



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
en Génie des Procédés

Nizar DOSS

**PLAQUES BIPOLAIRES DANS UNE PILE A
COMBUSTIBLE A MEMBRANE : EFFET DU DESIGN
SUR LES PERFORMANCES ET RECHERCHE DE
MATERIAUX METALLIQUES ADAPTES**

Soutenu le 10 Novembre 2008

Yann BULTEL	Rapporteur
Serguei MARTEMIANOV	Rapporteur
Francois LAPICQUE	Examineur
Gérard VALENTIN	Examineur
Olivier LOTTIN	Examineur

Sommaire

Résumé

Sommaire

Introduction générale

Premier chapitre : généralités sur les piles à combustible

1. Généralités
 - 1.1. Historique
 - 1.2. Principe de fonctionnement des piles à combustible à membrane
 - 1.3. Les différents types de pile à combustible
 - 1.4. Composants de pile à combustible à membrane
 - 1.5. Phénomènes de transfert et de transport
 - 1.6. Aspects énergétiques
 2. Applications des piles à combustible
 3. Conclusion
- Bibliographie

Deuxième chapitre : Performance et comportement d'une pile à combustible à membrane

1. Banc d'essais et techniques expérimentales
 - 1.1. Présentation générale du banc et de la pile (monocellule)
 - 1.1.1. Circulation des fluides
 - 1.1.2. Gaz et débitmètres
 - 1.1.3. Humidification des gaz
 - 1.2. Gestion des gaz et de l'humidité dans la monocellule
 - 1.2.1. Transport d'eau dans la pile
 - 1.2.2. Coefficient de partage en eau
 - 1.2.3. Bilan en eau, détermination expérimentale du coefficient de partage
 - 1.3. Appareillage et mesures électriques
 - 1.3.1. Suivi de tension
 - 1.3.2. Spectroscopie d'impédance
 - Circuit équivalent
 - Modèle simple
 - Impédance d'éléments
 - 1.3.3. Détermination de la conductivité du matériau de membrane
2. Généralités sur les performances d'une pile et conditions opératoires
 - 2.1. Introduction
 - 2.2. Analyse bibliographique sur l'effet des conditions opératoires
 - 2.2.1. Humidification
 - 2.2.2. Plaques bipolaires
 - 2.3. Conditions opératoires
3. Résultats expérimentaux et discussion
 - 3.1. Effet de l'humidité

- 3.1.1. Suivi en tension
- 3.1.2. Bilan en eau
- 3.1.3. Spectres d'impédance et interprétation
- 3.2. Comparaison entre plaques plots et serpentins
 - 3.2.1. Suivi en tension
 - 3.2.2. Bilan en eau
 - 3.2.3. Spectres d'impédance et interprétation
- 3.3. Effet de l'épaisseur de membrane
- 3.4. Estimation de la conductivité du polymère
- 4. Observation de l'eau liquide dans la plaque bipolaire
- Bibliographie

Troisième chapitre : Plaques bipolaires métalliques dans une pile à combustible à membrane

- 1. Généralités sur les plaques bipolaires métalliques et leur intérêt
 - 1.1. Présentation du problème
 - 1.2. Problèmes soulevés par les plaques métalliques et critères de sélection des matériaux
 - 1.3. Techniques expérimentales d'études et caractéristiques
 - 1.3.1. Résistance de contact électrique
 - 1.3.2. Caractérisations électrochimiques en solution
 - 1.3.3. Tests en opérations de longue durée
 - 1.4. Comportement des aciers inoxydables
 - 1.4.1. Données générales sur les aciers inoxydables
 - 1.4.2. Oxydes métalliques et propriétés électrochimiques
 - 1.4.3. Résultats obtenus avec des piles en fonctionnement
 - 1.5. Traitement de surface des plaques métalliques et efficacité de ces traitements
 - 1.5.1. Traitement anodique
 - 1.5.2. Dépôt galvanique
 - 1.5.3. Dépôt en phase vapeur (CVD et PVD)
 - 1.5.4. Autres techniques
 - 1.5.5. Conclusion
- 2. Etude électrochimique du chromage et des aciers chromés
 - 2.1. Traitement de surface
 - 2.1.1. Préparation des électrodes
 - 2.1.2. Chromage
 - 2.1.3. Analyses de surface
 - 2.2. Techniques électrochimiques utilisées
 - 2.3. Courbes voltammétriques anodiques
 - 2.3.1. Influence de la nature du matériau d'électrode
 - 2.3.2. Concentration en fluorure et vieillissement des électrodes
 - 2.3.3. Essais en milieu à pH 3
 - 2.4. Spectroscopie d'impédance

- 2.5. Essais de corrosion de longue durée
 - 2.6. Conclusion
 - 3. Dépôt d'alliages nickel-tungstène pour la protection de plaques
 - 3.1. Electrodeposition d'alliages Ni-W : rappels bibliographiques
 - 3.1.1. Rappels d'électrochimie sur la déposition
 - 3.1.2. Propriétés des alliages électrodéposés
 - 3.1.3. Conditions choisies
 - 3.2. Etude expérimentale de la déposition de l'alliage
 - 3.2.1. Protocole expérimental
 - 3.2.2. Effet de l'agitation sur le dépôt nickel-tungstène
 - 3.2.3. Effet de la température du bain
 - 3.2.4. Effet de la densité de courant
 - 3.2.5. Réalisation de dépôts d'alliages pour tests de corrosion
 - 3.3. Evaluation électrochimique des dépôts d'alliages produits
 - 3.3.1. Courbes intensité-potentiel
 - 3.3.2. Les mesures d'impédances
 - 3.3.3. Tests de longues durées
 - 4. Essais des plaques bipolaires en inox et en nickel-tungstène sur la pile
 - 4.1. Introduction
 - 4.2. Protocole expérimental
 - 4.3. Comparaison des plaques bipolaires
- Bibliographie

Conclusion et perspectives

Annexe : Résultats de l'interprétation des spectres d'impédance du fonctionnement de la pile Electrochem selon l'humidification des gaz et l'épaisseur de la membrane et le design de la plaque bipolaire

Résumé

Ce travail est une contribution à l'étude du rôle des plaques bipolaires sur le fonctionnement des piles à combustible à membrane, en particulier l'effet du design de ces plaques en tant que distributeur de gaz réactifs, et la recherche de matériaux métalliques pouvant remplacer les matériaux carbonés conventionnels.

Les performances des piles à combustible sont entre autres limitées par certains problèmes liés à la thermohydraulique : l'assèchement des membranes et l'engorgement en eau des canaux de distribution des gaz. Ces performances sont limitées aussi par le type des membranes, et des plaques bipolaires utilisées. Ces travaux de thèse traitent essentiellement une comparaison entre des membranes ainsi que des plaques bipolaires. Nous avons également étudié les problèmes liés à l'humidité, en particulier l'engorgement en eau dans les canaux d'une pile à combustible par des essais de visualisation : l'évacuation de l'eau liquide dépend très fortement de la gravure des plaques

De plus, nous avons recherché des matériaux métalliques candidats à la réalisation de plaques bipolaires pour remplacer le graphite, encombrant et coûteux. Deux matériaux ont été étudiés : l'acier inox 316L et l'alliage nickel-tungstène déposé sur une plaque de cuivre. L'inox 316 L, utilisé comme matériau pour les plaques bipolaires, montre une bonne résistance aux conditions agressives régnant au sein de la pile à combustible à membrane, comme l'ont montré des essais réalisés pendant près de 1000 heures.

Mots clés : pile à combustible, membrane, impédance, INOX

Summary

This work is a contribution to the study of the role of bipolar plates on the operation of fuel cell membrane, in particular the effect of the design of these plates as a distributor of reactive gases, and the search for metallic materials that can replace conventional carbon materials . The performance of fuel cells are limited by , among other problems related to thermal hydraulics : dewatering membranes and waterlogging distribution channels gas . This performance is also limited by the type of membrane and bipolar plates used . This thesis deal primarily a comparison between membranes and bipolar plates . We also investigated problems related to moisture , especially the " water flooding in the channels of a fuel cell by visualization tests : the evacuation of liquid water is highly dependent on the etching plates In addition, we have searched for metallic materials candidates embodiment to replace the bipolar plates of graphite, cumbersome and costly . Two materials have been studied : 316L stainless steel and the nickel - tungsten deposited on a copper plate . The 316 L stainless steel , used as material for bipolar plates , shows good resistance to aggressive conditions within the fuel cell membrane, as shown by tests carried out over nearly 1000 hours.

Keyword: fuel cell membrane, impedance , INOX

Introduction générale

Introduction

Actuellement, les piles à combustible apparaissent comme l'une des technologies de conversion de l'énergie les plus prometteuses du moment. Rappelons que la pile à combustible permet la conversion de l'énergie sous forme chimique (par exemple, par combinaison de l'hydrogène et l'oxygène) en électricité et en chaleur, avec la formation de sous-produits tel que l'eau. Leur intérêt dans le monde de la conversion d'énergie provient de deux atouts (i) on dit fréquemment que les piles à combustible ne génèrent pas de pollution – ce qui est en fait probablement inexact, même en supposant le combustible disponible - (ii) les rendements globaux, intégrant électricité et chaleur – sont très prometteurs. A la différence des batteries conventionnelles qui sont limitées par leur autonomie et qui nécessitent des périodes de recharges importantes, les piles à combustible sont alimentées de l'extérieur et garantissent un fonctionnement dont la durée est uniquement limitée par la capacité de stockage des réactifs (une fois que les problèmes technologiques seront résolus).

Les applications de la pile à combustible ne se limitent pas exclusivement au domaine du transport. Elles pourraient par exemple être utilisées pour la production d'énergie stationnaire, mais comme elles sont en concurrence avec d'autres technologies, elles visent uniquement des unités inférieures à 2 MW. Dans cette optique, en nouant un partenariat avec Ballard, Gec-Alsthom parie sur la pile à combustible à membrane échangeuse de protons sur le marché de la production d'énergie décentralisée.

Cependant, malgré l'attrait de cette technologie, de nombreux problèmes sont à résoudre avant d'envisager leur développement et leur commercialisation de ces piles à membrane. En effet, son prix de revient est beaucoup trop élevé, occasionné en partie par le choix des matériaux qui la composent. L'élément clé conditionnant le bon fonctionnement de la pile à combustible est l'assemblage électrodes-membrane, appelé parfois AME en France. Il est composé d'une membrane polymère échangeuse de protons, qui est généralement en NafionTM et de deux électrodes. Devant le prix très élevé de ces membranes, de nombreuses équipes de recherches s'investissent pour lui trouver une membrane de remplacement.

Hormis l'assemblage membrane électrode, les plaques bipolaires qui l'entourent constituent des éléments déterminants dans la pile toute entière, puisqu'elles assurent la distribution locale des gaz réactifs tout en permettant le passage du courant par conduction électronique. Comme on le verra par la suite, le design de ces plaques, notamment au niveau des gravures millimétriques pour la circulation des gaz, et selon le mode de distribution des gaz à la surface des électrodes, la performance de la conversion d'énergie peut être plus ou moins élevée. Par ailleurs, ces plaques, dans les systèmes commerciaux, sont le plus souvent en graphite ou autres matériaux carbonés qui présentent les inconvénients suivants : poids/volume importants, conductivité acceptable mais finie et, fragilité lors de l'usinage ce qui rend la fabrication des plaques très coûteuse. Des plaques métalliques, plus minces et fabricables par des procédés à grandes séries constituent un objectif commercial de la plupart des fournisseurs : un des points clés à résoudre pour un tel objectif est la résistance à la corrosion dans les conditions physicochimiques de fonctionnement des piles à combustible : la plupart des matériaux métalliques usuels ne répondent pas à ce critère relatif à la corrosion.

Cette thèse, centrée sur la plaque bipolaire, avait deux objectifs (i) étudier l'influence de la gravure des plaques bipolaires – et donc de la distribution des réactifs gazeux vers les sites catalytiques, (ii) explorer deux voies de plaques métalliques pour remplacer les plaques usuelles de graphite.

Ce travail de thèse comporte trois parties principales suite à l'introduction générale.

La première partie est une introduction bibliographique sur les piles à combustible et les phénomènes physicochimiques afférents.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du design des plaques bipolaires sur la performance d'une pile à combustible à membrane, constituée d'une mono-cellule de 25 cm². Puis est donnée une description détaillée du banc d'essais élaboré pour étudier les problèmes liés à l'humidité avec un changement des membranes et des plaques bipolaires. Nous rappelons les problèmes liés à la gestion de l'eau dans les piles à combustible et, à travers une étude bibliographique critique, nous recensons les différentes solutions technologiques envisageables. Les résultats expérimentaux en termes de tension disponible à densité de courant fixée sont interprétés, à l'aide des paramètres physicochimiques de cinétique réactionnelles et de diffusion obtenus à partir des spectres d'impédance électrochimiques. Enfin, une étude sur les écoulements diphasiques dans les gravures de distribution d'une pile à combustible a été entreprise pour comprendre comment se matérialise l'engorgement en eau dans les canaux de distribution et quels sont les moyens pour l'éviter.

Le troisième chapitre est dédié à la recherche de métaux ou d'alliages pour la réalisation de plaques bipolaires. Suite à une synthèse bibliographique donnant les problèmes posés et les méthodes pour les résoudre, nous avons opté pour deux voies : l'acier inoxydable de type 316L, matériau résistant, dur mais usinable malgré tout, et l'alliage nickel-tungstène produit par électrodéposition sur un substrat de cuivre. Une partie de chapitre est consacrée aux essais de la résistance à la corrosion et à l'électrochimie de ces matériaux dans des conditions simulant celles d'une pile à combustible. Enfin, des plaques bipolaires ont été usinées dans les deux matériaux envisagés, puis testées dans une pile à combustible sur des essais de vieillissement, en comparant avec ce que donnent des plaques de graphite. Les résultats obtenus sont relativement encourageants et discutés avec les comportements à la corrosion dans les essais de simulation.

Premier chapitre

Généralités sur les piles à combustible

Nomenclature

Symbole	description	Unité
W	Travail	J.mol ⁻¹
ΔG	variation d'enthalpie libre	J.mol ⁻¹
n	nombre d'électrons échangés	
E	Potentiel	V
ΔH	variation d'enthalpie	J.mol ⁻¹
T	température	K
ΔS	Variation d'entropie	J.mol ⁻¹
V	surtension	V
A	surface	m ²
L	longueur	m
I	courant	A
R	résistance	ohm

symbole grec	description
η	rendement

indice	
a	anode
c	cathode
max	maximum
f	faradique
u	tension
m	matière
s	système
act	activation
L	limite
ohm	ohmique
conc	concentration

Constante	description	Unité
F	nombre de Faraday	96487 A.s.mol ⁻¹
B	Constante de transfert de mase	

Premier chapitre : généralités sur les piles à combustible

I. Généralités

Les produits pétroliers constituent à ce jour les sources énergétiques les plus utilisées dans le monde, et comptent parmi les moins coûteuses.

Cependant ces sources énergétiques ne sont pas intarissables : les besoins énergétiques mondiaux continuent à croître rapidement, en particulier dans les pays en voie de développement, alors que les réserves s'épuisent progressivement (les statistiques les plus pessimistes prévoient une pénurie certaine du pétrole vers 2040).

L'utilisation des combustibles fossiles possède en outre deux inconvénients majeurs, l'émission de nombreux polluants et celle de gaz à effet de serre.

La combustion libère en effet des oxydes d'azote NO_x , du dioxyde de soufre SO_2 , des composés organiques volatiles COV et des poussières, néfastes pour la santé humaine et pour l'environnement, ainsi que du dioxyde de carbone CO_2 , associé à la combustion de tout produit fossile, et responsable probable de l'augmentation de l'effet de serre et du réchauffement global de la planète.

Ainsi, face à la dégradation de notre cadre de vie, dont le symptôme le plus palpable est la pollution atmosphérique, et au problème préoccupant de l'effet de serre, des sources d'énergie alternatives ont été envisagées. Citons pour exemple les sources d'énergie géothermique, éolienne, hydraulique ou encore solaire. Ces techniques, souvent utilisées à petite échelle, présentent un inconvénient majeur commun : elles nécessitent un environnement spécifique pour pouvoir fonctionner.

La pile à combustible à membrane se présente comme une source d'énergie électrique alternative. Elle met en jeu une réaction électrochimique entre un combustible, comme l'hydrogène ou le méthanol, et un comburant, qui est généralement de l'oxygène pris dans l'air.

Une pile à combustible à membrane est un générateur électrochimique réalisant une électrolyse à l'envers. Dans le cas où elle est directement alimentée en hydrogène, elle produit de l'eau, fournit de l'électricité et de la chaleur.

Si les piles à combustible ne sont pas encore compétitives sur le plan économique, elles ont l'avantage sur les autres technologies d'avoir un meilleur rendement énergétique, de causer de bien moindres rejets en polluants (NO_x , COV, poussières...) et de limiter considérablement les nuisances sonores. Ces arguments, généralement admis par l'ensemble de la communauté scientifique, en font une alternative très probable au moteur thermique et une solution envisageable pour répondre à la forte demande d'unités de cogénération décentralisée d'électricité et de chaleur.

Une pile est composée de l'assemblage de cellules élémentaires, qui comportent une chambre cathodique alimentée en comburant et une chambre cathodique alimentée en combustible,

séparées par deux électrodes canalisant les électrons, et un électrolyte intermédiaire, solide ou liquide suivant le type de pile.

Une pile à combustible se différencie des autres piles ou batteries électrochimiques par le fait que les réactifs sont renouvelés et les produits évacués en permanence.

Dans une pile classique, les matériaux constituant les électrodes sont consommables. Avec le temps, en fonction de l'usage, ils se dégradent, à cause de l'oxydation de l'anode et de la réduction de la cathode, pour finalement rendre le processus inactif : la pile est alors usée.

Dans une pile à combustible, la structure (électrodes, électrolyte et sites réactifs) ne réagit pas, et reste invariante avec le temps. Il reste donc à fournir en permanence les réactifs, combustible et comburant, et à évacuer les produits de la réaction, eau, chaleur et électricité.

I.1 Historique

En 1839, un avocat anglais, Sir William GROVE, chercheur amateur en électrochimie, décrit la première pile à combustible. Elle fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

A l'exception de quelques tentatives de développement à la fin du XIX^{ème} siècle, on en restera à cette curiosité scientifique durant pratiquement une centaine d'années. Elle trouvera sa première application concrète 130 ans plus tard dans les programmes spatiaux GEMINI et APOLLO.

Durant les années 1930, un autre scientifique anglais, F. T. BACON, entreprend de développer un dispositif opérationnel à partir de l'expérience de GROVE. Ses travaux aboutissent vingt ans plus tard à la réalisation d'une pile d'une puissance d'un kilowatt. Toutefois, la découverte et l'industrialisation de la dynamo a mis au placard la pile à combustible jusqu'aux années 1960.

La consécration surviendra en 1965 lorsqu'on apprend que les astronautes des capsules GEMINI consomment l'eau produite par les générateurs électriques de leur vaisseau. Ces générateurs sont les premières piles à combustible ayant une utilisation réelle. Les réalisations de BACON suscitent alors un intérêt scientifique et industriel considérable et des programmes de recherche sont initiés dans les principaux pays développés.

Ainsi, depuis les années 1970, de nombreux efforts de recherche ont été entrepris par de grands groupes industriels, très souvent aidés par des fonds publics, dans le cadre de programmes nationaux ou multinationaux de diversification énergétique ou de protection de l'environnement.

La France ne reste pas à l'écart de ces travaux et tous les grands acteurs du domaine énergétique ont des programmes souvent très importants: GAZ DE FRANCE, ALSTHOM, THOMSON, IFP, RENAULT.

