06E-02	1,77
470	1,94E-06	2,12E-06	9,06E-02	1,69
544	1,94E-06	2,02E-06	9,06E-02	1,69
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.12 – Indicateurs de précision (D.12a) et paramètres obtenus (D.12b) lors de l'identification n°4.11 – $Mod_{AME_{0,2}}^{init,i_0(SEA)}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,59 %	1,95 %	99,91 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	$j_{0,ref}$ [A.cm^{-2}]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	1,81E-06	1,68E-06	8,56E-02	2,19
41	1,81E-06	1,80E-06	8,56E-02	1,91
137	1,81E-06	1,85E-06	8,56E-02	1,88
208	1,81E-06	1,80E-06	8,56E-02	1,81
305	1,81E-06	1,76E-06	8,56E-02	1,71
377	1,81E-06	1,77E-06	8,56E-02	1,71
473	1,81E-06	1,80E-06	8,56E-02	1,70
544	1,81E-06	1,80E-06	8,56E-02	1,68
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.13 – Indicateurs de précision (D.13a) et paramètres obtenus (D.13b) lors de l'identification n°4.12 – $Mod_{AME_{0,2*}}^{init,i_0(SEA)}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,56 %	1,25 %	99,89 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	$j_{0,ref}$ [A.cm^{-2}]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	2,13E-06	2,07E-06	8,86E-02	2,02
35	2,13E-06	2,27E-06	8,86E-02	1,88
132	2,13E-06	2,23E-06	8,86E-02	1,81
299	2,13E-06	2,10E-06	8,86E-02	1,76
371	2,13E-06	2,14E-06	8,86E-02	1,76
467	2,13E-06	2,20E-06	8,86E-02	1,71
540	2,13E-06	2,25E-06	8,86E-02	1,70
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-8}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.14 – Indicateurs de précision (D.14a) et paramètres obtenus (D.14b) lors de l'identification n°4.13 – $Mod_{AME_{0,1}}^{init,i_0(SEA)}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
0,61 %	2,21 %	99,88 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	$j_{0,ref}$ [A.cm^{-2}]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	1,91E-06	1,98E-06	8,54E-02	2,23
41	1,91E-06	2,03E-06	8,54E-02	2,10
137	1,91E-06	1,96E-06	8,54E-02	2,01
209	1,91E-06	1,96E-06	8,54E-02	1,94
305	1,91E-06	1,90E-06	8,54E-02	1,90
376	1,91E-06	1,81E-06	8,54E-02	1,86
473	1,91E-06	1,95E-06	8,54E-02	1,83
545	1,91E-06	1,92E-06	8,54E-02	1,78
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	N/A	1.10^{-6}	1,13
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	22,12

TABLEAU D.15 – Indicateurs de précision (D.15a) et paramètres obtenus (D.15b) lors de l'identification n°4.14 – $Mod_{AME_0}^{init,i_0(SEA)}\Big|_{\alpha=0,5}$.

(a) Indicateurs de précision

$Er_{moy,glob}$	$Er_{max,glob}$	R^2
1,20 %	3,85 %	99,57 %

(b) Paramètres identifiés

Instant [h]	$j_{0,ref}$ [A.cm^{-2}]	j_0 modélisée [A.cm^{-2}]	β	j_{lim} [A.cm^{-2}]
0	8,29E-07	8,99E-07	8,15E-02	2,10
90	8,29E-07	7,83E-07	8,15E-02	0,77
Borne minimale pour l'identification	1.10^{-14}	N/A	8.10^{-2}	0,22
Borne maximale pour l'identification	1.10^{-2}	N/A	5.10^{-1}	4,42

D.2 Complément à la section 4.4 - Cas de l'Empilement MutliCellule (EMC)

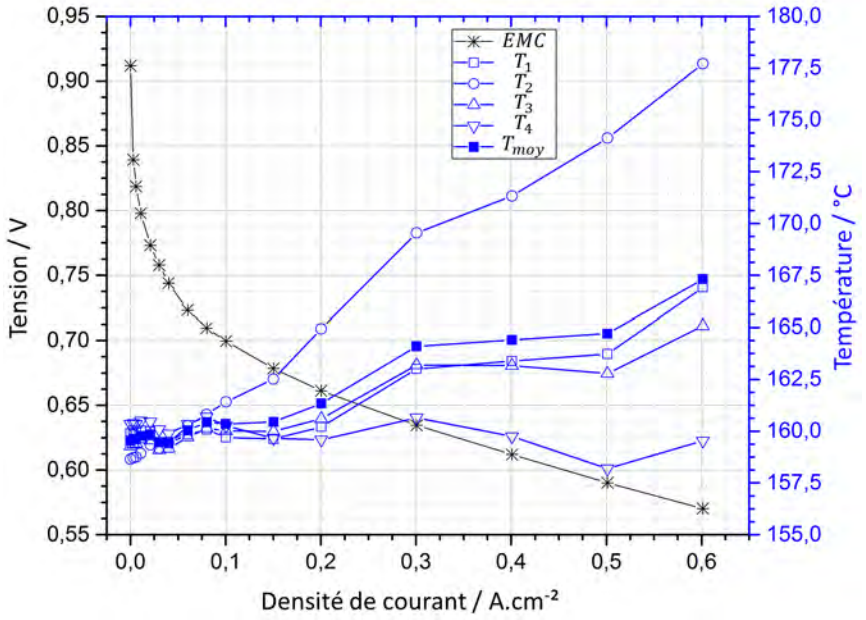


FIGURE D.6 – Première courbe de polarisation de l'EMC (axe de gauche : ∗et noir) et températures associées (axe de droite : bleu) mesurées à l'aide de 4 thermocouples (T1 à T4) positionnés à l'intérieur de certaines plaques d'écoulement des gaz (1 correspond au côté anodique et 4 au côté cathodique). La moyenne des quatre thermocouples est également donnée (T_{moy} : ■) Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - Pressions : P^*_{atm}.