A la fin des années 90, les recherches vont être encouragées et financées en partie par l'Etat, qui crée en 1999 le Réseau de recherche technologique "pile à combustible". Ce réseau a été créé par Claude Allègre, alors ministre de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie; il rassemble de nombreuses entreprises, centres de recherche et universités françaises. Le montant total des budgets de recherche consacrés à la pile à combustible avoisine aujourd'hui les 4 millions d'euro par an.

Les entreprises du secteur automobile consacrent une part importante de leur capital pour faire progresser la recherche. Elles ne sont plus les seules, puisque le secteur de la téléphonie mobile s'y intéresse de plus en plus. Ce phénomène concerne toutes les entreprises ayant une activité en rapport avec l'énergie; ces recherches visent à améliorer le rendement des piles ainsi que leur taille et leur coût de fabrication tout en gardant le même principe de fonctionnement découvert en 1839.

I.2 Principe de fonctionnement des piles à combustible à membrane

La pile à combustible fonctionne suivant le processus inverse de l'électrolyse de l'eau : $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$.

Elle possède une cathode et une anode séparées par un électrolyte (ici la membrane) conducteur ionique et isolant électrique. Comme une pile classique, elle consomme son oxydant (ici l'oxygène O_2) et son réducteur (ici l'hydrogène H_2).

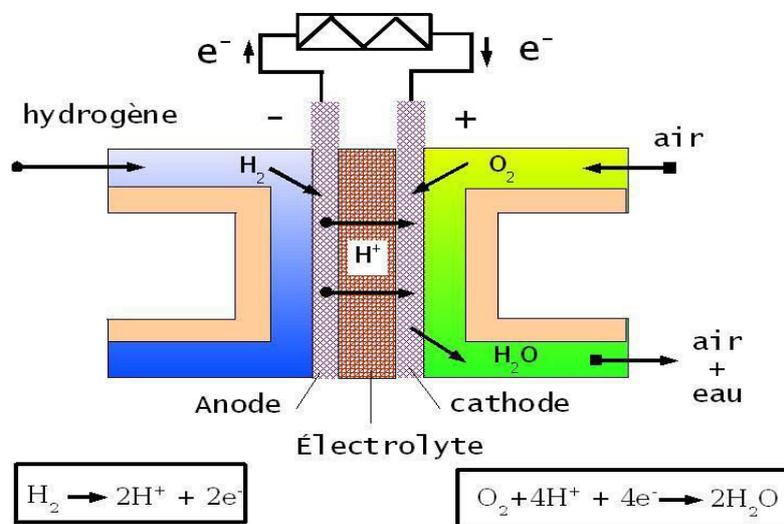


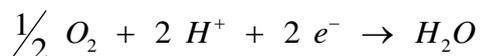
Figure 1 : Réaction dans une pile à combustible

A l'anode nous avons la réaction suivante, l'oxydation de l'hydrogène:



Il y a donc production de 2 électrons par molécule d'hydrogène consommée. Les ions H^+ passent de l'anode à la cathode.

A la cathode les ions H^+ sont consommés suivant la réaction de réduction de l'oxygène :



Les réactions sont rendues possibles par la présence d'un catalyseur qui est constitué souvent d'une fine couche de nano-particules de platine dispersées sur un support poreux en carbone qui constitue les électrodes. Toutefois, de nombreux travaux sont menés pour trouver des catalyseurs moins coûteux, plus performants et plus résistants.

I.3 Les différents types de piles à combustible

Hormis les piles à membrane dont nous avons parlé en début d'exposé, existe d'autres piles fonctionnant à d'autres températures reposant sur des systèmes physicochimique différents.

On regroupe, le plus souvent, les différentes piles à combustibles en cinq familles de piles :

On compte actuellement 5 types de pile à combustible à hydrogène:

- AFC (Alkaline fuel Cell),
- PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell),
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- MCFC (Molten carbonate Fuel Cell),
- SOFC (Solid Oxid Fuel Cell).

Type de pile	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Catalyseur	platine	platine	platine	-	-
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ₂ ⁻
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Oxydants	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air
Rendement energetique	55-60%	32-40%	36-45%	50-60%	45-50% 70% en cogénération
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération,	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité,	Cogénération Production centralisée d'électricité, Automobile
Niveau de développement	Utilisée	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

Tableau 1: Caractéristiques des différentes technologies de piles à combustible

Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte et par leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustibles. On peut noter l'existence d'un autre type de pile à combustible, les DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), où le combustible n'est plus de l'hydrogène mais du méthanol, qui ont l'avantage de résoudre le problème du stockage de l'hydrogène. Pour l'instant les densités de courant obtenues sont trop faibles pour de grandes applications, mais cela semble fonctionner pour les micropiles.

I.4 Composants de la pile à combustible à membrane

Chaque pile à combustible est constituée de deux compartiments alimentés chacun par les gaz réactifs. Les deux électrodes, séparées par l'électrolyte, complètent le dispositif. La description suivante concerne la pile type PEMFC, utilisée au laboratoire du LSGC depuis près de 6 ans.

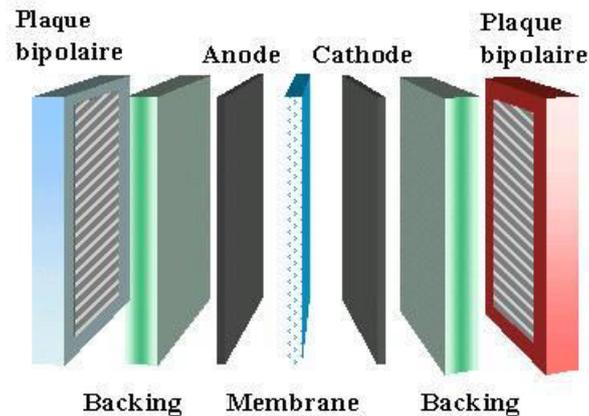


Figure 2 : La PEMFC et ses composants

I.4.1 Electrolyte

Pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère ionique de type acide: en général, il s'agit d'une membrane perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements acides sulfurique. Le premier modèle qui reste aujourd'hui de référence, et qui est celui utilisé sur la pile du LSGC, est celui de la firme Du Pont de Nemours: le Nafion®.

Dans ce type d'électrolyte, les ions négatifs (ici les sulfonates) sont retenus dans la structure de la membrane. Seuls les ions hydrogène H^+ sont mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane, de l'anode vers la cathode et c'est ce mouvement associé à la circulation des électrons qui est à l'origine du courant produit. La conductivité ionique de la membrane dépend de la température, de la concentration en groupes acides et de l'hydratation de la membrane: celle ci doit toujours rester saturée d'eau pour permettre le déplacement des ions H^+ , mais pas trop.

Autre propriété de la membrane, elle doit séparer efficacement les gaz. En effet tous sont susceptibles de passer à travers. Il faut cependant éviter un court circuit chimique (par ex.: une réaction entre l'hydrogène et l'air) ou une baisse de rendement par dilution de l'hydrogène par l'azote venant de la cathode si de l'air est utilisé. Enfin, les électrons ne doivent pas pouvoir franchir la membrane.

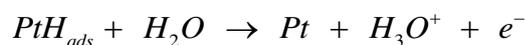
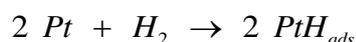
Ces membranes fonctionnent à une température entre 60 et 90°C et à des pressions entre 1 et 5 bars. Au delà de 90°C, leurs performances commencent à se dégrader.

Le fonctionnement des piles se révèle encore assez difficile en raison de la gestion de l'humidité : d'une part, la membrane doit être constamment humidifiée (trop sèche, elle peut se rompre et surtout la résistance ohmique est trop élevée car la conduction protonique est beaucoup trop faible), ce qui impose que l'air et le combustible soient suffisamment humidifiés pour maintenir la membrane convenablement hydratée; mais d'autre part l'eau est un produit du fonctionnement de la pile, son excès s'évacue pour éviter le noyage des électrodes. L'influence de l'humidification de la membrane se fait sentir aux densités de courant élevées: la tension chute alors particulièrement pour une membrane sèche et/ou trop humide.

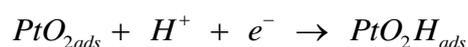
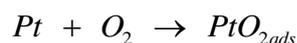
I.4.2 Electrode

Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydo-réduction. Elle est constituée d'une mince couche active en matériau carboné finement divisé, tel que le charbon actif, sur lequel est déposé le catalyseur. Le platine est le catalyseur le plus couramment utilisé, les autres métaux nobles disposant d'une activité électro-catalytique médiocre et réduisant difficilement l'oxygène en eau en milieu acide.

A l'anode, l'hydrogène diffuse à travers le matériau jusqu'à ce qu'il rencontre une particule de platine. Sous l'action du catalyseur, la molécule d'hydrogène se scinde en deux atomes d'hydrogène. Ceux-ci forment alors une liaison avec deux atomes de platine, puis chacun se scinde en un électron et un proton H^+ qui pourra alors traverser la membrane de l'anode vers la cathode.



A la cathode, on utilise aussi des catalyseurs à base de platine. Le mécanisme de réaction est là aussi assez complexe (étapes multiples).



La condition principale pour une bonne électrode est l'existence d'une zone où coexistent trois phases distinctes (triple contact, voir figure 3). Dans cette zone le catalyseur est en contact avec les réactifs gazeux, l'électrolyte (conduction protonique) et le carbone (conduction électrique).

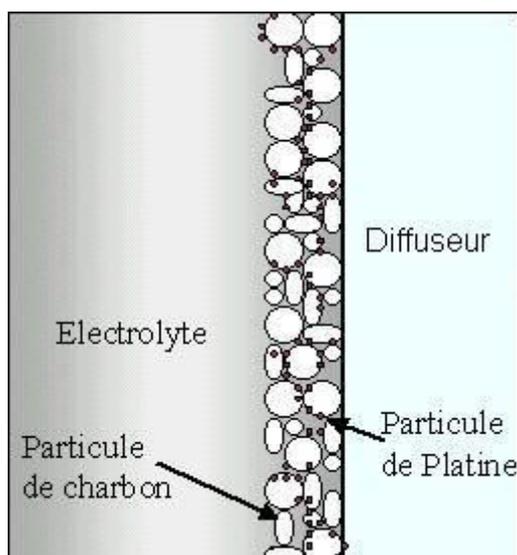


Figure 3 : Zone de triple contact

I.4.3 Diffuseurs

Entourant les électrodes, ces couches de diffusion, d'une épaisseur de 100 à 300 μm , ont un double rôle. Elles doivent permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes, ainsi que permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode.

Ils doivent donc être à la fois conducteurs et poreux. De plus ils assurent un rôle essentiel dans la gestion de l'eau en permettant à la fois qu'elle soit évacuée et qu'elle humidifie la membrane. La nature poreuse de ces supports permet aux gaz de diffuser, ce qui leur permet d'entrer en contact avec la surface entière de la membrane.

I.4.4 Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont pour fonction la collecte du courant, la distribution et la séparation des gaz à l'anode et à la cathode. Les matériaux des plaques bipolaires doivent donc posséder un niveau de conductivité électrique suffisant, une imperméabilité au gaz supérieure à la membrane échangeuse de protons et une bonne inertie chimique vis -à-vis des fluides présents dans le coeur de la pile (eau, acide, oxygène...). Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage. Ces plaques, disponibles commercialement, mais à des prix très élevés, essentiellement dus à la phase d'usinage, permettent difficilement d'envisager une production en série. C'est pourquoi, de nombreux développements sont entrepris, notamment vers deux nouveaux concepts de plaques bipolaires: les composites organiques et les tôles métalliques.

Les composites organiques

Le principe des plaques bipolaires à base de composites organiques repose sur l'utilisation de charges(carbone, graphite...) dispersées dans un matériau thermoplastique ou thermodurcissable. Les charges vont conférer aux plaques bipolaires la conductivité électrique nécessaire à la collecte du courant et le liant polymère leur bonne tenue mécanique nécessaire à l'assemblage des différents éléments. L'intérêt majeur réside d'une part dans le faible coût des matières de base et d'autre part dans le fait que les canaux de distribution peuvent être obtenus directement par le moulage du polymère chargé sur une empreinte sans phase ultérieure d'usinage.

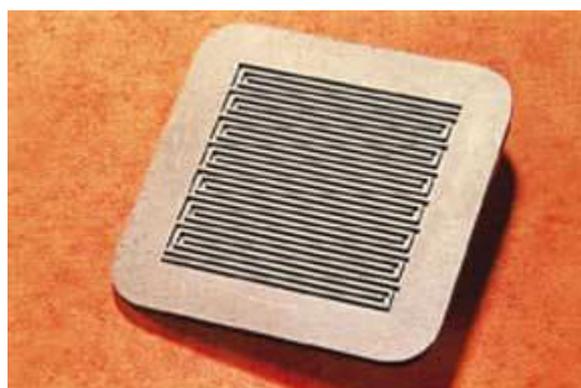


Figure 4[2]: Plaque bipolaire en composite organique obtenue par thermo-compression. La surface active de distribution des gaz est de 50 cm².

De nombreux paramètres tels que la nature et la géométrie des charges, le type de liant polymérique, la fraction volumique de charge et les conditions de formulation et de mise en oeuvre permettent de moduler les propriétés du matériau et de répondre aux principales spécifications. Des tests électrochimiques de plaques bipolaires en composite organique en

configuration piles à combustible ont permis de mettre en évidence un comportement comparable à celui de collecteurs en graphite sur plusieurs centaines d'heures. Ce concept de plaques bipolaires a fait l'objet de nombreux dépôts de brevets. Les développements actuels visent à optimiser les compositions ainsi que les conditions de mise en oeuvre afin de pouvoir envisager leur utilisation dans la réalisation de piles à combustible de types PEMFC.

Les plaques métalliques

Les métaux et alliages, et particulièrement les aciers inoxydables, présentent un ensemble de propriétés (tenue mécanique, étanchéité, conductivité électrique, aptitude à la mise en forme par des procédés de production de masse) qui en font des candidats de choix pour la conception et la réalisation de plaques bipolaires compactes, légères et bon marché. Leur densité supérieure à celle du graphite impose de les utiliser sous forme de feuilles minces, facilement mises en forme par emboutissage. Dans ces conditions, l'évacuation de la chaleur et le contrôle de la température du module en fonctionnement peuvent être assurés avec précision par circulation d'un fluide de refroidissement interne. Plusieurs plaques prototypes en acier inoxydable, constituées par soudure laser ou brasure de plaques embouties sur un cadre prédécoupé ont été réalisées. Elles présentent une réduction substantielle de l'épaisseur, une diminution de la masse par unité de surface et une baisse du coût d'un facteur trois. Les études ont permis d'observer les contraintes spécifiques à cette approche. La limite d'allongement à rupture de l'alliage conditionne fortement la géométrie des canaux de distribution de gaz, ce qui nécessitera probablement une optimisation des paramètres hydrauliques et électriques de fonctionnement de la pile.

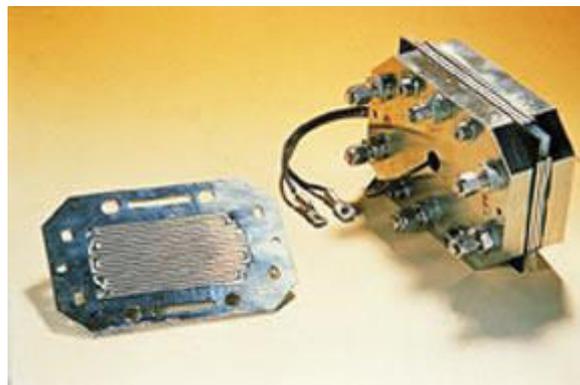


Figure 5[2]: Plaque bipolaire en tôle métallique. Sa surface active atteint 66 cm².

La tenue des plaques métalliques à la corrosion est également étudiée. En effet, une corrosion excessive des plaques et la formation de cations métalliques peuvent altérer de différentes façons le fonctionnement et les performances d'une pile par réduction de la conductivité ionique de la membrane, voire perte d'étanchéité ou obstruction des canaux. L'objectif de ces études est d'identifier des alliages permettant un fonctionnement sans dégradation excessive des performances, pour des durées cumulées de fonctionnement de 3 000 à 5 000 heures pour l'application automobile, voire 30 000 à 50 000 heures pour la production stationnaire d'électricité.

La géométrie des canaux

Non seulement les matériaux utilisés, mais également la structure et la géométrie des plaques bipolaires sont très importantes pour définir les performances d'une pile à combustible. Les

pires PEM fonctionnent à des niveaux de pression et de température réduits, favorisant ainsi l'apparition d'écoulements diphasiques eau-gaz à l'intérieur des structures de distribution des réactifs aux électrodes. Comme on l'a vu plus haut, ces distributeurs peuvent être constitués de canaux usinés dans les plaques bipolaires. Leur rôle est d'assurer une répartition homogène des gaz sur les électrodes, afin de garantir une utilisation optimale de leur surface active.

Ces considérations motivent les travaux sur la thermohydraulique des PEMFCs (notamment menés au CEA).

Les expériences menées jusqu'à présent ont permis d'identifier les régimes d'écoulement qui se rencontrent à l'intérieur des canaux de distribution millimétriques et de mettre en évidence les effets sur la réponse électrique.

Ainsi, les principaux modes d'écoulement diphasiques habituellement rencontrés dans une conduite horizontale se retrouvent ici, mais avec quelques spécificités liées à la taille réduite des canaux, favorisant les effets capillaires. Ces observations permettent une optimisation de la géométrie des canaux. Dépendant de la nature (gaz ou liquide) et de la concentration (spécialement la pression partielle de l'oxygène dans l'air) des réactifs, différentes géométries de canaux de circulation peuvent être avantageuses. La première structure, points disposés en carré (figure 6a), n'est pas optimale pour une distribution égale des gaz qui peuvent circuler à travers la pile par n'importe quel chemin possible. Le résultat est que certains chemins peuvent être bloqués (formation d'un bouchon de liquide) et ainsi la distribution de courant dans l'électrode n'est pas homogène. L'avantage de cette géométrie est que la baisse de pression est minimale durant le trajet.

La structure en serpentins (figure 6b), en revanche, est largement utilisée, car elle assure un chemin préférentiel à travers le système. Aucun canal n'est fermé ce qui rend plus difficile la formation d'un bouchon dans le fluide. Cependant, cette structure est responsable de chûtes de pression et est plus difficile à fabriquer.

La structure à canaux stratifiés (*interdigitated*), qui force les gaz à travers une couche de diffusion, peut être avantageuse pour les gaz purs (figure 6c). Mais elle n'est généralement pas la structure préférée à cause de blocages dus à la formation de gouttelettes d'eau, et également à un important différentiel de pression engendré.

La structure en cascade (figure 6d) utilise également des canaux fermés ce qui provoque des bouchons par formation de gouttelettes d'eau. Cette structure souffre aussi de fortes différences de pressions.

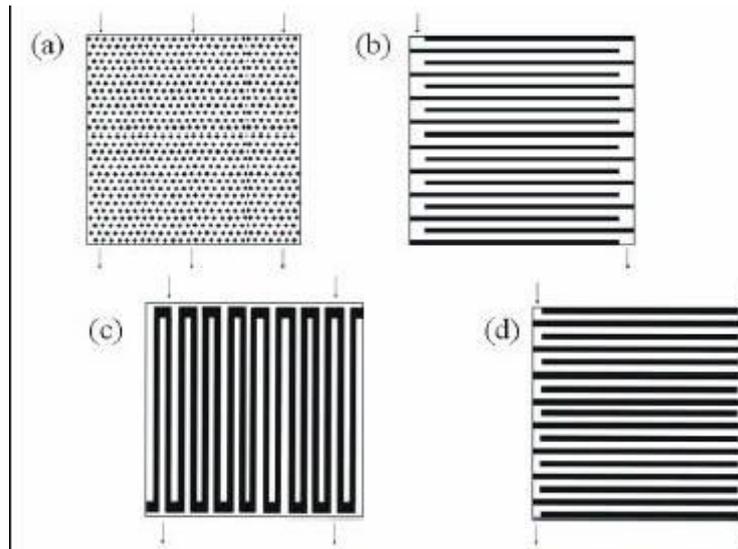


Figure 6 [3]: Différentes structures de canaux possible: a) Plots, b) serpentins, c) stratifiée, d) cascade.