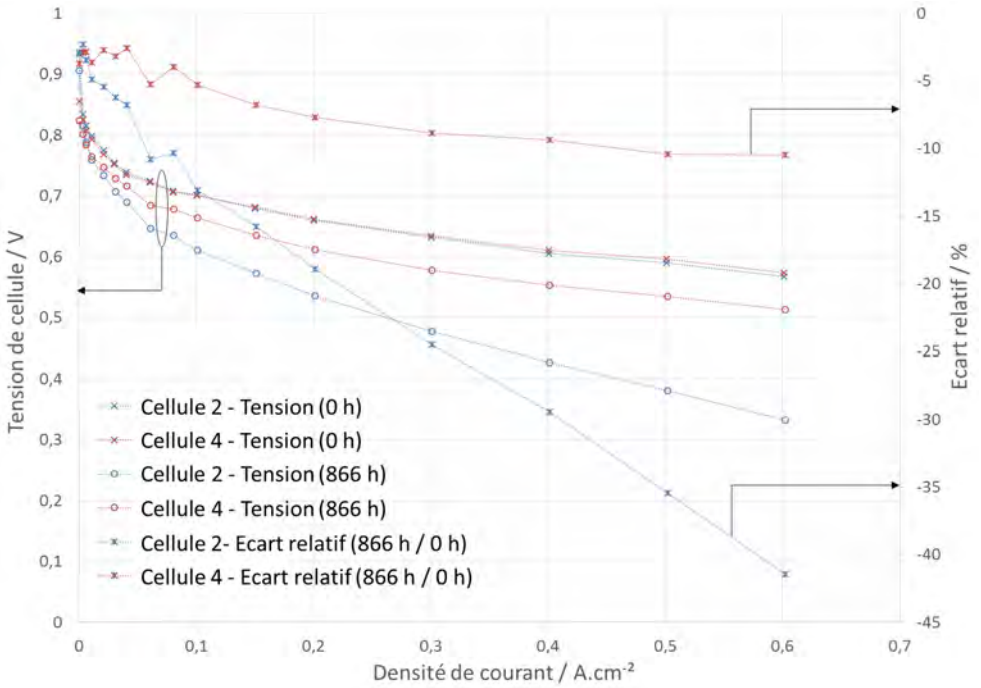


FIGURE D.7 – Premières (× : 0 h) et dernières (○ : 866 h) courbes de polarisation et écarts relatifs associés (axe de droite : ∗) des cellules C2 (bleu) et C4 (rouge) obtenues par paliers de courant. Conditions opératoires : H_2/air - Surstœchiométries : 1,2/2 - ∼160 °C - Pressions : P^*_{atm}.

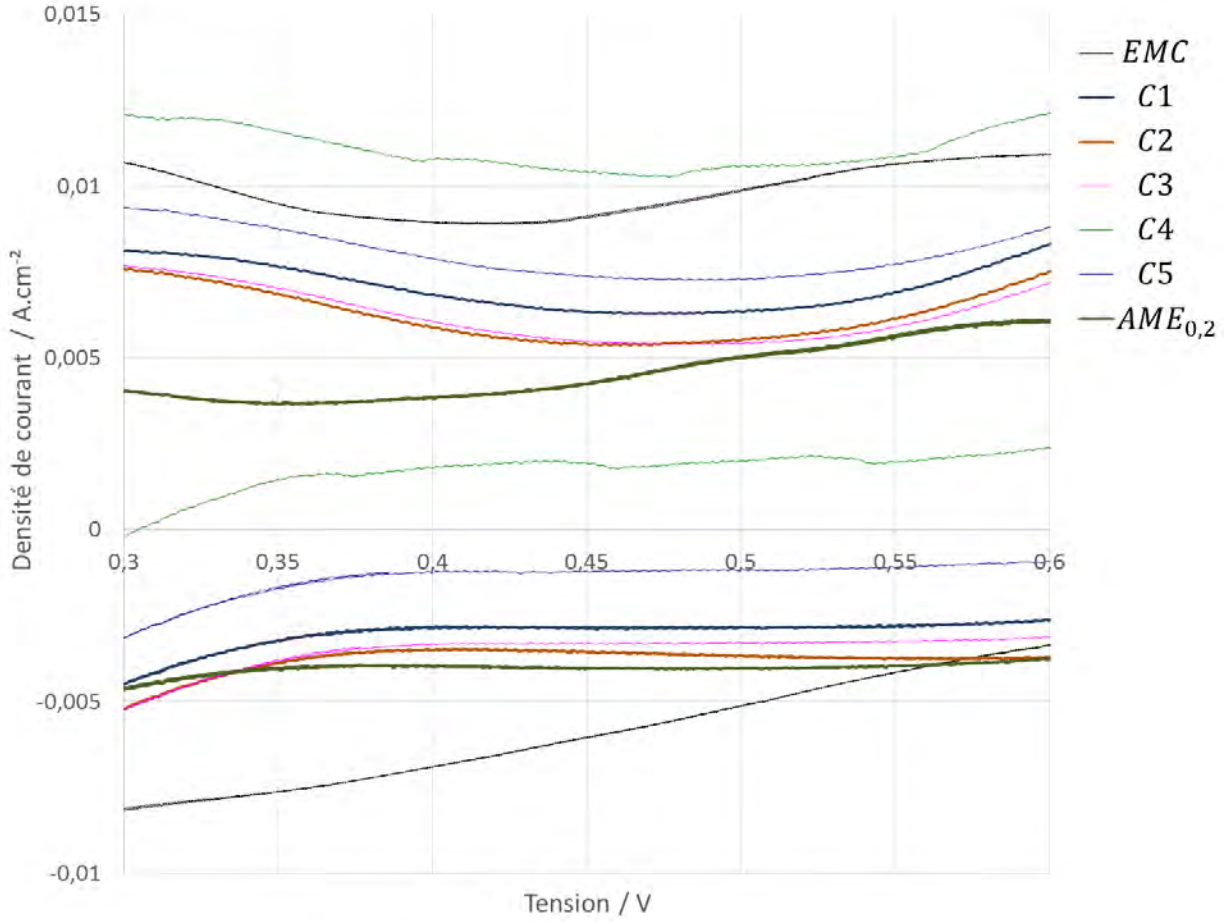


FIGURE D.8 – Voltammogrammes, avec grossissement des plateaux hauts et bas, de l'EMC, des cellules de l'EMC et de l'$AME_{0,2}$ obtenus aux alentours de 500 h (529 h et 544 h respectivement pour l'EMC et l'$AME_{0,2}$). Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,021/0,077 NL.min^{-1} pour l'$AME_{0,2}$ et 0,096/0,371 NL.min^{-1} sinon - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} pour l'EMC et 40 mV.s^{-1} sinon - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

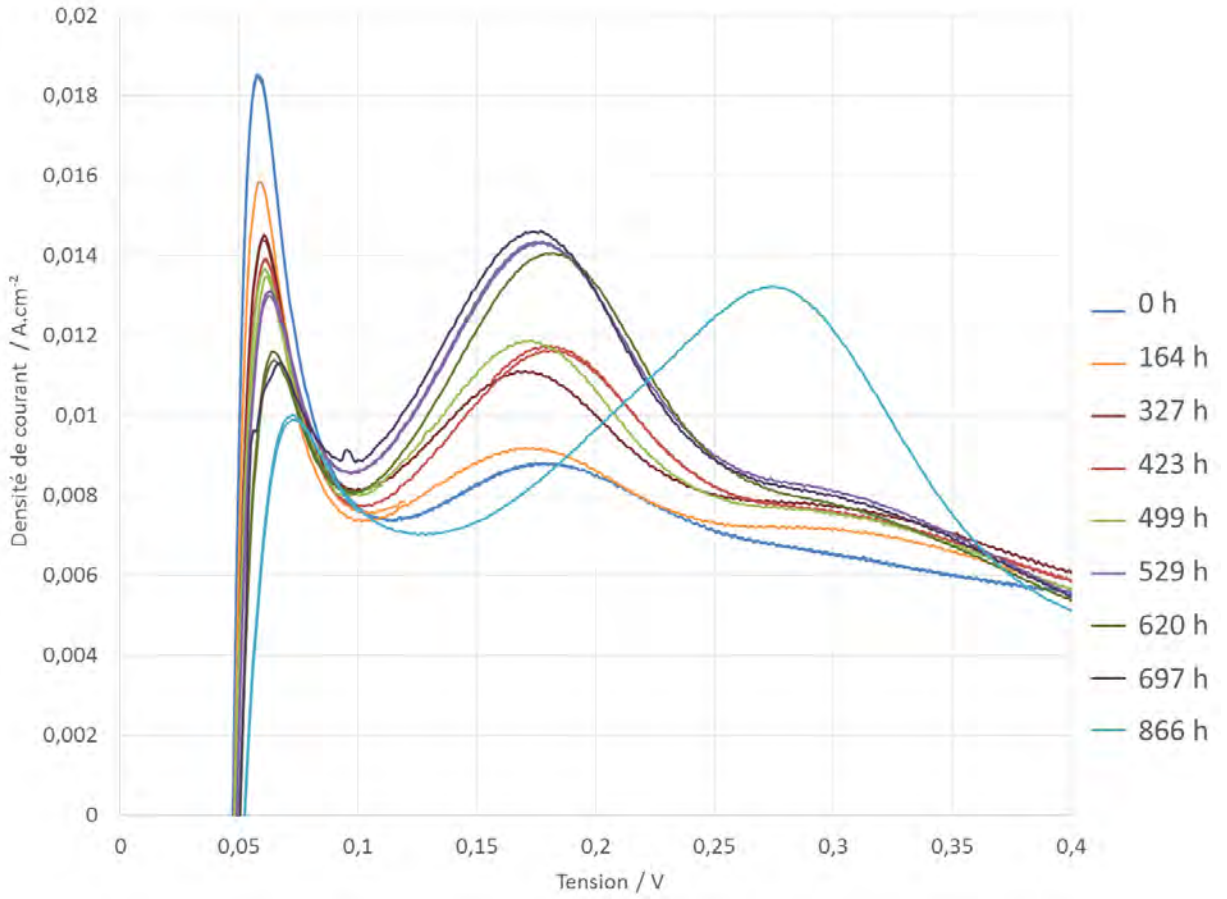


FIGURE D.9 – Voltammogrammes de la cellule C2 de l'EMC obtenus tout au long de l'essai d'endurance à 0,2 A.cm^{-2}. Conditions opératoires : H_2/N_2 - Débits : 0,096/0,371 NL.min^{-1} - Pressions : P^*_{atm} – Vitesse de balayage : 40 mV.s^{-1} - 160 °C – Pas de mesure : 1 mV.

Références bibliographiques globales

[ADE20] ADEME. *ADEME - Site Bilans GES*. 2020. URL : `https://www.bilans-ges.ademe.fr/fr/accueil/` (visité le 08/07/2020).

[Adv14] ADVENT. "Corporate Presentation". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2014.

[Adv15] ADVENT. "High Temperature Membrane Electrode Assemblies". ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2015.

[AFH11] T. AFHYPAC. *La pile SOFC Solid Oxide Fuel Cell*. Association Française pour l'Hydrogène et les Piles À Combustible, 2011.

[Ain11] T. T. AINDOW, A. T. HAUG et D. JAYNE. "Platinum Catalyst Degradation in Phosphoric Acid Fuel Cells for Stationary Applications". In : *Journal of Power Sources* 196.10 (mai 2011), p. 4506-4514.

[Ald93] V. ALDERUCCI, V. RECUPERO, E. PASSALACQUA, R. DI LEONARDO, M. LAGANÀ et N. GIORDANO. "Influence of the Operating Conditions and of the Ageing upon the Electrochemical Performance of a Phosphoric Acid Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 42.3 (fév. 1993), p. 365-376.

[And09] S. J. ANDREASEN, J. L. JESPERSEN, E. SCHALTZ et S. K. KÆR. "Characterisation and Modelling of a High Temperature PEM Fuel Cell Stack Using Electrochemical Impedance Spectroscopy". en. In : *Fuel Cells* 9.4 (août 2009), p. 463-473.

[Asg13] M. S. ASGARI, M. NIKAZAR, P. MOLLA-ABBASI et M. M. HASANI-SADRABADI. "Nafion®/Histidine Functionalized Carbon Nanotube : High-Performance Fuel Cell Membranes". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.14 (mai 2013), p. 5894-5902.

[ATA20] ATAG. *Facts & Figures*. 2020. URL : `https://www.atag.org/facts-figures.html` (visité le 08/07/2020).

[Aut15] S. AUTHAYANUN, K. IM-ORB et A. ARPORNWICHANOP. "A Review of the Development of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Chinese Journal of Catalysis* 36.4 (avr. 2015), p. 473-483.

[Bar99] F. BARBIR. "Review of Hydrogen Conversion Technologies". In : *Hemijska Industrija* 53.12 (1999), p. 426-433.

[Bea19] P. BEARMAN, J. COUNSELL, R. GARDNER, J. GREEN, I. JOPSON, R. KINGCOMBE, G. MAYNARD, K. MORRIS, I. POLL, R. WHITFIELD, R. WILSON et R. WILTSHIRE. *Air Travel – Greener by Design - Annual Report 2018-2019*. Royal Aeronautical Society, 2019.

[Ben08] M. BENAMIRA. "Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles À Combustible À Oxyde Solide (SOFC) : Élaboration et Performances de Nouvelles Architectures". Thèse de doct. 2008.

[Ber03] T. BERNING et N. DJILALI. "A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 150.12 (jan. 2003), A1589-A1598.

[Boc70] J. O. Bockris et A. K. N. Reddy. “Electrodics”. en. In : *Modern Electrochemistry Volume 2 - Chapter 8, Electrodics*. Springer US, 1970, p. 845-990.

[Bou12] M. Boudellal. *La pile à combustible. L'hydrogène et ses applications*. Seconde édition. Dunod, 2012.

[Cam15] M. Cames, J. GRAICHEN, A. SIEMONS et V. COOK. *Emission Reduction Targets for International Aviation and Shipping*. IP/A/ENVI/2015-11 PE 569.964. European Parliament's Committee on Environment, Public Health and Food Safety, nov. 2015.

[Car13] D. Carter. “A Turning Point for High-Temperature PEM Fuel Cells”. In : *Fuel Cell Today Analysis* (28 Août 2013).

[Cas14] E. S. de Castro, N. Gourdoupi et N. Triantafyllopoulos. “High Temperature Membrane Electrode Assemblies”. ADVENT TECHNOLOGIES INC. 2014.