I.5 Phénomènes de transfert et de transport

Plusieurs phénomènes de transfert et de transport interviennent lors du fonctionnement de la pile à combustible.

I.5.1 Gestion de l'eau

L'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (coté cathode) et se déplace de part et d'autre de la zone de catalyse : à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane.

Deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane en Nafion, impactant sur l'hydratation :

- L'électro-osmose, phénomène qui se définit par un entraînement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonates, dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode à la cathode, et a, en particulier, tendance à dessécher la membrane côté anode.
- Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau qui est souvent plus important coté cathode, lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode.

La dominance de l'un ou de l'autre phénomène dépend du niveau de courant. L. Gerbaux [4] a remarqué qu'à partir d'un certain niveau de courant, l'électro-osmose était mal compensée par la diffusion de l'eau.

Le problème de gestion de l'eau est un problème récurrent dans l'installation et le fonctionnement des piles à combustible, un équilibre doit être trouvé pour éviter l'assèchement des régions sensibles et le noyage (flooding) de zones catalytiques et poreuses.

I.5.2 Transport et transfert de chaleur

Plus de la moitié de l'énergie chimique contenue potentiellement dans l'hydrogène et l'oxygène est convertie ou dégradée en chaleur. L'évacuation de la chaleur est un problème capital, surtout dans les installations d'une puissance supérieure à quelques centaines de

watts, pour éviter notamment des dysfonctionnements de la pile tels que la surchauffe locale et l'assèchement de la membrane.

I.5.3 Transport et transfert de gaz

En premier lieu se produit l'écoulement continu des gaz réactifs à travers les canaux ou les sections macroporeuses des plaques bipolaires par convection, puis par le transfert de ces gaz vers les sites réactionnels par des phénomènes de diffusions et de convection : l'importance de ces différents phénomènes dépend de la dimension caractéristique des pores de la région considérée. La modélisation de l'écoulement et du transport de ces gaz dans les milieux poreux repose souvent sur le concept des mélanges polyphasiques.

D'un point de vue pratique, il est important que l'activité de la pile soit uniforme sur la surface mince des électrodes : il est ainsi nécessaire que les gaz soient parfaitement distribués par écoulement macroporeux et soient apportés en excès dans la pile.

I.6 Aspects énergétiques

I.6.1 Travail fourni par la pile

Le travail fourni par une pile correspond au déplacement des charges entre les deux niveaux de potentiels auxquels se situent les électrodes. Il est égal à la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction chimique effectuée :

$$W = -\Delta G$$

Seul le travail correspondant au déplacement de la charge à l'intérieur de la pile est récupérable. Le travail dû au déplacement de la charge à l'intérieur de la pile est dissipé sous forme de chaleur.

Si la réaction effectuée produit n électrons par mole de combustible oxydé, le travail utile s'écrit :

$$W = nF(E_a - E_c)$$

Avec E_a et E_c sont les potentiels à l'anode et à la cathode, et F est la constante de Faraday.

Si les pertes énergétiques sont négligeables, le travail maximum fourni s'écrit :

$$W_{\max} = -\Delta G = nF(E_a - E_c)_{\max}$$

Et la tension maximale de la pile en circuit ouvert est :

$$(E_a - E_c)_{\max} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{-(\Delta H - T\Delta S)}{nF}$$

Cette tension maximale dépend de la température ; en conséquence lorsque la variation d'entropie est négative, la tension maximale de la pile s'abaisse quand la température augmente.

I.6.2 Rendement énergétique de la pile

Le rendement énergétique d'une pile à combustible est le rapport entre l'énergie électrique produite (W_e) et la variation totale d'enthalpie (ΔH) libérée par la réaction chimique :

$$\eta = \frac{W_e}{\Delta H}$$

Le rendement énergétique maximal est le rapport entre le travail maximal théorique fourni par une pile (fonctionnant de manière réversible) et la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction :

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

Le rendement électrique réel qu'on obtient dans la pratique dépend du fait que la tension d'une pile en fonctionnement est toujours inférieure à la tension maximale définie ci-dessus. Cela est dû à l'irréversibilité des réactions, aux défauts d'alimentation en réactifs des électrodes et des résistances qui s'opposent au passage des charges électriques au sein de l'électrolyte et dans les électrodes.

On définit le rendement en tension par :

$$\eta_u = \frac{(E_a - E_c)}{(E_a - E_c)_{max}}$$

Le rendement faradique η_f est relatif au nombre d'électrons obtenus par molécule de combustible (ou de comburant) consommé. Du côté anodique, avec l'hydrogène, on obtient deux électrons par molécule consommée et dans ce cas $\eta_f = 1$ tout en supposant que la fuite de gaz à travers la membrane est nulle.

Le rendement de matière η_m concerne plus particulièrement le taux réel d'utilisation des réactifs au niveau d'un bloc de pile.

Le rendement système η_s prend en compte l'énergie qu'il faut dépenser pour le preconditionnement des réactifs, leur compression, leur recyclage, etc....

Le rendement global de la pile η_{pile} sera donc le produit des divers rendements cités ci-dessus :

$$\eta_{pile} = \eta_{rev} \cdot \eta_u \cdot \eta_f \cdot \eta_m \cdot \eta_s$$

De manière générale, les courbes de performance (tension en fonction de la densité de courant) d'une pile de type PEM ont l'allure de la courbe de la Figure 7.

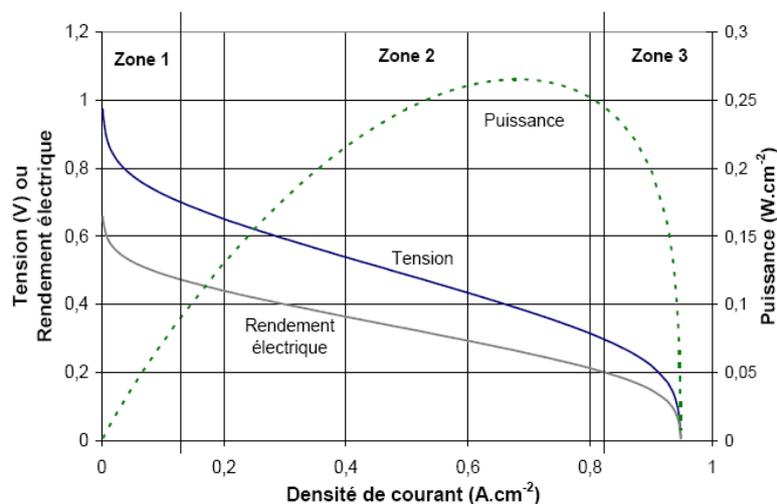


Figure 7 : Allure générale des courbes de performance d'une pile à combustible. Rendement et puissance électriques associés.

Sur la Figure 7, on constate que les rendements électriques les plus élevés sont obtenus pour une densité de courant nulle, et donc pour une puissance électrique nulle. Ceci n'a aucun intérêt pratique, et pour obtenir les plus fortes puissances électriques, il faut travailler à des densités de courant plus élevées (typiquement $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$) au détriment du rendement électrique.

Pour obtenir les meilleures performances, en terme de puissance et de rendement électriques, les surtensions (écarts entre le potentiel d'équilibre et le potentiel réel) doivent être minimisées. Ces dernières ont trois origines principales qui permettent le découpage des courbes de performance en trois zones.

I.6.3 Caractéristiques courant- tension

De nombreux travaux comme par exemple [5], [6] et [7] proposent un modèle statique décrivant la courbe de polarisation de la pile PEM comme la somme de quatre termes : la tension théorique à vide E , la surtension d'activation V_{act} (ou chute d'activation de la région 1), la surtension ohmique V_{ohm} (ou chute ohmique de la région 2) et la surtension de concentration V_{conc} (ou chute de concentration de la région 3) :

$$V_{FC} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc}$$

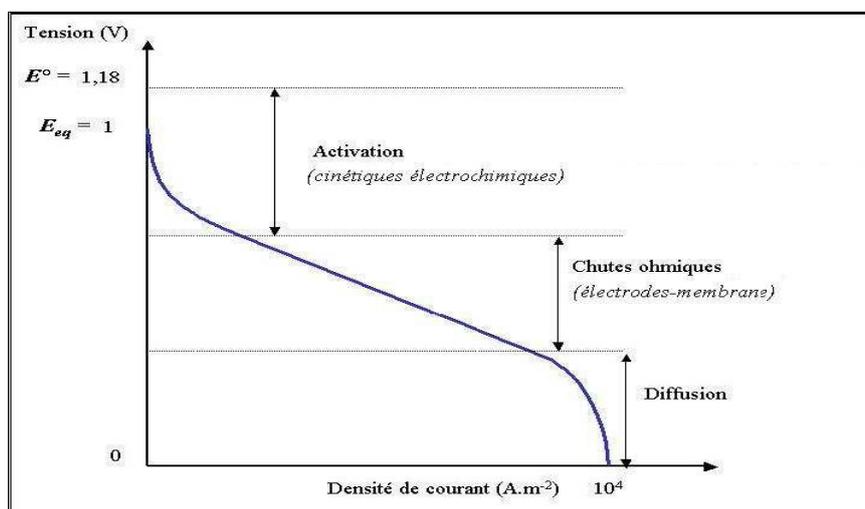


Figure 8 [8]: Mise en évidence des surtensions en fonctionnement sur une caractéristique courant-tension.

Pertes d'activation

Les pertes d'activation sont dues au démarrage des réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Une partie de l'énergie disponible est utilisée pour briser et reformer les liaisons chimiques aux électrodes. Si ces pertes interviennent aux deux électrodes, la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode est beaucoup plus rapide que la réduction de l'oxygène à la cathode.

Il s'ensuit que les pertes d'activation sont essentiellement dues aux réactions cathodiques. La relation entre les pertes d'activation et la densité de courant est donnée par l'équation de type Tafel :

$$V_{act} = ALn\left(\frac{I_{FC} + I_n}{I_0}\right)$$

où I_{FC} est le courant délivré par la pile à combustible, I_0 le courant d'échange caractérisant à vide les échanges électrode-électrolyte, I_n le courant interne permettant de tenir compte d'une éventuelle traversée de gaz et/ou d'électrons à travers l'électrolyte et A la pente de la droite de Tafel.

Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance qu'opposent les électrodes et les plaques bipolaires à la circulation des électrons et l'électrolyte au passage des protons. La chute de tension correspondante s'écrit :

$$V_{ohm} = R_m (I_{FC} + I_n)$$

où R_m est la résistance totale de la pile à combustible.

Pertes de concentration

La consommation des gaz appauvrit les mélanges gazeux et diminue la pression partielle des gaz. Cette réduction de pression dépend du courant délivré et des caractéristiques des circuits de gaz.

Cette chute de tension s'exprime en fonction d'un courant limite I_L , pour lequel tout le combustible étant utilisé, sa pression tomberait au voisinage de l'électrode, et d'une constante B appelée constante de transport ou de transfert de masse :

$$V_{conc} = -BLn \left(1 - \frac{I_{FC} + I_n}{I_L} \right)$$

II. Applications des piles à combustibles [9]

On distingue habituellement les applications des piles à combustible entre applications portables, stationnaires et embarquées.

II.1. Applications portables

Celles-ci incluent le téléphone mobile d'une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable d'une puissance moyenne de 10 W. Ces applications connaissent une très forte croissance et les recherches les plus importantes sont axées sur l'utilisation d'une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie n'est alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur recharge son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes et chaque recharge donne 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement.

La technologie qui est utilisée est la pile PEM du fait de sa basse température de fonctionnement et de sa technologie tout solide alimentée soit directement en hydrogène, soit avec du méthanol. En terme de coût, la référence est celle de la meilleure batterie actuelle soit environ 0,80 €/Wh.

II.2. Applications stationnaires

Compte tenu des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur intéresse de nombreux industriels. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (les puissances sont dans la gamme de 200 kW à quelques MW) et la production domestique (les puissances sont dans la gamme de 2 à 7 kW). De nombreux projets et démonstrations existent déjà dans le premier domaine. Ils sont généralement basés autour de la technologie PEMFC même si d'autres technologies (MCFC, SOFC) font également l'objet de tests mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation.

Dans le deuxième domaine, plusieurs projets sont également en cours de réalisation. Des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle. Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent électricité et chaleur (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie pile à combustible.

II.3. Applications embarquées

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible vers le début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes suivant qu'il s'agisse d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou marchandises) exige une durée de fonctionnement bien plus importante.

II.3.1. Véhicules légers

Tous les constructeurs américains, japonais ou européens ont déjà sorti des prototypes et prévoient des pré-séries dont l'échéance a tendance à reculer d'une année tous les ans. Les constructeurs vendront probablement à perte pour ouvrir le marché et acquérir de l'expérience. La technologie ne devrait devenir financièrement rentable qu'à partir de 2015 voire 2020. A l'horizon de 2030, ce sera le marché mondial qui sera visé avec une production annuelle qui pourrait atteindre 10 à 20 % du marché. La technologie utilisée dans ces applications sera essentiellement de type PEMFC, même si quelques expériences utilisent l'AFC ou la PAFC. Le coût objectif de cette filière est d'environ 130 €/kW [9] pour l'ensemble de la chaîne de traction dont un tiers pour la pile seule.

II.3.2. Véhicules lourds

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir de 1993. La compagnie canadienne Ballard Power Systems a fait office de pionnier avec 6 autobus (pile PEM), qui ont aujourd'hui achevé leurs tests en service régulier à Vancouver et à Chicago. La compagnie allemande Daimler-Chrysler, sur la base de la même technologie que Ballard a annoncé le lancement d'une pré-série de 30 bus, en vue d'une mise en service dans plusieurs villes européennes. Compte tenu de la durée de vie attendue pour ce type de véhicule, les systèmes développés se rapprochent des systèmes stationnaires. A côté de ces applications routières, certains constructeurs pensent à un tramway propre et sans caténaire, utilisant une pile à combustible. Il faut enfin noter un intérêt croissant de constructeurs de navires pour la pile SOFC, au niveau du MW ou plus, essentiellement comme source d'appoint ou de secours.

III. Conclusion

Plus de 160 ans d'histoire... Depuis leur invention, les piles à combustible n'ont pas encore atteint une maturité suffisante quant à leur développement, leur application et leur commercialisation comparées à leurs principaux concurrents que sont les moteurs thermiques pour le transport, les chaudières ou les turbines à gaz pour le stationnaire ou encore les batteries pour les applications portables.

Après avoir été réservées aux applications spatiales, les piles à combustible connaissent actuellement une intense activité en recherche et développement. Pour justifier ce regain d'intérêt, on évoque souvent les problèmes climatiques ou la fin des réserves d'hydrocarbures fossiles.

Les piles à combustible sont au carrefour de plusieurs disciplines, ce que ce premier chapitre a permis de souligner. Après un bref aperçu des technologies existantes, on a présenté leur principe de base en introduisant graduellement et de manière simplifiée les lois de la cinétique des réactions chimiques pour obtenir la caractéristique tension-courant qui nous intéresse tout particulièrement. On a ensuite montré l'influence des paramètres de fonctionnement (pression et température) sur les performances des piles. On s'est attardé sur les piles PEM en présentant succinctement quelques aspects liés à leur fabrication. De là, on a mis en évidence les différentes applications envisagées pour les piles à combustible.

Références bibliographiques

- [1] www.capcomespace.net/dossiers/espace_US/gemini/vaisseau/pile_combustible.htm
- [2] http://www.alpheacom.com/upload/e8405_piles_combustible.pdf
- [3] Thèse, Amel LACHICHI, Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant – Application aux convertisseurs pour pile à combustible, 2005, P30
- [4] L. Gerbaux, Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [5] J. M. Corrêa, F. A. Farret, L. N. Canha et M. G. Simões, "Simulation of fuel-cell stacks using a computer-controlled power rectifier with the purposes of actual high-power injection applications," *IEEE Trans. on Industrial Applications*, vol. 39, n° 4, juillet-août 2003, pp. 1136 - 1142.
- [6] M.Y. El-Sharkh, A. Rahman, M. S. Alam, P. C. Byrne, A. A. Sakla, et T. Thomas, "A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications," *Journal of Power Sources*, vol. 138, n° 1-2, novembre 2004, pp. 199-204.
- [7] I. Sadli, P. Thounthong, J-P. Martin S. Raël et B. Davat, "Behaviour of a protons exchange membrane fuel cell (PEMFC) supplying a low voltage static converter," *2nd France – Deutschland Fuel Cell Conference (FDFC2004)*, Belfort (France), 29 novembre-2 décembre 2004.
- [8] Thèse, Phatiphat THOUNTHONG, conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des supercondensateurs. 2005 P 29
- [9] Fuel Cell Handbook
EG&G Technical Services, Inc., 6^{ème} édition, novembre 2002.

Deuxième chapitre

Performance et comportement d'une pile à combustible à membrane

Nomenclature

symbole	description	unité
J	flux molaire	mol.s ⁻¹
P	pression	Pa
y	fraction molaire dans la phase gazeuse	
m	masse	g
t	temps	s
T	température	K
I	courant	A
Z	impédance	ohm
i	Densité de courant	A /m ² ou A/cm ²
j	nombre imaginaire ($j^2 = -1$)	
C	capacité	F
R	résistance	ohm
W	warburg	
Q	pseudo-capacité	S.s ^α
C	concentration	mol/l
A	surface	m ²
l	épaisseur membrane	m
a	Activité de l'eau	
e	résidu	ohm

Symbole grec	description	unité
λ	facteur de stœchiométrie	
α	Coefficient de partage	
ϕ	déphasage	rad
ω	pulsation du signal	rad.s ⁻¹
τ	Temps de diffusion	s
δ	épaisseur	m
σ	conductivité protonique	
α	coefficient de transfert de charge	

Indice/ exposant	
hum	humidification
cond	condensation
sat	saturation
prod	production
cons	consommé
a	anode
c	cathode
diff	diffusion
EO	Electro-osmose

'	partie réelle
”	Partie imaginaire
tc	Transfert de charge
T	totale
W	warburg
ox	oxydant
red	réducteur
CPE	Elément à phase constante
m	membrane
est	estimé

Constante	description	Unité
F	nombre de Faraday	$96487 \text{ A.s.mol}^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	$8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

Deuxième chapitre : Performance et comportement d'une pile à combustible

Ce chapitre aborde une description du banc d'essai et des méthodes de mesures. Une partie sera consacrée à la spectroscopie d'impédance et à l'ajustement des spectres expérimentaux. Le but est de poser les problématiques liées à l'humidité, les plaques bipolaires, et les membranes dans la cellule, tout en se basant sur des résultats expérimentaux.

1. Banc d'essais et techniques expérimentales

1.1. Présentation générale du banc et de la pile (monocellule)

Le banc d'essais pile à combustible du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique est équipé avec une cellule unique de 25 cm². La gestion des fluides est élaborée : contrôle des débits d'alimentation, humidification, dilution éventuelle par différents gaz et mesure des quantités d'eau en sortie de pile. La température de fonctionnement de la pile est fixée au moyen de thermoéléments Peltier qui permettent un contrôle parfait grâce à leur capacité à chauffer ou refroidir rapidement la cellule. Enfin, un potentiostat-galvanostat est utilisé pour les mesures électriques, en régimes stationnaire et dynamique (spectroscopie d'impédance).