[Cha13a] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram et W. Bujalski. “High Temperature (HT) Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) – A Review”. In : *Journal of Power Sources* 231 (juin 2013), p. 264-278.

[Cha13b] Y. Chatillon. “Méthodes Électrochimiques Pour La Caractérisation Des Piles à Combustibles de Type PEM En Empilement”. Thèse de doct. Université de Lorraine, sept. 2013.

[Che06a] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. “Analytical correlations for intermediate temperature PEM fuel cells”. In : *Journal of Power Sources* 160.1 (29 sept. 2006), p. 299-304.

[Che06b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. “Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane”. In : *Energy Conversion and Management* 47.11–12 (juill. 2006), p. 1490-1504.

[Che06c] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. “Parametric model of an intermediate temperature PEMFC”. In : *Journal of Power Sources* 156.2 (1er juin 2006), p. 414-423.

[Che06d] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. “Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells”. In : *Journal of Power Sources* 160.1 (29 sept. 2006), p. 215-223.

[Che07a] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. “A Two-Phase Model of an Intermediate Temperature PEM Fuel Cell”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel Cells 32.7 (mai 2007), p. 832-841.

[Che07b] D. F. Cheddie et N. D. H. Munroe. “A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel Cells 32.7 (mai 2007), p. 832-841.

[Che07c] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song et J. Zhang. “Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells”. In : *Journal of Power Sources* 167.1 (1er mai 2007), p. 25-31.

[Chi12] P. Chippar et H. Ju. “Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of a Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI) Membrane Fuel Cell”. In : *Solid State Ionics*. Solid State Ionics 18 Proceedings of the 18th International Conference on Solid State Ionics Warsaw, Poland, July 3 -8, 2011 225 (oct. 2012), p. 30-39.

[Chi13] P. Chippar et H. Ju. “Numerical Modeling and Investigation of Gas Crossover Effects in High Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.18 (juin 2013), p. 7704-7714.

[Coo16] J. Cook, N. Oreskes, P. T. Doran, W. R. L. Anderegg, B. Verheggen, E. W. Maibach, J. S. Carlton, S. Lewandowsky, A. G. Skuce, S. A. Green, D. Nuccitelli, P. Jacobs, M. Richardson, B. Winkler, R. Painting et K. Rice. "Consensus on Consensus : A Synthesis of Consensus Estimates on Human-Caused Global Warming". In : *Environmental Research Letters* 11.4 (avr. 2016), p. 048002.

[Cos04] P. Costamagna, A. Selimovic, M. Del Borghi et G. Agnew. "Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)". In : *Chemical Engineering Journal* 102 (2004), p. 61-69.

[cou19] courrierinternational.com. "Tendance. "Honte de prendre l'avion" : comment le "flygskam" est en train de changer nos habitudes". In : *Courrier international* (29 oct. 2019).

[Dai08] J. Dailly. "Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell)". fr. Thèse de doct. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, déc. 2008.

[Dan09] V. Danilov et M. Tade. "A new technique of estimating anodic and cathodic charge transfer coefficients from SOFC polarization curves". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), p. 6876-6881.

[Des20] P. Descamps. "Aviation civile, la tempête du siècle". In : *Le Monde diplomatique* (1er juill. 2020).

[Dod15] P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Grünewald, W. McDowall et P. Ekins. "Hydrogen and Fuel Cell Technologies for Heating : A Review". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 40.5 (fév. 2015), p. 2065-2083.

[Dud19] B. Dudley. *Statistical Review of World Energy 2019*. 68. Juin 2019.

[Eik99] M. Eikerling et A. A. Kornyshev. "Electrochemical Impedance of the Cathode Catalyst Layer in Polymer Electrolyte Fuel Cells". In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475.2 (oct. 1999), p. 107-123.

[El 20] S. El Aabid. "Méthode basée 'modèle' pour le diagnostic de l'état de santé d'une pile à combustible PEMFC en vue de sa maintenance". Thèse de doct. INP Toulouse, 2020.

[FCB07] FCB. "BASF acquires PEMEAS". In : *Fuel Cells Bulletin* 2 (Février 2007).

[Fon05] G. Fontès. "Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques". Thèse de doct. 2005.

[Fou15] S. Foucart. "Réchauffement : le seuil limite des 2°C est trop élevé". In : *Le Monde.fr* (4 juin 2015).

[Fra03] G. Frank. "Proceedings of the 2nd European PEFC Forum". In : Celanese (PEMAES). Lucerne, Switzerland, 30 Juin - 4 Juillet 2003, p. 749.

[Gal13] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno et R. Marchesi. "Degradation in Phosphoric Acid Doped Polymer Fuel Cells : A 6000 h Parametric Investigation". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 38.15 (mai 2013), p. 6469-6480.

[Gan95] X. Gang, L. Qingfeng, H. A. Hjuler et N. J. Bjerrum. "Hydrogen Oxidation on Gas Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells in the Presence of Carbon Monoxide and Oxygen". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 142.9 (jan. 1995), p. 2890-2893.

[Gén16] T. Génevé. "Méthodes de Diagnostic Des Piles à Combustible". Thèse de doct. Fév. 2016.

[Ger10] M. Gerard. “Fuel Cell/System Interaction Study to Optimize a Fuel Cell Generator : -Fuel Cell/Compressor Interactions- -Fuel Cell/Electrical Converter Interactions-”. Theses. Université de Franche-Comté, oct. 2010.

[GIE14] GIEC, R. K. Pachauri et L. A. Meyer. *Changements Climatiques 2014 : Rapport de Synthèse.* Genève, Suisse : GIEC, 2014.

[Gli19] F. Gliszczynski. “Aviation sans CO2 : oublions l’avion électrique, la solution est ailleurs, dit Safran”. In : *La Tribune* (9 déc. 2019).

[Gou06] J. Goupy. “Les plans d’Expériences”. In : *Revue MODULAD* 34 (2006), p. 74-116.

[Gra14] A. Grandjean, E. Blanchet et E. Finidori. *Etude des 4 trajectoires du Débat National sur la Transition Energétique.* Fév. 2014.

[Har11a] C. Hartnig et T. J. Schmidt. “On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells : How bipolar plate degradation affects cell performance”. In : *Electrochimica Acta* 56.11 (15 avr. 2011), p. 4237-4242.

[Har11b] C. Hartnig et T. J. Schmidt. “Simulated start–stop as a rapid aging tool for polymer electrolyte fuel cell electrodes”. In : *Journal of Power Sources* 196.13 (1er juill. 2011), p. 5564-5572.

[Haw13] T. R. Hawkins, B. Singh, G. Majeau-Bettez et A. H. Strømman. “Comparative Environmental Life Cycle Assessment of Conventional and Electric Vehicles”. In : *Journal of Industrial Ecology* 17.1 (2013), p. 53-64.