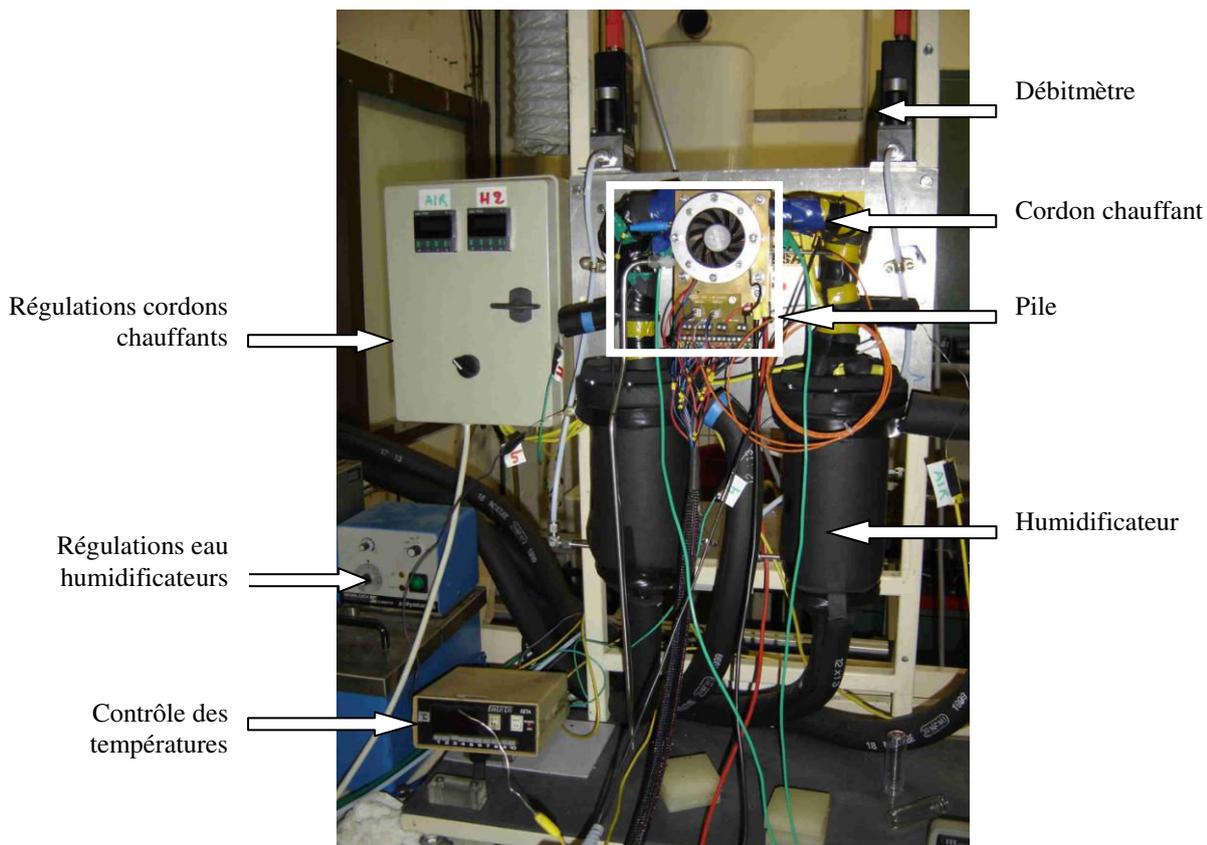


Figure 1 : Banc d'essai

- **Cellule et assemblage membrane-électrodes**

La cellule utilisée est une pile à combustible commerciale d'Electrochem, Inc. (le distributeur européen est Quintech). Sa référence est EFC25-01SP. L'assemblage membrane-électrodes est enserré entre les deux plaques de distribution de gaz en graphite non poreux où sont usinés les circuits de distribution de gaz. Chacune de ces plaques est percée de trois trous, qui ne

communiquent pas avec le circuit de gaz : deux pour l'introduction de sondes de température (diamètre 0,5 mm pour un thermocouple et 5 mm pour une sonde platine par exemple) et un trou pour les connexions électriques par fiche « banane ». Deux plaques collectrices de courant en cuivre plaquées en or sont placées de part et d'autre des plaques de distribution de gaz et les deux thermoéléments Peltier sont collés sur chacune des faces extérieures. Un schéma descriptif est reporté sur la figure 2.

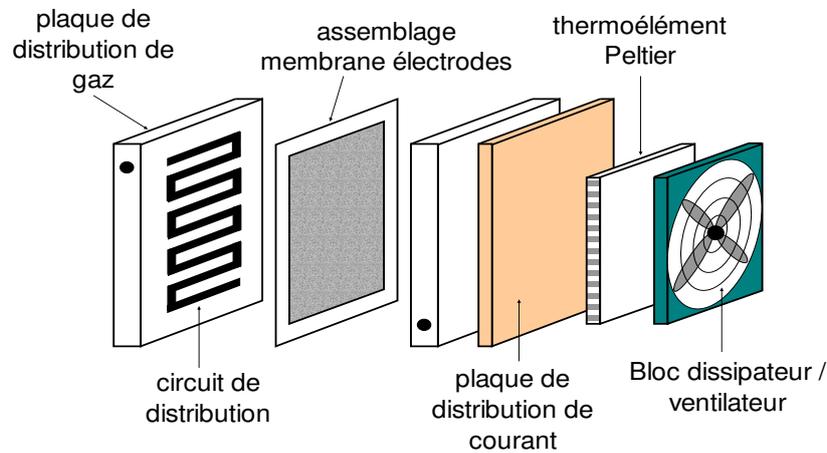


Figure 2: Schéma éclaté de la cellule pile à combustible.

Sur la Figure 2, seule une moitié de la cellule (mais avec les deux plaques de distribution) est schématisée car cette dernière est symétrique par rapport à l'assemblage membrane-électrodes. Bien qu'ils n'aient pas été représentés, on notera également la présence de joints d'étanchéité en silicone entre la membrane et les plaques de distribution. Tous les éléments de la pile, hormis les thermoéléments Peltier, sont assemblés comme un filtre presse au moyen de tirants métalliques, isolés électriquement. Pour que la compression des divers éléments soit constante, par exemple après un démontage de la cellule, le couple de serrage préconisé par le constructeur (3,4 N.m) est appliqué et vérifié périodiquement.

Pour cette étude, nous avons utilisé les assemblages membrane-électrodes standards du constructeur afin d'obtenir des résultats généraux et reproductibles, autant que possible. Les membranes électrolytes sont du Nafion[®] 112, 115 et 117 c'est-à-dire possédant une épaisseur à sec de 51, 127 et 178 µm environ.

Nafion : polymère constituant le matériau de référence dans de nombreuses études portant sur les piles à membranes. Il s'agit d'un polymère à matrice perfluorée sulfonique, dérivé d'un polymère fluoré présentant des analogies avec le PTFE.

Sa structure est schématisée sur la Figure 3 où le paramètre m peut être aussi faible que 1 et les valeurs de n s'étalent entre 6 et 13, selon Hsu [1].

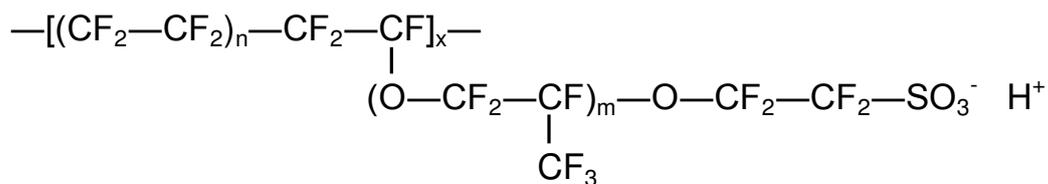


Figure 3 : Structure du Nafion[®].

Les deux couches actives sont identiques pour l'anode et la cathode. Elles sont chargées en platine à 1 mg.cm^{-2} avec un rapport Pt/C de 20% en masse. Le support carboné est un matériau pulvérulent Vulcan[®] XC-72, très couramment utilisé dans les études sur les piles à combustible à membrane. Les informations quant à la méthode de préparation des électrodes et leurs charges en Nafion[®] et/ou PTFE sont gardées secrètes par le fabricant. Nous savons seulement que l'épaisseur de l'électrode est de 50 μm environ. Les couches de diffusion de gaz sont en papier carbone Toray[™], traité avec du PTFE, de 180 μm d'épaisseur.

La membrane électrolyte assure plusieurs fonctions. Elle doit tout d'abord être conductrice de protons tout en étant un isolant électronique. Sa conductivité ionique dépend en grande partie de son état d'hydratation : plus la membrane est sèche, plus elle est résistive. Pour minimiser la résistance de la membrane, on cherchera à diminuer son épaisseur. Elle doit de plus assurer le transport de l'eau d'un comportement à l'autre, comme nous le verrons par la suite.

1.1.1. Circulation des fluides

Chaque gaz réactif provient d'une bouteille de gaz comprimé, détendu jusqu'à 2 bars absolus pour que son débit soit régulé par un débitmètre massique. Il est ensuite humidifié dans une colonne garnie et remplie d'eau distillée, système conçu et construit au laboratoire. Chaque humidificateur est maintenu en température grâce à un circuit d'eau chaude provenant d'un bain thermostaté. La conduite permettant ensuite son alimentation dans la pile à combustible est tracée par un cordon chauffant afin d'éviter la condensation de la vapeur contenue dans le gaz humide. La pile fonctionne à la pression atmosphérique.

1.1.2. Gaz et débitmètres

L'alimentation en gaz réactifs s'effectue dans tous les cas par l'intermédiaire de bouteilles de gaz comprimé. Nous disposons de deux gaz, l'air utilisé comme comburant pour se rapprocher d'une utilisation « réelle » de pile et l'hydrogène utilisé comme carburant de la pile. Les deux gaz sont de qualités présentées dans le Tableau 1

Gaz	Type (Messer)	Pureté
Hydrogène	IC	>99,998% vol
Air 79% Azote 21% Oxygène	FID	Humidité $\leq 2 \text{ vpm}$ Hydrocarbure $\leq 0.1 \text{ vpm}$ CO et CO ₂ $\leq 0.5 \text{ vpm}$ NO _x $\leq 0.1 \text{ vpm}$

Tableau 1 : Puretés des gaz utilisés, fournis par Messer.

Pour réguler leurs débits respectifs, nous disposons de quatre débitmètres massiques de type 5850S de Brooks Instrument, connectés à un boîtier de contrôle de type 0154. Ces quatre débitmètres sont étalonnés par le constructeur dans les gammes suivantes :

- 200 L.min^{-1} pour l'air.
- 200 L.min^{-1} pour l'hydrogène.
- 2 L.min^{-1} pour l'azote.
- 2 L.min^{-1} pour le dioxyde de carbone.

Pour corriger l'écart éventuel des débitmètres par rapport à leur étalonnage et pour pouvoir utiliser des gaz différents de celui pour lequel chaque débitmètre a été étalonné, nous effectuons périodiquement nos propres étalonnages, à l'aide d'un débitmètre à bulles. Ceci nous permet finalement de pouvoir alimenter la pile avec de l'hydrogène ou de l'air, et ce, dans une large gamme de débit

1.1.2. Humidification des gaz

Avant d'être injecté dans la pile, chaque gaz est humidifié dans une colonne remplie d'eau distillée, en acier inoxydable, d'une vingtaine de centimètres de hauteur pour 9 cm de diamètre. Un échangeur de chaleur permet le chauffage de l'eau et des gaz par circulation d'eau à une température contrôlée. La vue en coupe d'un humidificateur est schématisée sur la figure 4.

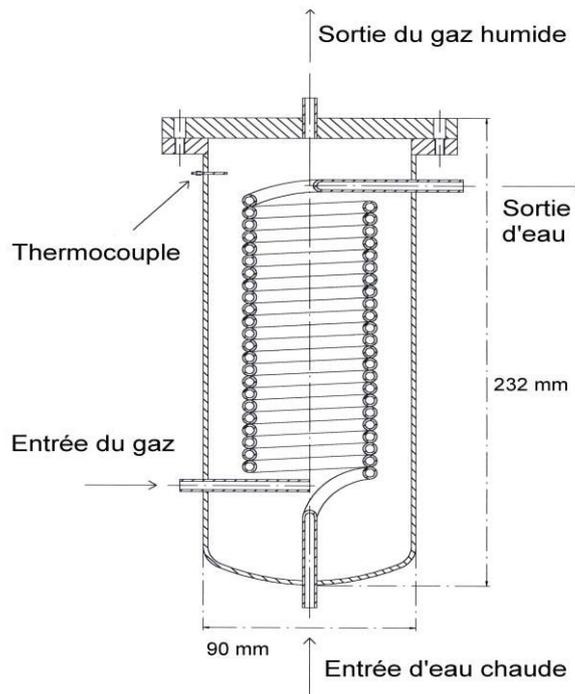


Figure 4 : Coupe d'un humidificateur.

Pour maximiser la surface d'échange entre le gaz et l'eau distillée, les colonnes sont garnies avec des anneaux de 2 cm de hauteur et 2 cm de diamètre, en grillage d'acier inoxydable de 0,9 mm d'ouverture. Les humidificateurs sont largement surdimensionnés pour obtenir une humidification fiable quel que soit le débit de gaz. Ainsi, le thermocouple placé en partie haute de l'humidificateur mesure effectivement la température de saturation du gaz. Des tests rigoureux durant la thèse de Mathieu Boillot [2] ont été faits sur les humidificateurs pour les vérifier et les résultats montrent que le système d'humidification choisi, bien que rudimentaire, offre des performances satisfaisantes. C'est l'un des éléments clés de l'expérimentation, puisque l'humidité joue un rôle important dans le fonctionnement d'une pile à combustible.

Calcul de la masse d'eau liquide condensée :

On considère un flux molaire J_{gazsec} de gaz sec, saturé en eau à la température d'humidification T_{hum} puis condensé à la température de condensation T_{cond} pendant un temps t . L'opération s'effectue à la pression atmosphérique, que nous considérerons

égale à 1 atm. Calculons la masse d'eau liquide recueillie. Si le gaz est saturé en eau à la température T_{hum} , la fraction molaire d'eau dans le gaz vaut :

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{hum}}) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{hum}})}{P_T} \quad (1)$$

La relation (1) se simplifie car nous supposons que l'opération s'effectue à la pression atmosphérique (1 atm). La pression de vapeur saturante peut être calculée par la relation d'Antoine [3] :

$$\ln P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T) = 11,6703 - \frac{3816,44}{T - 46,13} \quad (2)$$

La relation (2) donne la pression de vapeur saturante en atmosphères, à la température T exprimée en Kelvin. Le flux molaire d'eau vapeur se déduit de la fraction molaire d'eau et du flux molaire de gaz sec :

$$J_{\text{H}_2\text{O},g}(T_{\text{hum}}) = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{hum}})}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{hum}})} J_{\text{gaz sec}} \quad (3)$$

Le flux molaire d'eau $J_{\text{H}_2\text{O},g}(T_{\text{hum}})$ vapeur correspond au flux total d'eau qui, une fois condensé, se sépare en un flux de liquide, accumulé dans le pilulier pendant le temps t , et un flux de vapeur s'échappant dans l'air environnant. Ce flux de vapeur à la température de condensation T_{cond} est calculé de manière analogue à la relation (3) en substituant la température T_{hum} par T_{cond} . Par différence, on en déduit le flux d'eau liquide

$$J_{\text{H}_2\text{O},l} = \left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{hum}})}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{hum}})} - \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{cond}})}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{cond}})} \right) J_{\text{gaz sec}} \quad (4)$$

La masse d'eau (en grammes) accumulée pendant le temps t est donc égale à :

$$m_{\text{H}_2\text{O},l} = J_{\text{H}_2\text{O},l} \times t \times 18 \quad (5)$$

1.2. Gestion des gaz et de l'humidité dans la monocellule

Pour analyser le fonctionnement de la cellule de pile à combustible, nous avons utilisé plusieurs méthodes qui ne sont pas intrusives. L'étude a porté à la fois sur la gestion des gaz et de l'eau, les performances électriques et le comportement électrochimique.

1.2.1. Transport d'eau dans une pile

Le « flux » d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique est simplement lié, par la loi de Faraday, à l'intensité circulant dans le circuit électrique I :

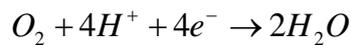
$$J_{e^-} = \frac{I}{\mathcal{F}} \quad (6)$$

Dans le cas où la membrane électrolyte est imperméable aux gaz (exception faite de la vapeur d'eau), le flux de consommation des réactifs peut être calculé à partir de la loi de Faraday, puisque chaque mole de réactif échange un nombre défini d'électrons, suivant la réaction mise

en jeu. Par exemple, l'oxydation d'une mole d'hydrogène fournit deux moles d'électrons alors que la réduction d'une mole d'oxygène fait intervenir quatre moles d'électrons pour former deux moles d'eau. Ainsi, on déduit les flux molaires de production d'eau et de consommation d'hydrogène et d'oxygène.

$$J_{\text{H}_2\text{O}, \text{prod}} = \frac{I}{2F} \quad (7)$$

L'oxydation d'une molécule d'hydrogène produit deux électrons et la réduction d'une molécule d'oxygène nécessite quatre électrons suivant les deux demi-réactions citées ci dessous. Au final, une molécule d'eau est formée grâce à l'échange de deux électrons.



$$J_{\text{H}_2, \text{cons}} = \frac{I}{2F} \quad (8)$$

$$J_{\text{O}_2, \text{cons}} = \frac{I}{4F} \quad (9)$$

On définit le rendement faradique comme le rapport du nombre d'électrons effectivement échangés par la réaction électrochimique sur le nombre d'électrons correspondant à la consommation réelle de réactifs. Par exemple, chaque mole d'hydrogène qui diffuse à travers la membrane réagit avec le catalyseur de la cathode sans qu'il y ait circulation d'électrons dans le circuit électrique externe. Ceci équivaut à la perte de deux électrons, et plus la membrane est perméable aux réactifs, plus le rendement faradique diminue.

Chaque réactif est alimenté avec un facteur de stœchiométrie λ fixé. Ceci signifie qu'en entrée de pile, on introduit λ_{H_2} fois la quantité d'hydrogène et λ_{O_2} fois celle d'oxygène nécessaires pour produire la densité de courant i désirée, à travers la surface S de la membrane. Les flux d'hydrogène et d'oxygène en entrée de pile valent donc respectivement :

$$J_{\text{H}_2, \text{entrée}} = \lambda_{\text{H}_2} J_{\text{H}_2, \text{cons}} \quad \text{et} \quad J_{\text{O}_2, \text{entrée}} = \lambda_{\text{O}_2} J_{\text{O}_2, \text{cons}} \quad (10)$$

Chacun des réactifs peut être dilué par un gaz inerte, en particulier l'oxygène, car la cathode est couramment alimentée par de l'air. Dans ce cas, on prend en compte le flux de gaz inerte, qui n'évolue pas entre l'entrée et la sortie. L'ensemble de ces flux est schématisé sur la Figure 5. Les flux d'eau ne sont pas représentés car ils font l'objet d'une analyse particulière.

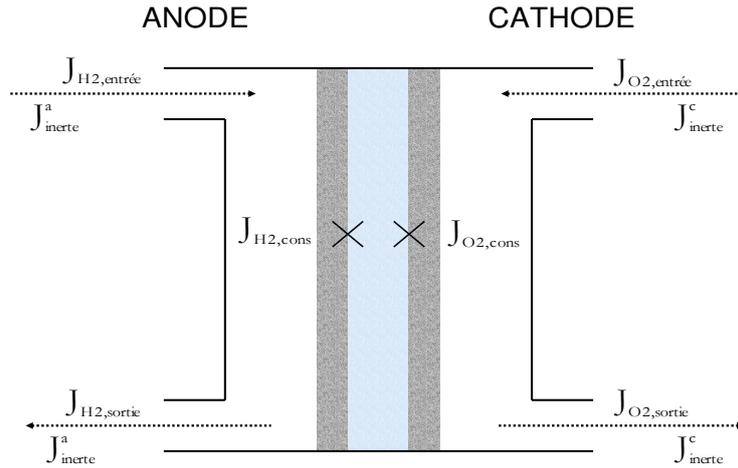


Figure 5 : Schématisation des flux de réactifs dans la pile.

Chaque flux de gaz inerte est calculé grâce à la fraction molaire du réactif considéré, en entrée de pile, par rapport au gaz sec :

$$y_{H2,entrée}^{gaz\ sec} = \frac{J_{H2,entrée}}{J_{H2,entrée} + J_{inerte}^a} \rightarrow J_{inerte}^a = J_{H2,entrée} \left(\frac{1 - y_{H2,entrée}^{gaz\ sec}}{y_{H2,entrée}^{gaz\ sec}} \right) \quad (11)$$

$$y_{O2,entrée}^{gaz\ sec} = \frac{J_{O2,entrée}}{J_{O2,entrée} + J_{inerte}^c} \rightarrow J_{inerte}^c = J_{O2,entrée} \left(\frac{1 - y_{O2,entrée}^{gaz\ sec}}{y_{O2,entrée}^{gaz\ sec}} \right) \quad (12)$$

En combinant les relations (8), (9), (10), (11) et (12) **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, le flux de gaz sec en entrée de pile peut donc être simplement lié au courant I , au facteur de stœchiométrie fixé λ et, éventuellement, à la fraction molaire de réactif en gaz sec, en entrée de pile :

$$J_{gaz\ sec,entrée}^a = \frac{\lambda_{H2}}{y_{H2,entrée}^{gaz\ sec}} \frac{I}{2F} \quad (13)$$

$$J_{gaz\ sec,entrée}^c = \frac{\lambda_{O2}}{y_{O2,entrée}^{gaz\ sec}} \frac{I}{4F} \quad (14)$$

En soustrayant les flux de consommation des réactifs, on en déduit les débits de gaz sec en sortie de pile :

$$J_{gaz\ sec,sortie}^a = \left(\frac{\lambda_{H2}}{y_{H2,entrée}^{gaz\ sec}} - 1 \right) \frac{I}{2F} \quad (15)$$

$$J_{gaz\ sec,sortie}^c = \left(\frac{\lambda_{O2}}{y_{O2,entrée}^{gaz\ sec}} - 1 \right) \frac{I}{4F} \quad (16)$$

Ainsi, dans chacun des compartiments, les flux molaires de gaz sec en entrée et en sortie de pile sont connus. A partir des températures d'humidification, on peut donc calculer les flux molaires d'eau en entrée de chacun des compartiments $J_{H_2O,entr\acute{e}e}^a$ à l'anode et $J_{H_2O,entr\acute{e}e}^c$ à la cathode grâce à la relation (3). Le bilan de matière en sortie de pile est plus compliqué puisque la membrane est perméable à l'eau. Les mouvements d'eau sont en effet importants :

- des molécules d'eau sont entraînées par électro-osmose dans le sillage des protons.
- l'eau diffuse d'un compartiment à l'autre en fonction du gradient d'activité.
- à la cathode, de l'eau est produite par la réaction électrochimique.

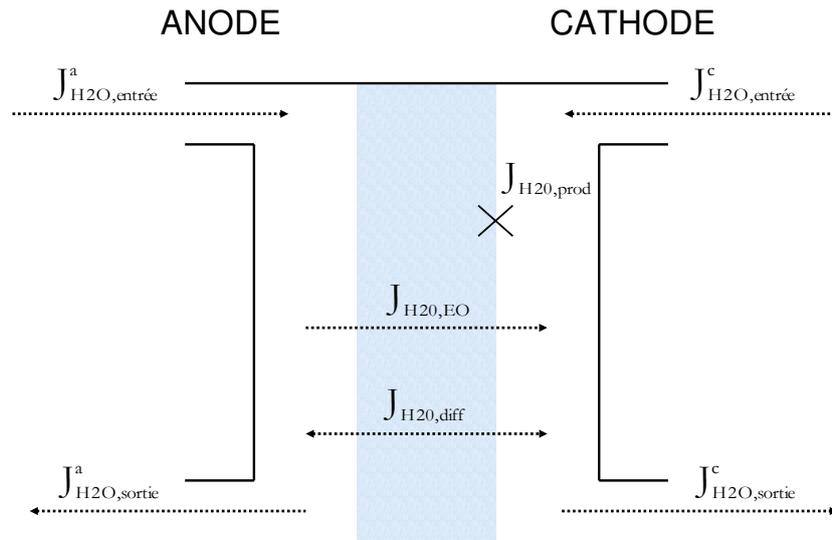


Figure 6 : Schématisation des flux d'eau dans la pile.

La figure 6 schématise les différents flux d'eau dans la pile, avec leurs notations respectives.

1.2.2. Coefficient de partage en eau

Comme le flux d'eau qui diffuse à travers la membrane $J_{H_2O,diff}$ et le flux d'eau entraînée par électro-osmose $J_{H_2O,EO}$ ne sont pas connus, un coefficient « aveugle » α a été introduit. Pour adopter le vocabulaire utilisé par Picot [4], nous le nommerons abusivement « coefficient de partage ». Il est défini par référence aux travaux de Springer [5] comme le rapport de la quantité d'eau produite récupérée à l'anode sur la quantité totale d'eau produite :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'eau produite récupérée à l'anode}}{\text{quantité totale d'eau produite}} \quad (17)$$

Ce coefficient est estimé expérimentalement à partir des masses d'eau condensées en sortie de pile. A noter que le sens de diffusion de l'eau dans la membrane n'est pas connu a priori. Il sera pris positif dans le sens anode vers cathode. Ainsi, la somme des deux flux d'eau inconnus traversant la membrane est simplement déduite du flux d'eau produite et du coefficient de partage α :

$$J_{H_2O,EO} + J_{H_2O,diff} = -\alpha J_{H_2O,prod} \quad (18)$$

Comme le flux d'eau traversant la membrane par électro-osmose est orienté dans le sens anode vers cathode, puisque l'eau accompagne les protons, le flux d'électro-osmose $J_{H_2O,EO}$ est toujours positif selon nos conventions, tout comme le flux d'eau produite $J_{H_2O,prod}$. Par contre, le flux de diffusion $J_{H_2O,diff}$, pris positif dans le sens anode vers cathode, peut être négatif si l'eau diffuse de la cathode vers l'anode. Ainsi, le coefficient de partage α peut être positif ou négatif, et n'est pas borné à 1. C'est pour cette raison, entre autres, que le terme « coefficient de partage » est abusif. Analysons les différents cas possibles pour la valeur de α :

- $\alpha > 0$: Ce cas est observé lorsque le flux net d'eau va de la cathode vers l'anode, c'est-à-dire si le flux de diffusion est négatif et supérieur en valeur absolue à celui d'électro-osmose :

$$J_{H_2O,diff} < 0 \text{ et } |J_{H_2O,diff}| > J_{H_2O,EO}$$

- $\alpha < 0$: Ce cas est observé lorsque le flux net d'eau va de l'anode vers la cathode, c'est-à-dire si le flux de diffusion va dans le même sens que celui d'électro-osmose (anode vers cathode) ou, dans le cas où il est opposé, s'il est inférieur en valeur absolue au flux d'électro-osmose :

$$J_{H_2O,diff} > 0 \text{ ou } \begin{cases} J_{H_2O,diff} < 0 \\ |J_{H_2O,diff}| < J_{H_2O,EO} \end{cases}$$

- $\alpha = 0$: Ce cas particulier est intéressant, il se produit lorsque les flux d'électro-osmose et de diffusion sont égaux et opposés. Tout se passe comme si la membrane était imperméable à l'eau, et la totalité d'eau produite est évacuée du côté cathodique :

$$J_{H_2O,diff} = -J_{H_2O,EO}$$

Ces trois cas sont représentés de manière schématique sur la Figure 7.

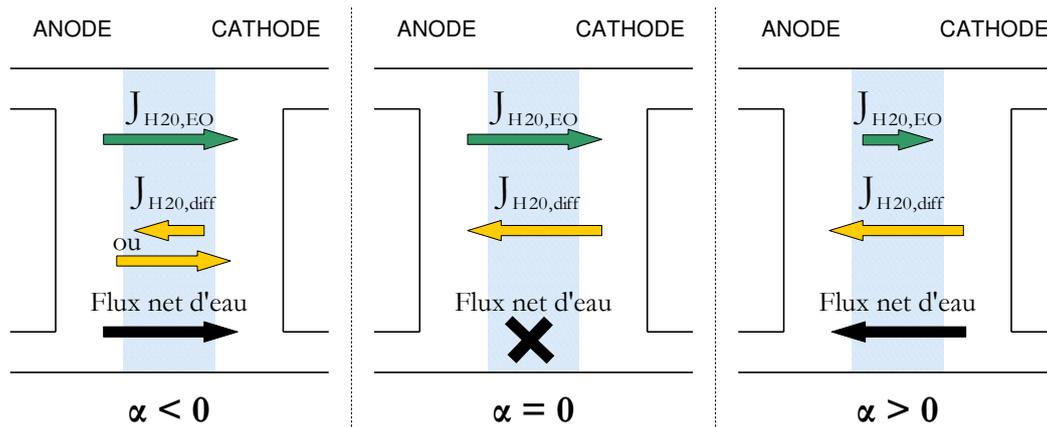


Figure 7 : Cas possibles pour la valeur du coefficient de partage α .

Une fois le coefficient de partage α connu, les flux d'eau en sortie peuvent être calculés, à l'anode :

$$J_{H_2O,sortie}^a = J_{H_2O,entrée}^a + \alpha J_{H_2O,prod} \quad (19)$$

et à la cathode :

$$J_{H_2O,sortie}^c = J_{H_2O,entrée}^c + (1 - \alpha) J_{H_2O,prod} \quad (20)$$

Ces deux flux considèrent l'eau totale sortant de la pile, sans tenir compte de son état. Pour savoir si le gaz sortant de la pile est saturé ou non, il faut calculer le flux de vapeur à saturation, à la température de la pile, grâce à la relation (3) modifiée :

$$J_{\text{H}_2\text{O},\text{sortie}}^{\text{sat}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{pile}})}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{pile}})} J_{\text{gaz sec}, \text{ sortie}} \quad (21)$$

Si le flux total d'eau est supérieur au flux de vapeur à saturation, la différence est évacuée sous forme d'eau liquide. Ceci nous permet finalement de déduire l'humidité relative de chacun des gaz en sortie de pile et le flux éventuel d'eau liquide.

1.2.3. Bilan en eau, détermination expérimentale de α

Pour estimer les humidités relatives des gaz en sortie de pile, il est indispensable de déterminer le coefficient de partage α , traduisant le flux net d'eau à travers la membrane. Pour cela, nous avons connecté deux longues conduites en inox, de 60 cm de long sur 4 mm de diamètre intérieur, à la sortie des deux compartiments de la pile. Celles-ci avaient été utilisées précédemment pour vérifier l'efficacité des humidificateurs. Les gaz issus des deux compartiments sont donc condensés à température proche de l'ambiante. Comme les flux d'eau en sortie de pile sont élevés, une partie de l'eau est recueillie sous forme liquide, le reste étant évacué par le gaz saturé en vapeur d'eau. Puisque le flux de gaz sec en sortie de pile est connu par les relations (15) et (16), on en déduit le flux de vapeur saturante s'échappant du gaz saturé, à la température de condensation grâce à la relation (3). En accumulant l'eau liquide pendant un temps suffisamment long pour permettre une pesée précise, on peut calculer les flux molaires d'eau en sortie des compartiments anodique et cathodique, respectivement $J_{\text{H}_2\text{O},\text{sortie}}^{\text{a}}$ et $J_{\text{H}_2\text{O},\text{sortie}}^{\text{c}}$. Les flux d'eau en entrée de pile $J_{\text{H}_2\text{O},\text{entrée}}^{\text{a}}$ et $J_{\text{H}_2\text{O},\text{entrée}}^{\text{c}}$ sont estimés à partir des températures d'humidification des gaz et des débits de gaz secs, selon la relation (3). Ceci nous permet finalement d'estimer les flux nets d'eau entre l'anode et la cathode et donc de calculer le coefficient de partage α :

$$\alpha = \frac{(J_{\text{H}_2\text{O},\text{sortie}}^{\text{a}} - J_{\text{H}_2\text{O},\text{entrée}}^{\text{a}})}{(J_{\text{H}_2\text{O},\text{sortie}}^{\text{a}} - J_{\text{H}_2\text{O},\text{entrée}}^{\text{a}}) + (J_{\text{H}_2\text{O},\text{sortie}}^{\text{c}} - J_{\text{H}_2\text{O},\text{entrée}}^{\text{c}})} \quad (22)$$

Dans la relation (22), la quantité totale d'eau produite qui apparaît au dénominateur, conformément à la définition (17) du paramètre α , n'est pas calculée à partir du courant débité par la cellule. Cette quantité d'eau est estimée grâce aux mesures expérimentales, comme la différence de flux d'eau entre l'entrée et la sortie de pile. Ceci permet en outre de prendre en compte les deux pesées d'eau liquide effectuées, à la sortie de l'anode et de la cathode et donc de pouvoir estimer l'incertitude sur la quantité totale d'eau recueillie. Nous avons ainsi comparé la masse d'eau recueillie expérimentalement avec la masse d'eau théorique, calculée à partir des flux d'eau en entrée et du flux de production d'eau par la réaction électrochimique.

1.3. Appareillage

Les principales mesures effectuées sur la pile sont réalisées à l'aide d'un potentiostat relié à un ordinateur : (Autolab PGSTAT30 d'Eco Chimie). Cet appareil permet d'envoyer un signal (sous forme de courant) et de relever la réponse (tension) donnée par la pile. Cet appareil ne peut travailler que jusqu'à 1A, c'est pourquoi il est relié à un booster de courant permettant d'amplifier le courant jusqu'à 20A. Diverses opérations électrochimiques peuvent être

réalisées à l'aide de l'Autolab, seules les méthodes qui ont servi à cette étude seront détaillées ci- après.

1.3.1. Suivi de tension

Cette méthode chronopotentiométrique se fait grâce au logiciel GPES. On impose par l'intermédiaire du potentiostat le courant souhaité, et on mesure la réponse en tension de la pile. Le but de cette opération est d'observer la mise en régime permanent de la pile, préalable indispensable aux deux méthodes d'analyse qui suivent.

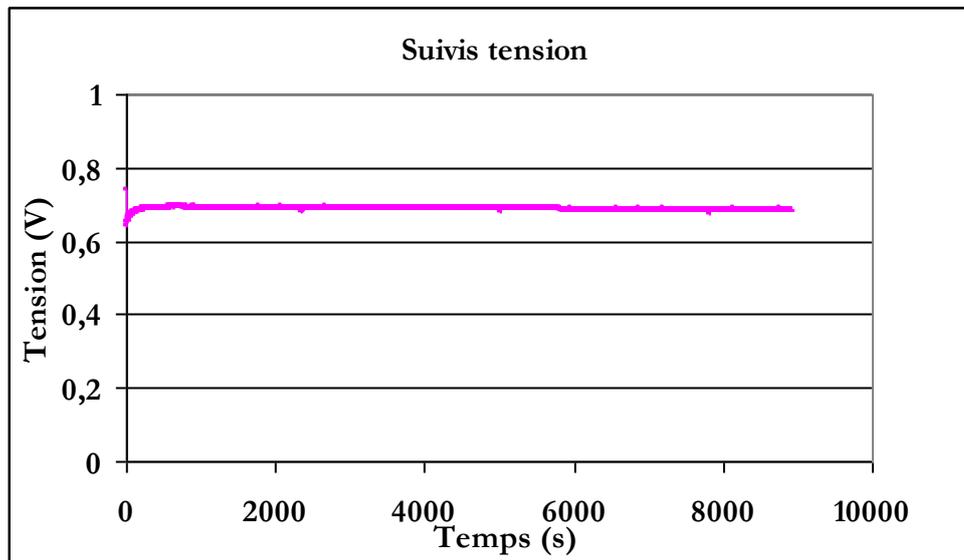


Figure 8 : Exemple de suivi de tension (Conditions : $T_{pile}=60^{\circ}\text{C}$, $T_{humidification\ H_2}=52^{\circ}\text{C}$, $T_{humidification\ O_2}=37^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{H_2}=3$, $\lambda_{O_2}=3$, $I=1\text{A}$)

1.3.2. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est largement utilisée pour l'étude des systèmes électrochimiques : piles, accumulateurs ou pile à combustible. La mesure d'impédance en cours de fonctionnement en régime permanent de cette dernière permet d'une part de suivre la variation de sa résistance interne, et donc l'état d'humidification de la membrane, et d'autre part, d'observer les phénomènes de transport de matière et de transfert de charges aux électrodes.

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'un faible courant sinusoïdal (perturbation) superposé au courant nominal et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la tension de réponse. La variation du signal d'entrée doit rester suffisamment faible pour que le système reste linéaire.

Le rapport des amplitudes complexes tension/courant (\hat{u}/\hat{i}) définit le module de l'impédance $|Z|$, et le déphasage (ϕ) entre la tension et le courant complètent l'information en donnant accès aux parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') de l'impédance complexe Z . Lors des mesures, on balaye une gamme assez large de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique.

$$Z = \frac{\hat{u} \cos(\omega t)}{\hat{i} \cos(\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) = Z' + j Z'' \quad (23)$$

Les mesures sont effectuées à l'aide du logiciel FRA. L'impédance est représentée en diagramme de Nyquist (partie imaginaire en fonction de la partie réelle), en prenant soin de

normer les axes. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique équivalent. L'exploitation des spectres d'impédance permet ainsi l'obtention de nombreuses grandeurs et leur interprétation physique, telles que les résistances présentes dans la pile (résistances dues au transfert de charges, de matière...), ou encore les coefficients de diffusion, conductivités et capacités du système. Ces grandeurs sont obtenues par ajustement (« fitting ») d'un modèle sur les variations expérimentales de l'impédance avec la pulsation ω . La figure 9 donne un exemple de spectres théorique et expérimental.

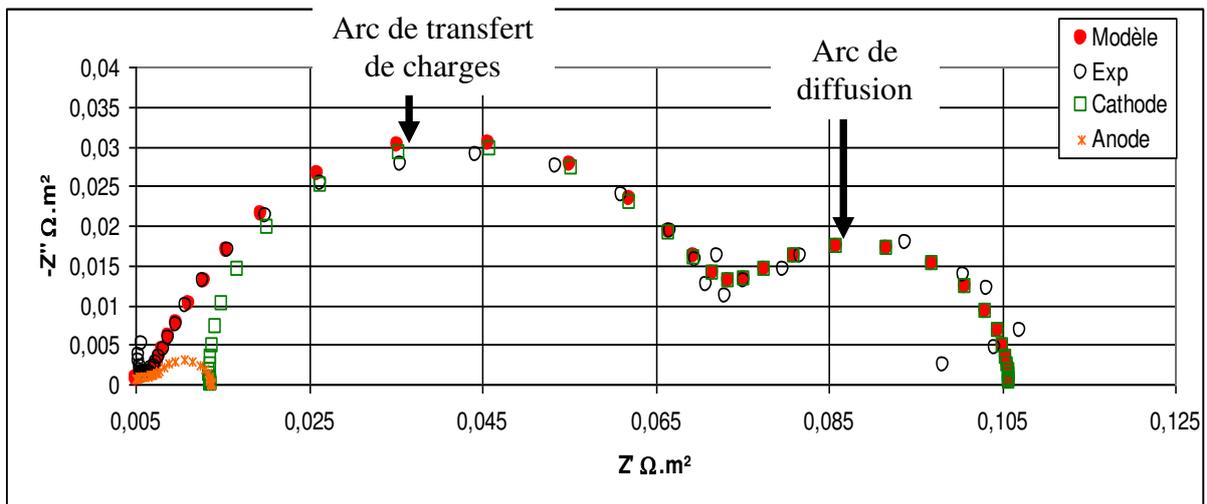


Figure 9 : Exemple de spectre d'impédance avec ajustement
(Conditions : $T_{\text{pile}}=60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{humidification H}_2}=52,8^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{humidification O}_2}=51^{\circ}\text{C}$, O_2 dilué à 21% dans N_2 , $\lambda_{\text{H}_2}=3$, $\lambda_{\text{O}_2}=3$, $I=2\text{A}$)

Circuit électrique équivalent de la pile.