[Hei99] A. Heinzel et V. M. Barragán. “A Review of the State-of-the-Art of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells”. In : *Journal of Power Sources* 84.1 (nov. 1999), p. 70-74.

[Hen07] C. Hensche. *Single test cell for high temperature Celtec–P 1000 MEAs.* BASF Fuel Cells GmbH, 2007.

[Hen10] C. Hensche. *Celtec-P series membrane electrode assembly technical information brochure.* BASF Fuel Cells GmbH, 2010.

[Hep18] T. Hepher et G. Guillaume. “Safran veut être le 1er équipementier aéronautique d’ici 15 ans”. In : *Capital.fr. Entreprises-et-marches* (29 nov. 2018).

[Hoe18] Hoegh-Guldberg, O., Jacob, D., Bindi, M., Brown, S., Camilloni, I., Diedhiou, A., Djalante, R., Ebi, K., Engelbrecht, F., Guiot, J., Hijioka, Y., Mehrotra, S., Payne, A., Seneviratne, S. I., Thomas, A., Warren, R., Zhou, G., Halim, Sharina Abdul, Achlatis, Michelle, Alexander, Lisa V., Allen, Myles, Berry, Peter, Boyer, Christopher, Byers, Edward, Brilli, Lorenzo, Buckeridge, Marcos, Cheung, William, Craig, Marlies, Ellis, Neville, Evans, Jason, Fischer, Hubertus, Fraedrich, Klaus, Fuss, Sabine, Ganase, Anjani, Gattuso, Jean Pierre, Greve, Peter, Bolaños, Tania Guillén, Hanasaki, Naota, Hasegawa, Tomoko, Hayes, Katie, Hirsch, Annette, Jones, Chris, Jung, Thomas, Kanninen, Markku, Krinner, Gerhard, Lawrence, David, Lenton, Tim, Ley, Debora, Liverman, Diana, Mahowald, Natalie, McInnes, Kathleen, Meissner, Katrin J., Millar, Richard, Mintenbeck, Katja, Mitchell, Dann, Mix, Alan C., Notz, Dirk, Nurse, Leonard, Okem, Andrew, Olsson, Lennart, Oppenheimer, Michael, Paz, Shlomit, Petersen, Juliane, Petzold, Jan, Preuschmann, Swantje, Rahman, Mohammad Feisal, Rogelj, Joeri, Scheuffele, Hanna, Schleussner, Carl-Friedrich, Scott, Daniel, Séférian, Roland, Sillmann, Jana, Singh, Chandni, Slade, Raphael, Stephenson, Kimberly, Stephenson, Tannecia, Sylla, Mouhamadou B., Tebboth, Mark, Tschakert, Petra, Vautard, Robert, Wartenburger, Richard, Wehner, Michael, Weyer,

Nora M., Whyte, Felicia, Yohe, Gary, Zhang, Xuebin, Zougmoré, Robert B. et Hoegh-Guldberg, O. *Global Warming of 1.5°C. : An IPCC Special Report, Chapter 1*. IPCC Secretariat, 2018, p. 48-91.

[Hu06a] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu et B. Yi. "500 h Continuous aging life test on PBI/H3PO4 high-temperature PEMFC". In : *International Journal of Hydrogen Energy*. Fuel CellsFuel Cells 31.13 (oct. 2006), p. 1855-1862.

[Hu06b] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, B. Yi et J. Hu. "Performance degradation studies on PBI/H3PO4 high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis". In : *Electrochimica Acta* 52.2 (25 oct. 2006), p. 394-401.

[ICA16] ICAO. "Resolution A39-2 : Consolidated Statement of Continuing ICAO Policies and Practices Related to Environmental Protection – Climate Change". 6 oct. 2016.

[IEA20] IEA. *Data & Statistics*. 2020. url : `https://www.iea.org/data-and-statistics` (visité le 08/07/2020).

[Ioj10] C. Iojoiu, M. Hana, Y. Molmeret, M. Martinez, L. Cointeaux, N. El Kissi, J. Teles, J.-C. Leprêtre, P. Judeinstein et J.-Y. Sanchez. "Ionic Liquids and Their Hosting by Polymers for HT-PEMFC Membranes". en. In : *Fuel Cells* 10.5 (oct. 2010), p. 778-789.

[Ira11] A. Iranzo, M. Muñoz, F. J. Pino et F. Rosa. "Non-Dimensional Analysis of PEM Fuel Cell Phenomena by Means of AC Impedance Measurements". In : *Journal of Power Sources*. CONAPPICE 2010 196.9 (mai 2011), p. 4264-4269.

[Jen10] Q. L. J. O. Jensen. "Ongoing Efforts Addressing Degradation of High Temperature PEMFC". In : *Proceedings 18th World Hydrogen Energy Conference 2010-WHEC*. 2010.

[Jia11] K. Jiao, I. E. Alaefour et X. Li. "Three-Dimensional Non-Isothermal Modeling of Carbon Monoxide Poisoning in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes". In : *Fuel* 90.2 (fév. 2011), p. 568-582.

[Jou06] J. Jouanneau. "Polybenzimidazoles conducteurs ioniques". fr. Thèse de doct. Université de Savoie, nov. 2006.

[Kim14a] J. Kim, M. Kim, T. Kang, Y.-J. Sohn, T. Song et K. H. Choi. "Degradation Modeling and Operational Optimization for Improving the Lifetime of High-Temperature PEM (Proton Exchange Membrane) Fuel Cells". In : *Energy* 66 (mars 2014), p. 41-49.

[Kim14b] J. Kim, M. Kim, T. Kang, Y.-J. Sohn, T. Song et K. H. Choi. "Degradation modeling and operational optimization for improving the lifetime of high-temperature PEM (proton exchange membrane) fuel cells". In : *Energy* 66 (1er mars 2014), p. 41-49.

[Kim14c] M. Kim, T. Kang, J. Kim et Y.-J. Sohn. "One-dimensional modeling and analysis for performance degradation of high temperature proton exchange membrane fuel cell using PA doped PBI membrane". In : *Solid State Ionics*. Solid State Ionics 19 Proceedings of the 19th International Conference on Solid State Ionics 262 (1er sept. 2014), p. 319-323.

[Kor06] A. R. Korsgaard, R. Refshauge, M. P. Nielsen, M. Bang et S. K. Kær. "Experimental Characterization and Modeling of Commercial Polybenzimidazole-Based MEA Performance". In : *Journal of Power Sources* 162.1 (nov. 2006), p. 239-245.

[Kri94] L. Kriksunov, L. Bunakova, S. Zabusova et L. Krishtalik. "Anodic oxygen evolution reaction at high temperatures in acid solutions at platinum". In : *Electrochimica Acta* 39 (1) (1994), p. 137-142.

[Kul13] A. A. Kulikovsky et M. Eikerling. “Analytical Solutions for Impedance of the Cathode Catalyst Layer in PEM Fuel Cell : Layer Parameters from Impedance Spectrum without Fitting”. In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 691 (fév. 2013), p. 13-17.