Les différentes couches dans la pile à combustible peuvent être décrites par le schéma équivalent électrique valable pour des petits signaux (figure 10), quand il s'agit de couche conductrice, leur comportement est décrit par une résistance. Dans la littérature, les conducteurs électroniques (plaques bipolaires, couche de diffusion) sont souvent négligés par rapport à la membrane conductrice de protons. La résistance de la membrane R_m peut donner d'importantes informations sur le fonctionnement de la pile. Les réactions électrochimiques sont caractérisées par une résistance qui correspond aux phénomènes de transfert de la réaction R_{ta} et R_{tc} , par une capacité dite de double couche liée à la présence d'espèces chargées de part et d'autre du lieu de la réaction C_a et C_c , et finalement par des dernières impédance W_a et W_c qui décrivent les phénomènes de transfert de masse vers le site de réaction.

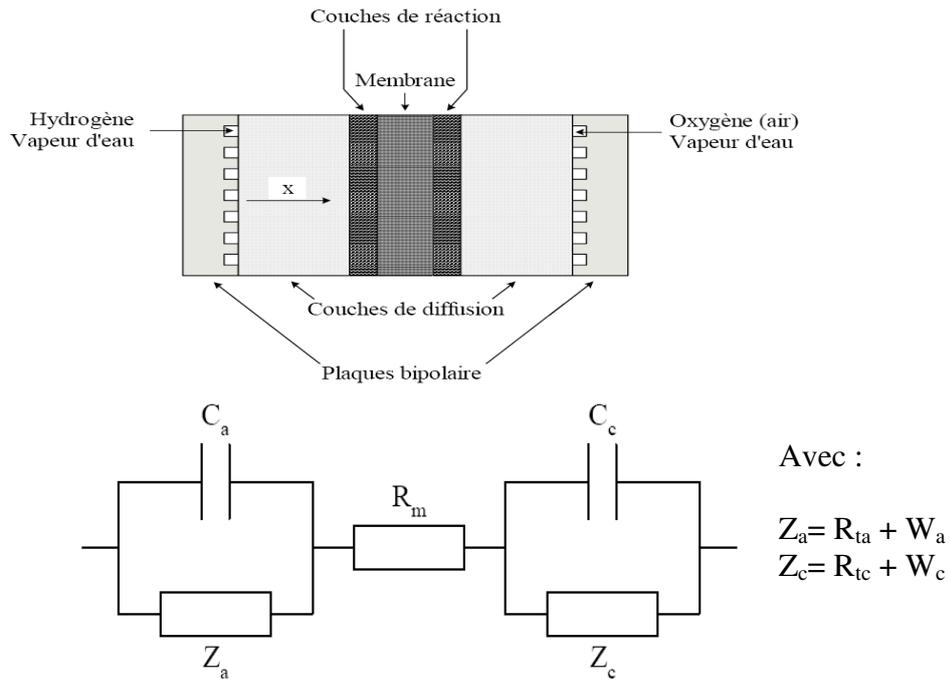


Figure 10 : Schéma électrique équivalent d'une cellule élémentaire.

Très souvent l'impédance à l'anode est très inférieure à celle de la cathode, on simplifie le circuit électrique équivalent par le schéma donné ci-dessous :

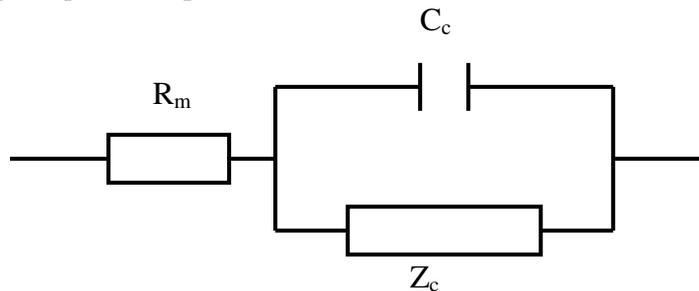


Figure 11 : Schéma électrique simplifié d'une cellule élémentaire (anode négligée).

Modèle simple

La représentation la plus simple d'une cellule de pile à combustible (considérer comme une électrode unique, c'est le modèle de Randles) sous la forme d'un schéma électrique est donnée sur la figure 12. Ici l'impédance en parallèle sur la capacité de double couche est réduite à la résistance de transfert de charges

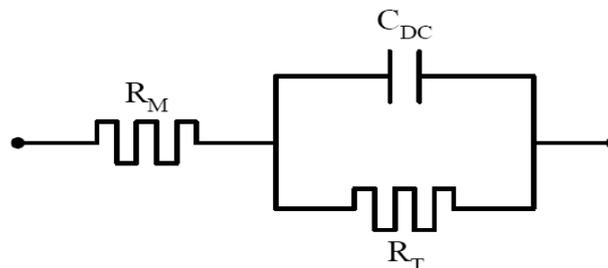


Figure 12 : Circuit équivalent le plus simple pour une électrode. (modèle de Randles)

L'impédance en fonction de la pulsation ω de ce modèle a pour valeur :

$$Z(\omega) = R_M + \frac{R_T}{1 + j.\omega.R_T.C_{DC}} \quad (24)$$

Avec :

R_M : résistance ohmique.

R_T : résistance totale de transfert de charge.

D'où l'on déduit :

$$\left[\operatorname{Re}(Z(\omega)) - R_M - \frac{R_T}{2} \right]^2 + \operatorname{Im}(Z(\omega))^2 = \left(\frac{R_T}{2} \right)^2 \quad (25)$$

La représentation de cette impédance dans le plan de Nyquist correspond à un demi-cercle de centre $\left(R_M + \frac{R_T}{2}, 0 \right)$ et de rayon $\frac{R_T}{2}$ (figure).

A basse fréquence, l'impédance tend vers $R_M + R_T$, à haute fréquence vers R_M , la résistance de la membrane et des connexions.

Le maximum de l'effet capacitif correspond au point $\left(R_M + \frac{R_T}{2}, -\frac{R_T}{2} \right)$ et est obtenu pour :

$$\omega.R_T.C_{DC} = 1$$

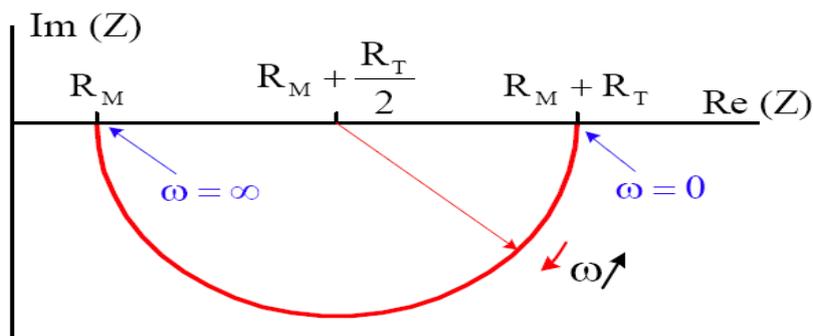


Figure 13 : Impédance du modèle simple dans le plan de Nyquist.

Dans notre cas schématiquement, on peut représenter la pile par le circuit électrique suivant (figure 14) :

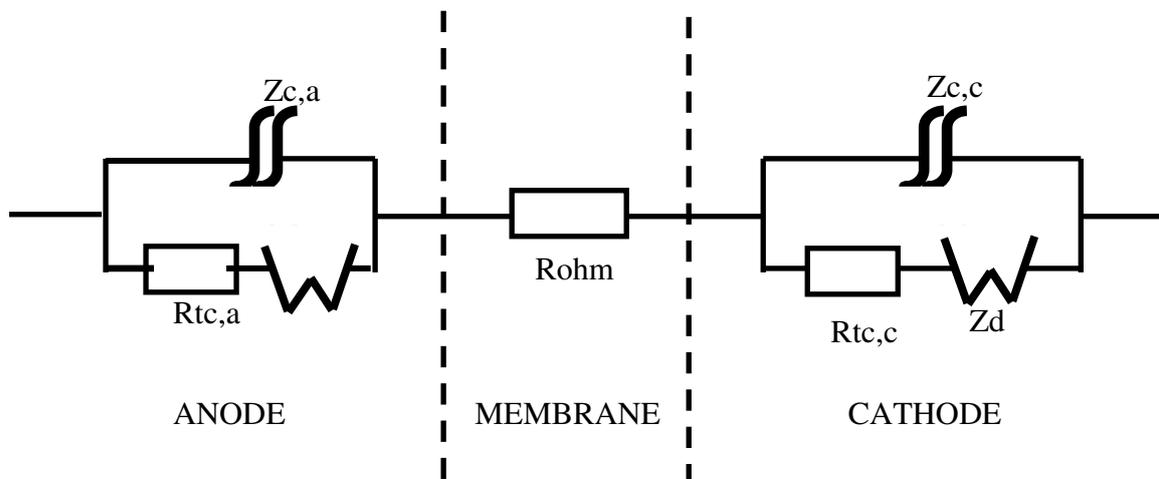


Figure 14 : Circuit électrique représentant la pile

L'anode est représentée par un élément à phase constante (CPE) $Z_{tc,a}$ en parallèle avec une résistance de transfert de charge $R_{tc,c}$ et le warburg W_a . L'élément à phase constante est défini plus loin.

La membrane est représentée par une résistance ohmique R_{ohm} .

La cathode est représentée par un circuit comportant un élément à phase constante en parallèle avec une résistance $R_{tc,c}$ et un élément de Warburg de diffusion-convection W_c . Cet élément traduit le transport de matière par diffusion et convection dans une phase volumique. Son expression ainsi que sa définition seront donnés plus loin.

Les valeurs de R_{ohm} , R_{tca} , Q_a , $R_{tc,c}$, Q_c , R_{da} , τ_{da} , R_{dc} , τ_{dc} , n_a , n_c sont obtenues par ajustement du modèle sur les points expérimentaux.

Impédance d'éléments

Pour pouvoir représenter certains phénomènes électrochimiques au moyen d'un circuit équivalent, on ne peut pas se limiter aux éléments électriques (classiques) tels que résistance, capacité ou inductance. Nous allons donc introduire deux éléments particuliers pour mieux caractériser le comportement électrochimique de la pile.

⚡ CPE : élément à phase constante

En réalité, hormis certains cas particuliers (l'électrode à mercure par exemple), les arcs obtenus expérimentalement ne sont que rarement des demi-cercles parfaits. L'introduction de l'élément à phase constante permet d'ajuster, du moins mathématiquement les spectres d'impédance expérimentaux. L'interprétation de cette déviation au demi-cercle parfait est loin d'être évidente. On peut citer les hypothèses de Lukacs [6], et ses références, tentant d'expliquer l'origine de l'élément à phase constante :

- dispersion de l'énergie d'activation.
- inhomogénéités de surface et processus de transport dans les trois dimensions.
- distribution de la résistance ohmique de la solution au contact de l'électrode rugueuse au sens fractal.
- distribution des éléments capacitifs et résistifs.

Selon les recommandations de l'IUPAC [7], l'impédance de l'élément à phase constante est définie par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (26)$$

Où Q est la pseudo-capacité. L'exposant α est inférieur à 1, et classiquement, sa valeur est comprise entre 0,7 et 0,95. Le CPE est un simple condensateur lorsque $\alpha=1$. Cet élément permet de représenter la capacité de double couche de charges lorsque la surface des électrodes est complexe, comme dans notre cas où les électrodes sont poreuses.

En l'occurrence, la double couche se répartit sur la largeur des pores et non pas sur un plan, comme pour un condensateur. Il s'ensuit qu'à hautes fréquences, le courant ne pénètre pas dans toute la longueur du pore, mais sur une distance qui dépend de la fréquence. A basses fréquences par contre, le courant peut pénétrer tout le pore. Ce phénomène se traduit par le paramètre n : plus il est proche de 1, plus la surface s'approche d'un plan et inversement.

✦ Élément de warburg

L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [8] :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (27)$$

$$\text{Avec : } \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad (28)$$

Ici, C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [9] :

$$z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}\right)}{\left(\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}\right)} \quad (29)$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\delta_n \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E_0 donne R_p . Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence.

1.3.3. Détermination de la conductivité du matériau membranaire

Pour assurer un fonctionnement adéquat de la pile PEMFC à pression ambiante, il est nécessaire de travailler en dessous de 100 °C pour éviter un assèchement réel de la membrane. Or l'échauffement de la pile est assez rapide et nécessite souvent un refroidissement interne par un circuit d'eau ou bien un système de refroidissement extérieur. En outre, la membrane a une assez faible tolérance pour le gradient de la température qui peut conduire à un assèchement local de la membrane suivi d'une augmentation de sa résistivité électrique et de l'effet Joule qui provoquera une augmentation supplémentaire de la température, et dans le pire des cas, la dégradation de la membrane.

Actuellement, la température de fonctionnement optimale d'une PEMFC est d'environ 80°C à cette température, la densité surfacique d'énergie totale disponible peut atteindre 2 W.cm² dont environ 60 % est dégradée en chaleur.

Puisque nous nous sommes principalement intéressés par la membrane de pile PEMFC (moyenne température), l'énergie est transportée par la conduction et la convection. Les effets des termes source R_m , R_{act} dans la génération de chaleur, en plus de l'irréversibilité

thermodynamique $T\Delta S$, sont pris en considération et représentent respectivement dans la membrane les pertes ohmiques, la surtension d'activation.

La résistance ohmique de la membrane est exprimée comme suit :

$$R_M = \frac{l_m}{\sigma_m} \quad (30)$$

l_m est l'épaisseur de la membrane (51 et 127 μm respectivement pour les membranes 112 et 115). L'équation (30) permet de déterminer la conductivité expérimentale de la membrane à partir de la résistance ohmique.

D'une manière générale σ_m la conductivité protonique de la membrane est une fonction de la température (T) comme est présenté dans l'expression empirique de Mann et al [10], suivante:

$$\frac{1}{\sigma_m} = \frac{181.6 \left[1 + 0.03i + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 . i^{2.5} \right]}{[\lambda - 0.634 - 3i] \exp \left[4.18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (31)$$

Pour le Nafion l'équation (31) permet d'estimer la conductivité théorique de la membrane en fonction du paramètre λ relatif au nombre de moles d'eau par nombre de moles d'acide sulfonique, de la température et de la densité de courant. On suppose également l'existence d'un équilibre thermodynamique entre la vapeur d'eau au sein de l'électrode en carbone et l'eau liquide dans la membrane.

L'équation de la teneur en eau est donnée par l'expression suivante comme l'a proposé Hinatsu [11] :

$$\lambda = 0.3 + 10.8a_{eau} - 16a_{eau}^2 + 14.1a_{eau}^3 \quad (32)$$

L'activité de la vapeur d'eau est donnée par l'équation suivante :

$$a_{eau} = \frac{P_w}{P_w^{sat}} \quad (33)$$

Dans une première approximation, la valeur moyenne de l'activité de l'eau peut être calculée par l'équation suivante :

$$a_{eau,moy} = \frac{1}{4} (a_{eau,A}^{Entrée} + a_{eau,C}^{Entrée} + a_{eau,A}^{Sortie} + a_{eau,C}^{Sortie}) \quad (34)$$

2. Généralités sur les performances d'une pile et conditions opératoires

2.1. Introduction

L'humidité joue un rôle important mais complexe, sur le fonctionnement de la cellule de pile à combustible comme nous venons de le voir pour les phénomènes conduction électrique dans la membrane. On parle en général de « gestion de l'eau », ce qui signifie qu'il faut assez d'eau pour humidifier correctement la membrane électrolyte, mais pas trop, pour éviter de noyer l'électrode par la présence de l'eau liquide dans les canaux et limiter ainsi le transport des gaz. Nous nous sommes focalisé sur ce premier aspect, en étudiant d'une part le coefficient de partage, les résistances de la pile et en calculant la conductivité du Nafion®.

Cette partie fait suite à un ensemble de travaux menés au laboratoire LSGC de l'ENSIC. Ce laboratoire dispose d'un banc d'essai très complet permettant l'étude d'une pile à combustible PEMFC. Le but de cette partie était d'étudier les effets de changement du circuit d'alimentation des gaz gravés sur les plaques bipolaires sur les performances de la pile, en

tenant compte des résultats qui avaient été obtenus lors de la thèse de Mathieu Boillot (2005) avec les plaques plots.

Pour ce faire nous avons mené des expériences ciblées sur la cellule de pile à combustible, en l'alimentant avec des gaz de différentes humidités relatives au niveau de la cathode et en gardant constante l'humidité à l'anode de 71%. Le but de ces manipulations est d'analyser l'évolution du coefficient de partage en eau α et des résistances ohmique et de transfert de la cellule. En fait, on essaye de voir si le changement d'humidité affecte la cinétique à l'électrode mais il n'est pas certain que cette influence puisse être détectée.

2.2. Analyse bibliographique sur l'effet des conditions opératoires

Comme nous l'avons déjà signalé, la pile à combustible surtout la PEMFC, a beaucoup retenu d'attention ces vingt dernières années auprès des chercheurs scientifiques, ces travaux ont touché plusieurs compartiments de la pile. Notamment sur les différents composants de la pile. Chu et Jiang [12] ont testé une variété de membranes de type Nafion, pour voir l'effet de son épaisseur sur les performances de la pile. La courbe suivante nous donne une idée sur les résultats obtenus.

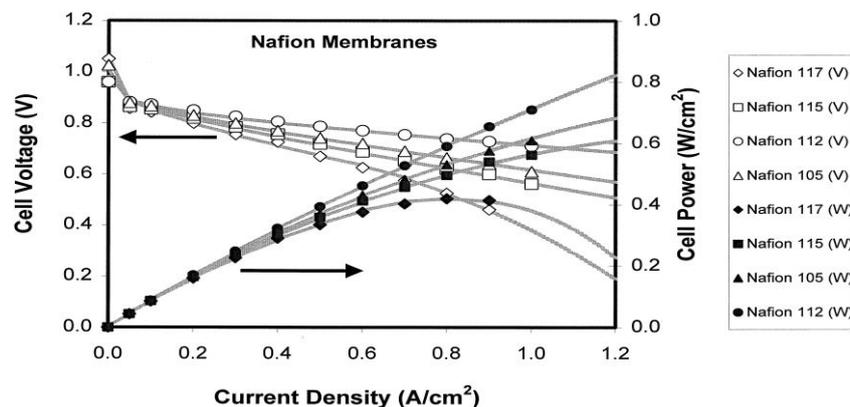


Figure 15 : Effet du changement de la membrane sur les courbes de polarisation [12]

La figure 15 présente les courbes de polarisation d'une seule cellule PEMFC pour différentes membrane. Ces résultats ont démontré que la densité de courant est considérablement améliorée lorsque l'épaisseur de la membrane et donc la résistance ohmique diminuent.

2.2.1. Humidification

La performance dépend également énormément de l'humidité au sein de la membrane, Chu et Jiang [13] ont étudié ce phénomène, en faisant varier l'humidité au niveau de la cathode et sans humidifier les gaz injectées vers l'anode.

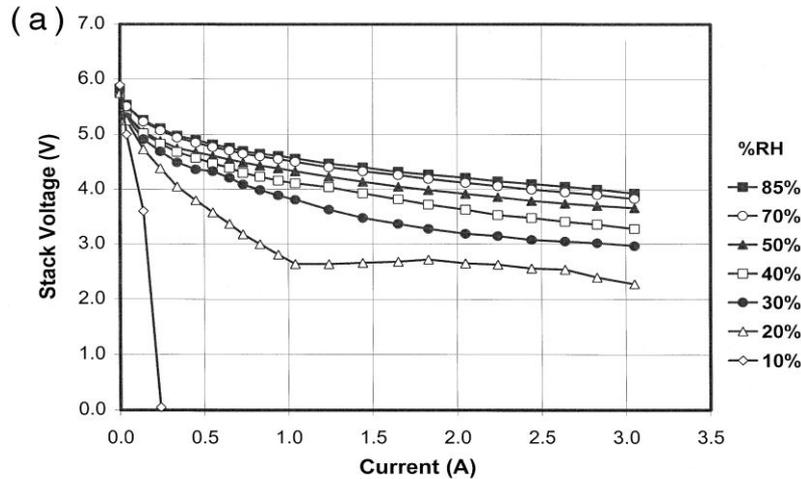


Figure 16 : Effet du changement de la l'humidité sur les courbes de polarisation [13]

La figure ci-dessus montre l'effet de l'humidité relative sur la performance d'une pile à combustible fonctionnant à 35°C. Entre la courbe de polarisation correspondant à l'humidité 85% et celle à 10% l'écart de tension est énorme. Plusieurs autres travaux ont été entrepris sur ce thème [14 – 18] et ont confirmé le rôle primordial de l'humidité au sein de la pile.

Comme le montre par exemple l'équation de Mann et al (33) la conductivité de la membrane, tels que Nafion ® dépend de la teneur en eau. Bien que l'humidification externe au niveau de l'alimentation des gaz soit une méthode conventionnelle pour apporter l'eau dans la PEM, il faut un espace important pour les installations tel que le système de chauffage pour les humidificateurs, autour de la PEMFC.

Ainsi, une utilisation minimale d'humidificateur externe tout en jouant sur une gestion et un contrôle interne de l'eau est souhaitable.

Le transport de l'eau dans une PEM est dominé par trois mécanismes, à savoir, l'électro-osmose, la diffusion et la convection générée par un gradient de pression. Le troisième processus peut être ignoré si on travaille à une pression atmosphérique. L'électro-osmose est le transport d'eau qui accompagne le flux de la migration de protons de l'anode vers cathode. La diffusion est causée par un gradient de concentration d'eau entre le compartiment cathodique et anodique, ce transport se fait souvent de la cathode vers l'anode. Ainsi, il est possible de faire fonctionner la PEMFC sans humidification externe soit au niveau anode ou cathode même si les performances en seront amoindries.

Au cours des dernières décennies, le transport de l'eau a été l'objet de plusieurs études de modélisation [19-27]. Le transfert de l'eau à travers la membrane a été traité soit par une modélisation de la diffusion d'eau [20-23] ou par élaboration de modèles qui prennent en compte le transport de l'eau par convection [24,25]. Weber et Newman [26-28] ont mis au point une combinaison de modèles pour simuler la teneur, la distribution et le transport de l'eau à travers la membrane. Certaines études expérimentales sur le processus de transport d'eau et de son influence sur la performance de la cellule ont également été publiées : citons par exemple la technique d'imagerie de neutrons, [29-31] ou l'expérimentation avec une PEMFC transparente [32,33], cette technique va faire le sujet de la fin de ce chapitre. Des résultats expérimentaux obtenus par un bilan d'eau [34-40], pourraient donner une analyse quantitative sur le transport de l'eau à travers l'AME.

Yinghua et al [41] et Janssen [37] ont étudié l'effet sur les performances de la pile ainsi que le coefficient de partage de l'eau, en faisant varier la membrane ainsi que l'humidité au niveau de la cathode sans l'humidification de l'alimentation de l'hydrogène.

2.2.2. Plaques bipolaires

La littérature s'est intéressée aux plaques bipolaires de la pile, composants qui assurent la distribution des gaz au niveau de la couche de diffusion, le transfert thermique, la conductivité électrique et l'évacuation de l'eau.

Un objectif ultime de conception de plaque bipolaire serait d'aboutir à un modèle de plaque permettant une distribution uniforme de densité de courant, de température, d'eau et surtout des gaz sur la surface des électrodes. Ceci devrait contribuer à augmenter les performances de la pile et diminuer les contraintes mécaniques sur l'assemblage membrane électrode, ce fait devrait contribuer à un prolongement des durées de vie des cellules.

De nombreux chercheurs ont évoqué la conception des plaques bipolaires de la PEMFC. En étudiant la performance expérimentale de la cellule et à l'aide de méthodes numériques, Shimpalee et al [42, 43] ont proposé un modèle tridimensionnel sur une cellule de taille commerciale avec le brevet Rock [44] : ils ont étudié différentes conceptions de canaux en serpentin sur la plaque tout en faisant varier les débits des gaz à l'alimentation sur une pile dont la surface est de 200 cm². Ils ont montré que la modification de la longueur et du nombre des canaux peut avoir une incidence sur sa performance de la pile.

Nguyen [45] a proposé une conception interdigitée afin d'améliorer le transfert de matière et de réduire le problème des inondations dans la cathode. Su et al [46,47] ont étudié les phénomènes d'inondation dans la cathode pour deux configurations de canaux serpentin et serpentin-interdigité et pour deux différentes tailles de canaux. Yan et al. [48] et Liu et al. [49] ont proposé des canaux en forme conique afin d'améliorer l'efficacité de l'utilisation de carburant.

Karvonen et al. [50] ont proposé une analyse numérique et des résultats expérimentaux pour une configuration de canaux qui assurent une distribution uniforme des gaz. Scholta et al [51] ont étudié l'influence de la taille du canal sur les performances de la pile à combustible. Um et Wang [52] et Hu et al. [53,54] ont réalisé une modélisation tridimensionnelle des phénomènes d'écoulement dans les canaux interdigités.

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, nous avons cherché à rassembler un maximum de résultats expérimentaux pour pouvoir mieux comprendre les phénomènes physique que nous venons de décrire précédemment avec deux géométries de plaque bipolaire.

2.3. Conditions opératoires

Plusieurs séries de manipulations ont été effectuées. La cathode a été alimentée par de l'air, avec un facteur stœchiométrique λ de trois, et l'anode par de l'hydrogène, avec un facteur stœchiométrique de trois également. La température de la cellule est maintenue à 60°C. En modifiant la température des humidificateurs, nous avons ainsi étudié des cas extrêmes d'humidification au niveau de la cathode tout en gardant constante l'humidité relative à l'anode à 71%.

2.3.1. Humidité

Le tableau 2 présente les valeurs des humidités utilisées. Pour pouvoir mieux comprendre les problématiques de l'humidité au sein de la cellule, on a préféré garder constante l'humidité des gaz à l'entrée de l'anode. Ceci nous permettra de mieux interpréter les phénomènes de transfert au sein de la pile à travers une comparaison des bilans d'eau et les résistances de la pile pour les différentes conditions utilisées.

Tableau 2 : humidité relative des gaz à l'entrée de la pile

Humidité cathode	Humidité anode
32%	71 %
42%	
65%	
87%	

2.3.2. Membrane

Dans cette étude les trois nuances utilisées sont le Nafion® 112, 115 et 117 d'épaisseurs respectives, à sec, de 51, 127 et 183 µm.

Pour chaque membrane, on a appliqué les conditions d'humidité présentées dans le tableau 2 Ceci correspond à douze séries de manipulation par plaque bipolaire.

2.3.3. Plaques bipolaires

En plus des conceptions électrique et thermique les plaques assurent, la distribution des gaz, et celui qui concerne notre étude est également l'évacuation de l'eau de la pile. Nous avons signalé au début l'importance que porte la forme des circuits d'alimentation des gaz dans la plaque bipolaire sur la gestion d'eau et donc sur les performances de la pile. A la fin de ce chapitre, on abordera d'une manière plus claire cette importance.

Au LSGC deux types de plaques monopolaires disponibles [53] pour la cellule de 25 cm² d'Electrochem, Inc, ont été étudiés :

- *Plaque serpent* : Cette plaque consiste en un circuit de canaux parallèles, et est analogue au système de distribution le plus fréquemment rencontré dans les piles à membrane polymère. Le gaz circule dans cinq canaux parallèles de section carrée de largeur 0,77 mm, qui se mélangent à chaque changement de direction.
- *Plaque plots* : Ces plaques ont été utilisées pour toutes nos études de la cellule en fonctionnement en pile. Elle est conçue pour une alimentation en méthanol direct. Le gaz est distribué au moyen de treize trous sur la surface active, puis il circule entre des plots d'environ 2*2*2 mm³ avant d'être collecté par le même système de distribution (symétrique) qu'en entrée.

Ces deux plaques sont représentées sur la Figure 17 :

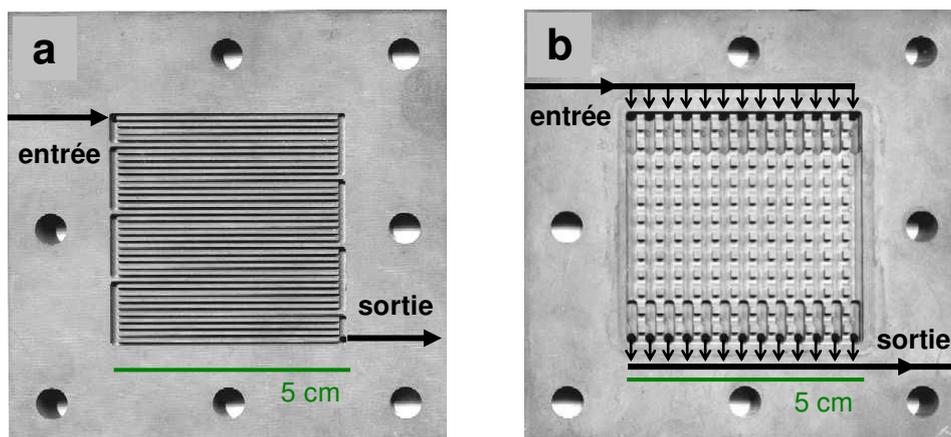


Figure 17: Schéma des plaques monopolaires.
a : Plaque serpentin. b : Plaque plots

3. Résultats expérimentaux et discussion

Vu le nombre des expériences, on va se contenter de présenter une seule série pour chaque cas étudié, les résultats des autres expériences seront reportés en annexes. Pour chaque valeur du courant, la tension de cellule a été suivie pendant une heure ou plus. Nous avons collecté l'eau liquide en sortie des deux conduites en acier décrites précédemment, en sortie de pile afin d'estimer le coefficient α par bilan de matière sur l'eau.

3.1. Effet de l'humidité

En plus des conditions d'humidité signalées au début de ce chapitre, pour mieux comprendre le phénomène nous avons ajouté d'autres séries d'expériences avec les humidités 26% et 46%. Les expériences seront faites avec la plaque serpentin (effet de l'humidité des gaz à l'entrée).

Six séries de manipulations ont été effectuées. La cathode a été alimentée avec de l'air, avec un facteur stœchiométrique de trois, et l'anode par de l'hydrogène, avec ce facteur également. En modifiant la température des humidificateurs, nous avons ainsi étudié des cas extrêmes d'humidification, reportés sur le tableau suivant :

Tableau 3: Conditions d'humidification des gaz pour les six séries étudiées (T° pile = 60°C)

Humidité relative anode (%)	71					
Température entrée pile (anode) °C	53					
Humidité relative cathode (%)	26	32	42	46	65	86
Température entrée pile (cathode) °C	33	37	42	44	51	57

3.1.1. Suivi de tension

On représente en Figure 18 ci-dessous l'évolution de la tension en fonction de la densité de courant pour les différentes humidités des gaz. La tension indiquée n'est pas la tension corrigée par la chute ohmique, correspondant aux pertes dues à la résistance ohmique (déterminée par la méthode d'ajustement), mais la tension globale expérimentale disponible.

Les humidités relatives H_a et H_c sont relatives aux entrées des compartiments anodique et cathodique, respectivement.

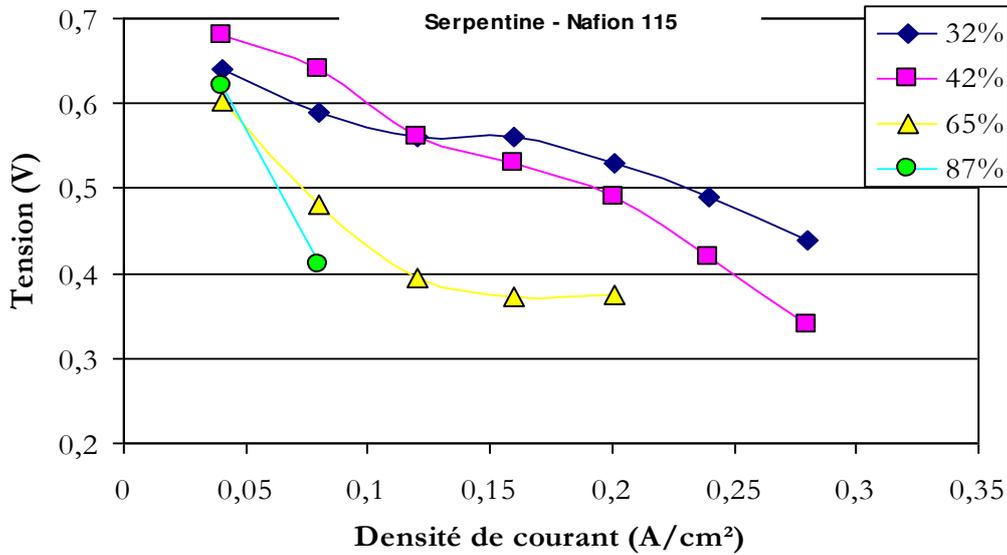


Figure 18 : Courbe intensité potentiel, avec variation de la température d'humidification à la cathode et humidité constante à l'anode (H_a) 71 %

La première constatation que nous pouvons faire est que l'humidité relative à l'entrée de la cathode (H_c) a une influence directe sur les performances de la pile. Au fur et à mesure que cette humidité augmente, la tension diminue. Si ce phénomène n'est pas important pour les faibles courants, il l'est en tout cas pour les forts courants.

Pour ne pas endommager la cellule, le potentiel ne doit pas dépasser une valeur minimale et maximale d'où l'existence d'un système de sécurité qui ouvre le circuit électrique une fois la tension est inférieure ou supérieure à ces deux valeurs extrêmes : dans notre cas, la tension doit être comprise entre 200 mV et 1100 mV.

La courbe qui correspond à l'humidité 87% ne comporte que deux points puisque, pour une intensité supérieur à 3 Ampères, la tension est inférieure à 200 mV.

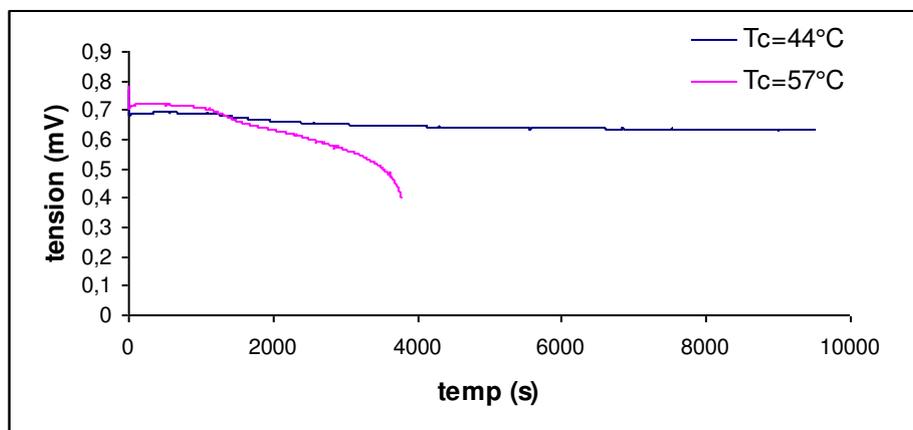


Figure 19 : Suivis de tension pour $I=1A$ et avec ($H_a=71\%$ et $H_c=46\%$) et avec ($H_a=71\%$ et $H_c=87\%$)

La figure 19 présente deux courbes qui montrent un suivi de tension pour un courant de 1 A dont l'humidité relative à l'anode est la même 71% mais pour deux humidités relatives à la cathode : 46% pour la première et 86% pour la deuxième.

La différence entre les profils de tensions est claire, elle présente une chute de tension très remarquable de 700mV à 300mV pour une humidité à la cathode de 87%, alors que la courbe correspondante à l'humidité 42% est presque stable à une valeur comprise entre 650 et 620 mV. On peut interpréter le phénomène de la Figure 19 par la présence d'une importante quantité d'eau liquide au niveau de la cathode qui empêche le passage de l'air vers l'électrode, ce qui entraîne une chute de tension. Cette hypothèse sera étudiée d'une façon plus approfondie dans ce qui va suivre, c'est à dire par comparaison avec les résultats sur la plaque plot, et dans une autre étude réalisée, à la fin de ce chapitre.

3.1.2. Bilan en eau

- *Coefficient de partage :*

A partir des bilans en eau établis à partir des flux d'eau collectées en sorties de pile et dans les flux d'alimentation, il est possible d'estimer les humidités relatives des gaz en sortie de pile en utilisant l'expression (4) signaler au début du chapitre. Dans l'écriture des bilans, on peut faire intervenir le coefficient de partage de l'eau, α défini comme le rapport entre le flux net d'eau à travers la membrane vers l'anode au flux d'eau produite par la pile. En tenant compte de la pression de vapeur saturante à la température de travail, ce coefficient permet de calculer les quantités d'eau liquide sortant de chaque compartiment de la pile.

Dans la figure suivante nous avons représenté les valeurs du coefficient de partage α pour toutes les humidités. Pour chaque humidité les coefficients de partage sont représentés dans l'ordre croissant du courant.

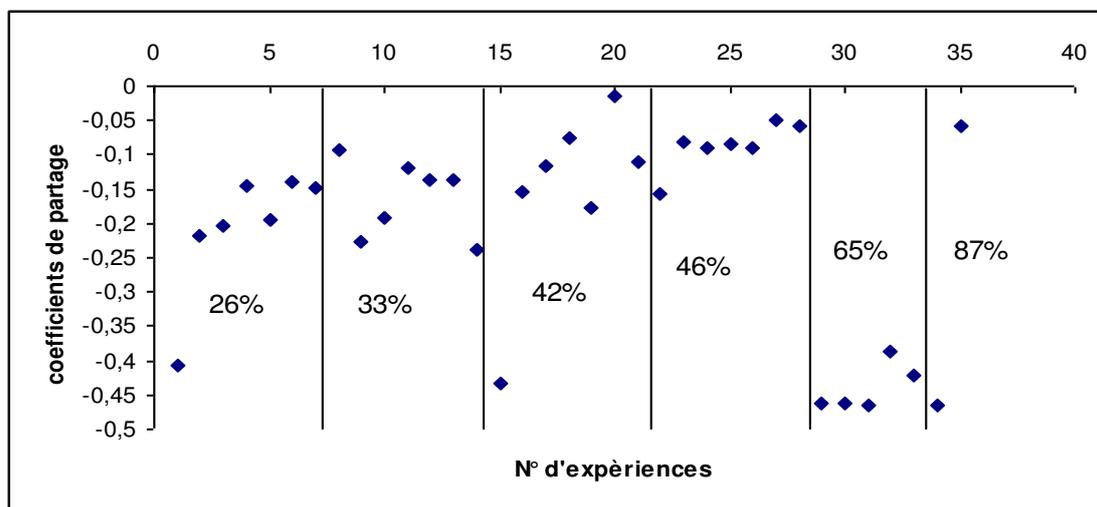


Figure 20 : Valeurs du coefficient de partage pour les différentes expériences réalisées

Une première remarque à propos de la figure 20 est que la plupart des valeurs du coefficient de partage sont comprises entre -0,3 et 0 c'est-à-dire des valeurs négatives : ceci ne tient qu'aux conditions expérimentales que nous avons choisies pour maintenir une humidité satisfaisante dans la pile, l'anode est plus humidifiée que la cathode. Ainsi, le flux net d'eau est le plus souvent dirigé de l'anode vers la cathode et, pour confirmer cette observation, on

peut voir aussi que α a une tendance plus ou moins croissante vu que l'humidité à la cathode est aussi croissante, le long de l'abscisse.