[Lab16] I. Labach. “Caractérisation et modélisation de Piles à combustible et d’Electrolyseurs PEM à conditions opératoires variables, en vue de leur association”. Thèse de doct. INP Toulouse, 2016.

[Lar00] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. First edition. Wiley, 2000.

[Lar03] J. Larminie et A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Second edition. Wiley, 2003.

[Lar19] J. Larsson, A. Elofsson, T. Sterner et J. Åkerman. “International and National Climate Policies for Aviation : A Review”. In : *Climate Policy* 19.6 (3 juill. 2019), p. 787-799.

[Lee12] K.-S. Lee, B.-S. Lee, S. J. Yoo, S.-K. Kim, S. J. Hwang, H.-J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, J. W. Yun, S. W. Nam, T.-H. Lim et J. H. Jang. “Development of a Galvanostatic Analysis Technique as an In-Situ Diagnostic Tool for PEMFC Single Cells and Stacks”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. XII International Symposium on Polymer Electrolytes : New Materials for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells 37.7 (avr. 2012), p. 5891-5900.

[Ler12] L. Leray. “Synthèse de polymères aromatiques pour la conception de membranes conductrices ioniques”. fr. Thèse de doct. Université de Grenoble, nov. 2012.

[Li03] P.-W. Li et M. Chyu. “Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack”. In : *Journal of Power Sources* 124 (2003), p. 487-498.

[Li04] Q. Li, R. He, J. Jensen et N. Bjerrum. “PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration”. en. In : *Fuel Cells* 4.3 (août 2004), p. 147-159.

[Lim14] J. W. Lim, M. Kim, Y. H. Yu et D. G. Lee. “Development of Carbon/PEEK Composite Bipolar Plates with Nano-Conductive Particles for High-Temperature PEM Fuel Cells (HT-PEMFCs)”. In : *Composite Structures* 118 (déc. 2014), p. 519-527.

[Liu06] G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu et Z.-g. Shao. “Studies of Performance Degradation of a High Temperature PEMFC Based on H3PO4-Doped PBI”. In : *Journal of Power Sources* 162.1 (nov. 2006), p. 547-552.

[Lob07] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo et J. J. Linares. “PBI-Based Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cells : Temperature Effects on Cell Performance and Catalyst Stability”. In : *Electrochimica Acta* 52.12 (mars 2007), p. 3910-3920.

[Ma04] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt et R. F. Savinell. “Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 151.1 (jan. 2004), A8-A16.

[Mah15] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar et K. Balani. “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review”. In : *Progress in Materials Science* 72 (2015), p. 141-337.

[Mai10] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean et O. Lottin. “Effect of Oxygen Depletion Along the Air Channel of a PEMFC on the Warburg Diffusion Impedance”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 157.11 (jan. 2010), B1561-B1568.

[Mai14] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean et O. Lottin. “On the Estimation of High Frequency Parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy”. In : *Journal of Power Sources* 253 (mai 2014), p. 381-391.

[Mai11] J. Mainka. “Impédance Locale Dans Une Pile à Membrane H2/Air (PEMFC) : Études Théoriques et Expérimentales”. Thèse de doct. Nancy 1, juill. 2011.

[Mal09] D. Malevich, E. Halliop, B. A. Peppley, J. G. Pharoah et K. Karan. “Investigation of Charge-Transfer and Mass-Transport Resistances in PEMFCs with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.2 (jan. 2009), B216-B224.

[Mam10] M. Mamlouk, T. Sousa et K. Scott. “A High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model for Reformate Gas”. en. In : *International Journal of Electrochemistry* 2011 (déc. 2010), e520473.

[Mao15] X. Mao, T. Yu et G. Ma. “Performance of cobalt-free double-perovskite NdBaFe2-xMnxO5+y cathode materials for proton-conducting IT-SOFC”. In : *Journal of Alloys and Compounds* 637 (2015), p. 286-290.

[Mar12] G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas et S. Didierjean. “A Proton Exchange Membrane Fuel Cell Impedance Model Taking into Account Convection along the Air Channel : On the Bias between the Low Frequency Limit of the Impedance and the Slope of the Polarization Curve”. In : *Electrochimica Acta* 83 (nov. 2012), p. 13-27.

[Mat08] M. Mathias, D. Baker, J. Zhang, Y. Liu et W. Gu. “Frontiers in Application of Impedance Diagnostics to H2-Fed Polymer Electrolyte Fuel Cells”. en. In : *ECS Transactions* 13.13 (oct. 2008), p. 129-152.

[Men08] M. M. Mench, éd. *Fuel Cell Engines*. en. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., jan. 2008.

[Men11] M. M. Mench, E. C. Kumbur et T. N. Veziroglu. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. Academic Press, 27 août 2011.

[Mer11] G. Merle, M. Wessling et K. Nijmeijer. “Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells : A Review”. In : *Journal of Membrane Science* 377.1–2 (juill. 2011), p. 1-35.

[Mer12] L. Merlo, C. Oldani, M. Apostolo et V. Arcella. “PFSA Aquivion membranes : general features and degradation mechanisms”. Solvay Specialty Polymers SPA. 2012.

[Moç10] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones et J. Rozière. “Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H3PO4/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications”. en. In : *Fuel Cells* 10.2 (avr. 2010), p. 299-311.

[Moç09] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, R. Barrera et S. Ginocchio. “Long Term Testing in Continuous Mode of HT-PEMFC Based H3PO4/PBI Celtec-P MEAs for μ-CHP Applications”. en. In : *Fuel Cells* 9.4 (août 2009), p. 325-348.

[Mod09] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov et N. M. Zagudaeva. “Degradation of High Temperature MEA with PBI-H3PO4 Membrane in a Life Test”. In : *Electrochimica Acta* 54.27 (nov. 2009), p. 7121-7127.

[Moh05] R. Mohtadi, W. .-. Lee et J. W. Van Zee. “The Effect of Temperature on the Adsorption Rate of Hydrogen Sulfide on Pt Anodes in a PEMFC”. In : *Applied Catalysis B : Environmental*. Fuel processing and PEM Fuel Cells : advanced cata ;ysts, adsorbents and electrocatalysts 56.1–2 (mars 2005), p. 37-42.

[Mro19] K. Mrozewski. “Diagnostic de serrage mécanique d’une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM-BT et PEM-HT) dans les applications aéronautiques”. Thèse de doct. INP Toulouse, 2019.

[Nam09] J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim et M. Kaviany. “Microporous Layer for Water Morphology Control in PEMFC”. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52.11 (mai 2009), p. 2779-2791.

[nég17] a. négaWatt. *Scénario négaWatt 2017-2050, Dossier de synthèse*. Dossier de synthèse 4. Association négaWatt, jan. 2017.

[Net13] C. J. Netwall, B. D. Gould, J. A. Rodgers, N. J. Nasello et K. E. Swider-Lyons. "Decreasing Contact Resistance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells with Metal Bipolar Plates". In : *Journal of Power Sources* 227 (avr. 2013), p. 137-144.

[Ney05] K. C. Neyerlin, H. A. Gasteiger, C. K. Mittelsteadt, J. Jorne et W. Gu. "Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 152.6 (jan. 2005), A1073-A1080.

[Ney06] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne et H. A. Gasteiger. "Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 153.10 (jan. 2006), A1955-A1963.

[Nit08] I. Nitta, O. Himanen et M. Mikkola. "Contact Resistance between Gas Diffusion Layer and Catalyst Layer of PEM Fuel Cell". In : *Electrochemistry Communications* 10.1 (jan. 2008), p. 47-51.

[Nou18] L. Nouvelle. "Safran veut devenir le premier équipementier aéronautique d'ici à 15 ans - L'Usine Aéro". In : (29 nov. 2018).

[OHa06] R. O'Hayre, S.-C. Cha, W. Colella et F. B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Second edition. Wiley, 2006.

[Oce17] S. Oceanography. *New Climate Risk Classification Created to Account for Potential "Existential" Threats*. 14 sept. 2017. url : `https://scripps.ucsd.edu/news/new-climate-risk-classification-created-account-potential-existential-threats` (visité le 02/07/2020).

[Oh14] K. Oh, P. Chippar et H. Ju. "Numerical Study of Thermal Stresses in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HT-PEMFC)". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.6 (fév. 2014), p. 2785-2794.

[Oon10] Y. Oono, T. Fukuda, A. Sounai et M. Hori. "Influence of Operating Temperature on Cell Performance and Endurance of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 195.4 (fév. 2010), p. 1007-1014.

[Oon12] Y. Oono, A. Sounai et M. Hori. "Long-Term Cell Degradation Mechanism in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 210 (juill. 2012), p. 366-373.

[Par12] J. Park et K. Min. "A Quasi-Three-Dimensional Non-Isothermal Dynamic Model of a High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell". In : *Journal of Power Sources* 216 (2012), p. 152-161.

[Per14] M.-C. Pera, D. Hissel, H. Gualous et C. Turpin. *Composants électrochimiques : Electrolyseur, pile à combustible, supercondensateur, accumulateur*. Lavoisier, 23 mai 2014.

[Phl19] V. Phlippoteau. "Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible". Thèse INP Toulouse. Thèse de doct. 2019.

[Qi06] Z. Qi et S. Buelte. "Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBI–H3PO4 Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1126-1132.

[Qin01] L. Qingfeng, H. A. Hjuler et N. J. Bjerrum. "Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes : Physiochemical Characterization and Fuel Cell Applications". en. In : *Journal of Applied Electrochemistry* 31.7 (juill. 2001), p. 773-779.

[Ral11] O. Rallières. "Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM". Thèse de doct. 2011.

[Rés17] a. Réseau Action Climat. *CO2 Is in the Air. Cinq Mythes Sur Le Transport Aérien*. Réseau Action Climat - France, 2017.

[Ros79] P. N. Ross. "Structure Sensitivity in the Electrocatalytic Properties of Pt I . Hydrogen Adsorption on Low Index Single Crystals and the Role of Steps". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 126.1 (jan. 1979), p. 67-77.

[Roy07] S. K. Roy, M. E. Orazem et B. Tribollet. "Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.12 (jan. 2007), B1378-B1388.

[Saf19] Safran Group. *SAFRAN AND AVIATION'SELECTRIC FUTURE - PRESS KIT - 2019 PARIS AIR SHOW*. Bourget : Safran Group, 2019.

[Saï04] R. Saïsset. "Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire". Thèse de doct. 2004.

[Sam04] N. Sammes, R. Bove et K. Stahl. "Phosphoric Acid Fuel Cells : Fundamentals and Applications". In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8.5 (oct. 2004), p. 372-378.

[Sav94] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt et C. Rogers. "A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 141.4 (jan. 1994), p. L46-L48.

[Sch06a] T. J. Schmidt. "Durability and Degradation in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells". In : *ECS Transactions* 1.8 (28 juin 2006), p. 19-31.

[Sch09] T. J. Schmidt. "High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells : Durability Insights". en. In : *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Sous la dir. de F. N. Büchi, M. Inaba et T. J. Schmidt. Springer New York, 2009, p. 199-221.

[Sch06b] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. "Durability and Reliability in High-Temperature Reformed Hydrogen PEFCs". In : *ECS Transactions* 3.1 (20 oct. 2006), p. 861-869.

[Sch08a] T. J. Schmidt et J. Baurmeister. "Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode". In : *Journal of Power Sources*. Selected Papers presented at the10th ULM ElectroChemical DaysW. Tillmetz, J. Lindenmayer10th Ulm ElectroChemical Days 176.2 (1er fév. 2008), p. 428-434.

[Sch08b] W. Schmittinger et A. Vahidi. "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells". In : *Journal of Power Sources* 180.1 (15 mai 2008), p. 1-14.

[Sch07a] I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun et G. G. Scherer. "Oscillations in Gas Channels Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.4 (jan. 2007), B383-B388.

[Sch07b] I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun et G. G. Scherer. "Oscillations in Gas Channels II. Unraveling the Characteristics of the Low Frequency Loop in Air-Fed PEFC Impedance Spectra". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.8 (jan. 2007), B770-B782.

[Sch18] E. Schulz. "Global Networks, Global Citizens - Global Market Forecast 2018-2037 - Airbus". 2018.

[Sco07] K. Scott, S. Pilditch et M. Mamlouk. "Modelling and Experimental Validation of a High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell". en. In : *Journal of Applied Electrochemistry* 37.11 (sept. 2007), p. 1245-1259.

[Set15] B. P. Setzler et T. F. Fuller. “A Physics-Based Impedance Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Exhibiting Low-Frequency Inductive Loops”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (jan. 2015), F519-F530.

[Sha10] O. Shamardina, A. Chertovich, A. A. Kulikovsky et A. R. Khokhlov. “A Simple Model of a High Temperature PEM Fuel Cell”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. HE (Hydrogen Systems and Materials For Sustainability) 35.18 (sept. 2010), p. 9954-9962.

[Sha14] O. Shamardina, M. S. Kondratenko, A. V. Chertovich et A. A. Kulikovsky. “A Simple Transient Model for a High Temperature PEM Fuel Cell Impedance”. In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.5 (fév. 2014), p. 2224-2235.

[Son07] C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li et P. Kozak. “PEM Fuel Cell Reaction Kinetics in the Temperature Range of 23–120°C”. In : *Electrochimica Acta* 52.7 (fév. 2007), p. 2552-2561.

[Soo12] R. Sood. “Electrolytes polymère nano-structurés à base de liquides ioniques pour les piles à combustible hautes températures”. fr. Thèse de doct. Université de Grenoble, déc. 2012.

[Sou10a] T. Sousa, M. Mamlouk et K. Scott. “A dynamic non-isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes”. In : *International Journal of Hydrogen Energy*. VIII symposium of the Mexican Hydrogen Society 35.21 (nov. 2010), p. 12065-12080.

[Sou10b] T. Sousa, M. Mamlouk et K. Scott. “An isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes”. In : *Chemical Engineering Science* 65.8 (15 avr. 2010), p. 2513-2530.

[Spr96] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson et S. Gottesfeld. “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 143.2 (jan. 1996), p. 587-599.

[Sta07] I. Staffell. “Performance Review of Phosphoric Acid Fuel Cells”. In : *University of Birmingham, Birmingham, England* (2007), p. 9.

[Sta11] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A. S. Arico, L. Merlo, C. Oldani et E. Pagano. “Performance Comparison of Long and Short-Side Chain Perfluorosulfonic Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Operation”. In : *Journal of Power Sources*. Fuel Cells Science & Technology 2010 196.21 (nov. 2011), p. 8925-8930.

[Sto12] D. Stolten et B. Emonts. *Fuel Cell Science and Engineering : Materials, Processes, Systems and Technology*. T. 1. John Wiley & Sons, 2012.

[Sto81] P. Stonehart et J. P. MacDonald. *Stability of Acid-Fuel-Cell Cathode Materials. Work Period : January 1, 1978-December 31, 1979*. English. Rapp. tech. EPRI-EM-1664. Stonehart Associates, Inc., Madison, CT (USA), jan. 1981.

[Sub12] N. P. Subramanian, T. A. Greszler, J. Zhang, W. Gu et R. Makharia. “Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 159.5 (jan. 2012), B531-B540.

[Tan14] S. Tant, S. Rosini, P. .-. Thivel, F. Druart, A. Rakotondrainibe, T. Geneston et Y. Bultel. “An Algorithm for Diagnosis of Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy”. In : *Electrochimica Acta* 135 (juill. 2014), p. 368-379.

[The20] The Shift Project et Suparéo Décarbo. *« Crise(s), climat : préparer l’avenir de l’aviation » : les propositions du Shift - SYNTHÈSE*. 27 mai 2020.

[Thi18] Thinkerview. *Étienne Klein : Éthique et Philosophie Des Sciences, Le Rôle Des Scientifiques ? [EN DIRECT]*. 24 mai 2018. url : https://www.youtube.com/watch?v=KIwtT8cAAKI&t=2561s (visité le 30/10/2020).

[Tog18] M. Tognan. "Étude de dégradations des performances de Piles à combustible PEM BT alimentées en H2/O2 lors de campagnes d'endurance : du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement". Thèse de doct. INP Toulouse, 2018.

[Tor16] P. Torres. *Biodiversity Loss : An Existential Risk Comparable to Climate Change*. 11 avr. 2016. url : https://thebulletin.org/2016/04/biodiversity-loss-an-existential-risk-comparable-to-climate-change/ (visité le 02/07/2020).

[Van14] J. Vang. "HTPEM Fuel Cell Impedance : Mechanistic Modelling and Experimental Characterisation". English. Thèse de doct. Department of Energy Technology, Aalborg University, 2014.

[Vis07] B. Viswanathan et M. A. Scibioh. *Fuel Cells : Principles and Applications*. en. Taylor & Francis Group, 2007.

[Wai95] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell et M. Litt. "Acid-Doped Polybenzimidazoles : A New Polymer Electrolyte". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 142.7 (jan. 1995), p. L121-L123.

[Wan96] J. .-. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt et H. Yu. "A H2O2 Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte". In : *Electrochimica Acta* 41.2 (fév. 1996), p. 193-197.

[Wan08] Y. Wang. "Modeling of Two-Phase Transport in the Diffusion Media of Polymer Electrolyte Fuel Cells". In : *Journal of Power Sources* 185.1 (oct. 2008), p. 261-271.

[Wan09] Y. Wang et X. Feng. "Analysis of the Reaction Rates in the Cathode Electrode of Polymer Electrolyte Fuel Cells II. Dual-Layer Electrodes". en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.3 (jan. 2009), B403-B409.

[Wer16] C. Werner, G. Preiss, F. Gores, M. Griebenow et S. Heitmann. "A Comparison of Low-Pressure and Supercharged Operation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Systems for Aircraft Applications". In : *Progress in Aerospace Sciences* 85 (août 2016), p. 51-64.

[Wik18] Wikipédia. *L'encyclopédie libre*. Wikimedia Foundation, 2018.

[Wik20] Wikipédia. *L'encyclopédie libre*. Wikimedia Foundation, 2020.

[Wue17] D. Wuebbles, D. Fahey, K. Hibbard, B. DeAngelo, S. Doherty, K. Hayhoe, R. Horton, J. Kossin, P. Taylor, A. Waple et C. Weaver. *Climate Science Special Report : Fourth National Climate Assessment, Volume I. Executive Summary*. Washington, DC, USA : U.S. Global Change Research Program, 2017, p. 12-34.

[Xia05] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple et B. C. Benicewicz. "High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process". In : *Chemistry of Materials* 17.21 (oct. 2005), p. 5328-5333.

[Yan06] Q. Yan, H. Toghiani et H. Causey. "Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) under Various Operating Conditions and Load Changes". In : *Journal of Power Sources* 161.1 (oct. 2006), p. 492-502.

[Yu06] P. T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F. T. Wagner et H. A. Gasteiger. "The Impact of Carbon Stability on PEM Fuel Cell Startup and Shutdown Voltage Degradation". en. In : *ECS Transactions* 3.1 (oct. 2006), p. 797-809.

[Yu08] S. Yu, L. Xiao et B. C. Benicewicz. "Durability Studies of PBI-Based High Temperature PEMFCs". en. In : *Fuel Cells* 8.3-4 (juill. 2008), p. 165-174.

[Zei11] M. Zeidan. “Etude expérimentale et modélisation d’une micropile à combustible à respiration”. Theses. INP Toulouse, 2011.

[Zha07a] Y. Zhai, H. Zhang, G. Liu, J. Hu et B. Yi. “Degradation Study on MEA in H3PO4/PBI High-Temperature PEMFC Life Test”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.1 (1er jan. 2007), B72-B76.

[Zha07b] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing et Z.-G. Shao. “The stability of Pt/C catalyst in H3PO4/PBI PEMFC during high temperature life test”. In : *Journal of Power Sources* 164.1 (10 jan. 2007), p. 126-133.

[Zha07c] J. Zhang, Y. Tang, C. Song et J. Zhang. “Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C”. In : *Journal of Power Sources*. ACS San Francisco 2006Fuel and Cell Symposium. American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA Sept 10-14 2006 172.1 (11 oct. 2007), p. 163-171.

[Zhu03] H. Zhu et R. Kee. “A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies”. In : *Journal of Power Sources* 117 (2003), p. 61-74.