Quand le courant augmente, la quantité d'eau à la cathode augmente, ce qui devrait favoriser le flux de diffusion de la cathode vers l'anode : ceci se traduit en effet par une augmentation du coefficient α avec la densité de courant. Toutefois, le flux électro-osmotique d'eau de l'anode vers la cathode augmente lui aussi avec le courant. Ainsi, la gestion de l'eau dépendra de l'importance relative des flux relatifs de diffusion et d'électro-osmose.

Une deuxième remarque concerne les points qui n'appartiennent pas à la plage de valeurs de α citée ci-dessus : en examinant de plus près les résultats expérimentaux bruts, la quantité d'eau recueillie pour ces essais, le plus souvent à faible courant, est nettement inférieure aux autres, ce qui nous mène à conclure que l'incertitude pour ces points est de loin supérieure aux autres. Par exemple la masse d'eau recueillie pour une intensité de 1 A pendant une durée de 2 heures est de 0,6 g Ceci est confirmé par l'étude plus approfondie menée dans la thèse de Mathieu Boillot concernant le calcul d'incertitude pour le coefficient de partage.

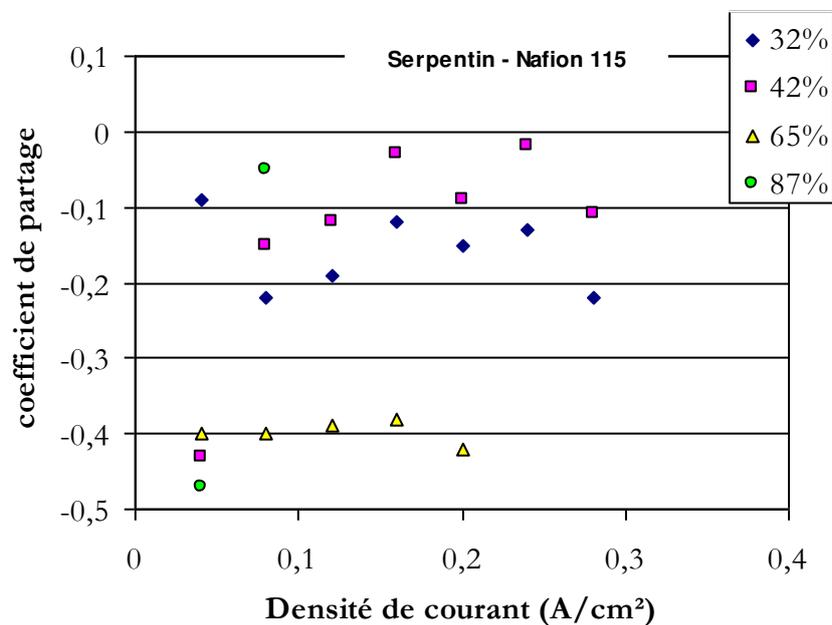


Figure 21 : Valeurs du coefficient de partage en fonction de la densité de courant

La valeur du coefficient de partage ne présente pas une dépendance unique par rapport à la densité de courant sur la figure 21. Sur cette courbe on peut cependant voir que le coefficient de partage a une légère tendance croissante avec l'humidité ce qui peut se voir dans la courbe 20.

- *L'eau en sortie de pile*

Les débits molaire de sortie se calculent par un bilan sur chaque compartiment et sur chaque espèce. En sortie de pile, toute l'eau peut ne pas être exclusivement sous forme liquide ou vapeur. Dans notre cas, la température des gaz au débouché des tubes d'acier inox en sortie de pile, est de 29°C quelles que soient les conditions expérimentales. De ce fait, comme l'avait fait M. Boillot, on suppose que l'air à la sortie de la pile est saturé à cette température, c) qui conduit au pourcentage d'eau liquide formé à cette température calculé à partir des formules (1) et (2). Par ailleurs, il est intéressant de calculer ce pourcentage de chaque coté à l'intérieur de la pile, c'est-à-dire à 60°C. Le tableau 2 rassemble le pourcentage de l'eau liquide par rapport à la quantité d'eau totale sortant de la pile à 29°C et à 60°C.

Tableau 4 : Pourcentage d'eau liquide en sortie de la pile (plaque serpentín)

Cathode		% H2O liq		Anode	% H2O liq	
<i>Humidité (entrée)</i>	<i>Courant</i>	<i>29°C</i>	<i>60°C</i>	<i>Humidité (entrée)</i>	<i>29°C</i>	<i>60°C</i>
26%	1	80,2	0	71%	79,4	0
	2	80,5	0		80,5	0
	3	80,4	0		78,7	0
	4	80,5	0		80,2	0
	5	80,9	0		77,6	0
	6	81,0	0		77,8	28
	7	80,6	0		27,9	0
32%	1	79,2	0		83,6	14
	2	81,8	0		81,0	0
	3	81,2	0		81,1	0
	4	80,5	0		83,6	3
	5	81,4	0		80,5	0
	6	81,4	0		81,6	0
	7	82,8	0		75,4	0
42%	1	83,7	8		76,1	0
	2	82,8	5		82,8	0
	3	83,3	5		81,1	0
	4	82,8	1		83,3	0
	5	8,35	4		79,8	0
	6	82,1	4.5		84,3	0
	7	83,3	2		80,7	0
46%	1	84,4	13		78,4	0
	2	83,8	10		81,8	0
	3	83,9	10		81,7	0
	4	84,2	10		82,1	0
	5	84,2	10		81,5	0
	6	83,8	8		83,3	3
	7	84,1	9		82,9	2
65%	1	88,5	34	20,2	0	
	2	88,4	34	23,5	0	
	3	87,2	26	75,7	0	
	4	85,1	25	87,6	0	
	5	86,0	23	83,3	0	
87%	1	88,0	31	86	18	
	2	88	33	86	5	

Nous pouvons observer, pour des faibles humidités 26% et 32% des gaz à l'entrée cathode, une absence de l'eau liquide au sein de la pile à 60°C. Alors que pour une humidification 42% ou plus il ya de l'eau liquide dans la pile, ce qui doit limiter les performances de la pile, comme nous l'avons observé dans les valeurs de la tension disponible sur la figure 18.

3.1.3. Spectres d'impédance et interprétation

Les spectres expérimentaux sont enregistrés pour 40 ou 50 points distribués de manière logarithmique entre dix kilohertz et une dizaine de millihertz. Pour chaque pulsation ω

correspondante, on dispose des valeurs $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ des parties réelle et imaginaire de l'impédance.

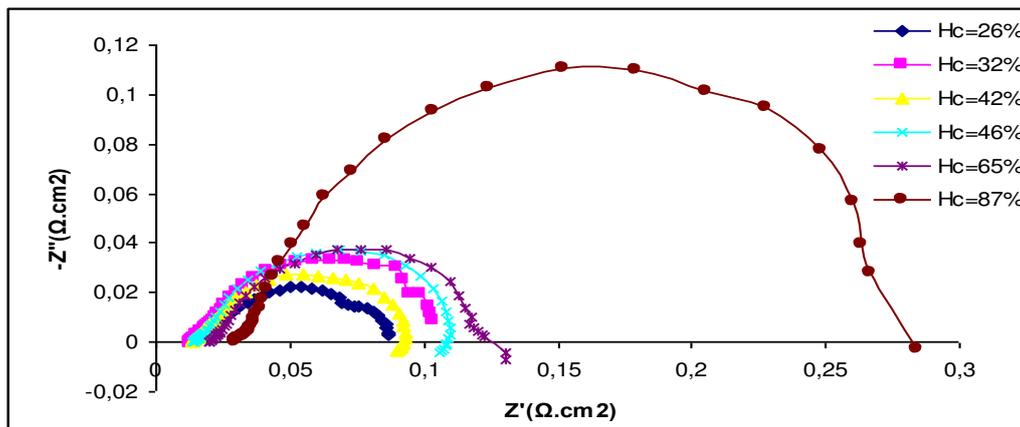


Figure 22 : Exemple de spectre d'impédance à 0.08 A/cm^2 avec une humidité à l'anode de 71%

La Figure 22 reporte une série de spectres d'impédance pour les différentes humidités étudiées avec la plaque serpentin et la membrane Nafion 115.

Nous pouvons remarquer qu'à forte humidification du compartiment cathodique, l'impédance devient nettement plus grande, et on peut s'attendre à ce que la tension disponible soit plus faible qu'avec des humidifications plus faibles, ce que l'on observe effectivement sur la figure 18.

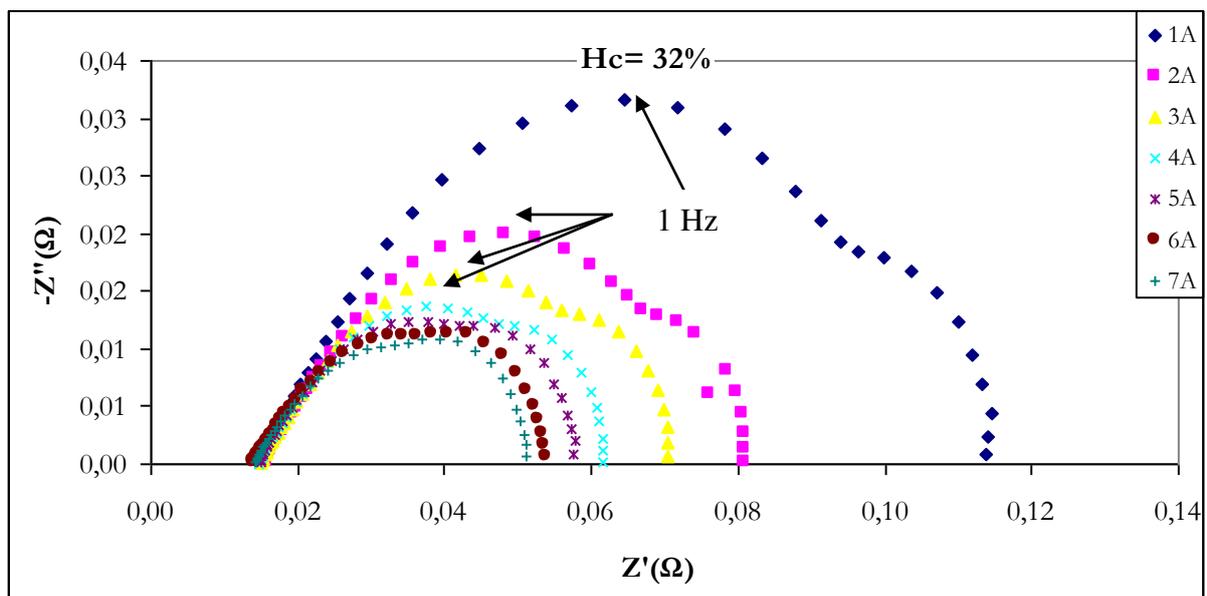


Figure 23 : Exemple de spectre d'impédance à une humidité 32% à la cathode avec une humidité à l'anode de 71%

La figure 23 nous donne une série de spectres d'impédance pour différentes intensités de courant pour une membrane Nafion 115 et pour une plaque plot. On peut remarquer que la résistance de transfert de charge varie avec la densité de courant, surtout à faible densité de courant.

Dans ce qui suit, l'exploitation des spectres d'impédance par la méthode de l'ajustement avec un circuit électrique équivalent permet d'en extraire des paramètres et leur interprétation physique, telles que les résistances présentes dans la pile (résistances dues au transfert de

charges, de matière...), ou encore les coefficients de diffusion, conductivités et capacités du système.

A partir d'un circuit électrique équivalent et d'un jeu de paramètres initiaux des éléments qui le constituent, on peut estimer les parties réelle et imaginaire, respectivement $Z'_{est}(\omega)$ et $Z''_{est}(\omega)$. On calcule alors le résidu $e(\omega)$, qui représente l'écart entre l'estimation et la mesure. Comme il faut évaluer le résidu sur les deux parties de l'impédance, nous avons choisi de le définir comme la distance entre les deux points (c'est-à-dire estimé et mesuré) suivant la relation :

$$e(\omega) = \sqrt{(Z'(\omega) - Z'_{est}(\omega))^2 + (Z''(\omega) - Z''_{est}(\omega))^2}$$

La fonction objectif à minimiser pour l'ajustement du modèle est la somme du résidu $e(\omega)$

Le circuit équivalent du spectre simulé est reporté sur la figure 14 donné au début de ce chapitre. On notera que nous avons tenté de caractériser la cinétique de transfert de charge à l'anode au moyen d'un circuit CPE-Resistance de transfert, comme pour la partie cathodique, même si les spectres ne font pas apparaître de manière parfaite une boucle spécifique de transfert de charge à l'anode.

Un exemple d'ajustement est illustré dans la figure suivante pour une membrane Nafion 115 et une plaque plot.

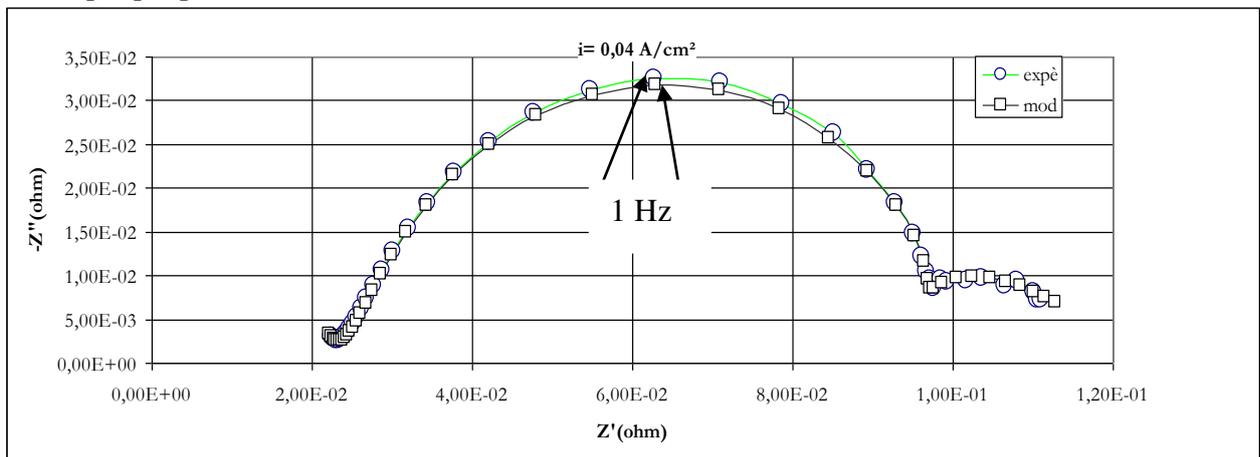


Figure 24 : Exemple de spectre d'impédance pour (Ha=71% et Hc= 32%)

A partir de l'ajustement des différents spectres d'impédance, nous disposons d'une estimation des résistances de transfert de charge à la cathode et à l'anode. Pour cet exemple, les valeurs des paramètres sont données dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Paramètres pour $I = 4A$ ($0.16 A/cm^2$) et (Ha=71% et Hc= 46%) pour une membrane 115 et une plaque plot

	CATHODE					ANODE				
R(Ω)	R _c (Ω)	Q _c	n _c	Rd _c (Ω)	T _{dc} (s)	R _a (Ω)	Q _a	n _a	R _{da} (Ω)	T _{da} (s)
0,0128	0,0173	1,0714	1,1991	0,0314	0,3984	0,0038	0,7547	0,8	0,0067	0,0162

Des calculs similaires ont été faits dans le cadre d'études antérieures. Comme l'avait expliqué M. Boillot dans sa thèse, l'ajustement des spectres est assez délicat, en particulier pour la boucle anodique qui n'est que mal résolue et peu différentiable de l'énorme boucle

cathodique. De manière arbitraire et comme Mathieu l'avait estimé, la valeur de l'exposant n_a relatif au CPE de la boucle anodique a été fixé à 0.8.

- **Résistance ohmique de la cellule**

Pour les sept séries précédemment présentées, nous avons déterminé la résistance ohmique à partir des spectres d'impédance, qui est la partie réelle de l'impédance à partie imaginaire nulle, aux hautes fréquences. Les résultats exprimés sous la forme de la résistance spécifique sont reportés sur la Figure 21.

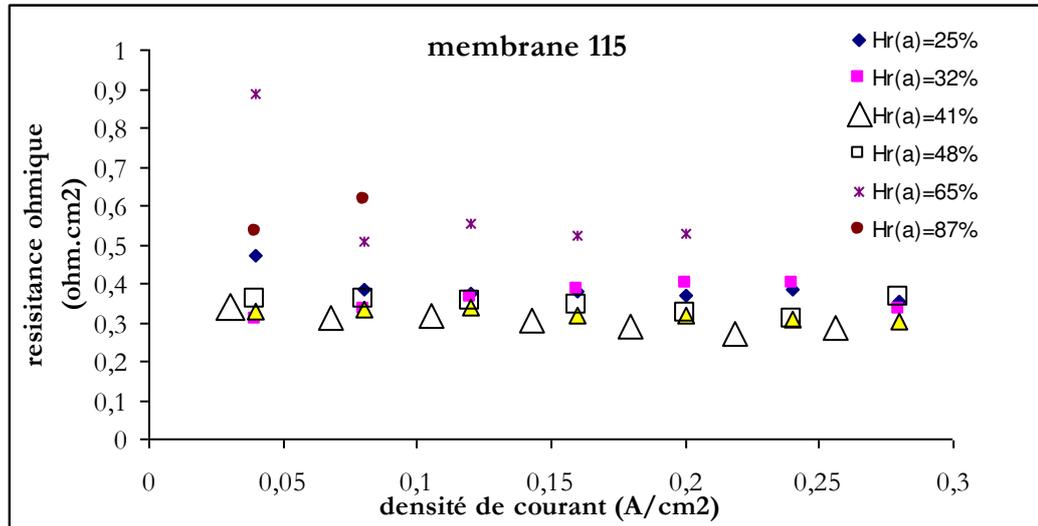


Figure 25: Evolution de la résistance ohmique avec la densité de courant, et selon l'humidité à la cathode, avec une humidité constante à l'anode de 71%

On peut remarquer une légère différence entre les différentes valeurs de la résistance ohmique, avec une croissance de celle-ci suivant l'humidité, surtout à forte humidité. Ce résultat, surprenant à première vue, peut être le fait d'un noyage partiel de la pile et d'une diminution de la surface active de la pile sensiblement inférieure à la surface géométrique.

Les valeurs de résistance ohmique de la Figure 25 confirment les différences de performances observées entre les différentes séries de mesure (Figure 18). La série ($H_c=87\%$), où les gaz sont trop humidifiés, présente la plus forte résistance ohmique. Comme une grande quantité d'eau liquide est présente dans le compartiment cathodique, il est probable qu'une grande partie des sites catalytiques ne soit plus accessible au réactif gazeux, qu'il y ait de l'eau liquide dans une partie de la structure de la couche de diffusion et que, ainsi, la surface effective de la membrane soit inférieure à la surface géométrique. Par conséquent, la distribution de courant sur la surface de l'assemblage membrane-électrodes n'est vraisemblablement pas uniforme. Cette interprétation, bien que logique, demanderait à être confirmée par la mise en évidence locale d'eau liquide dans la pile, comme des collègues de la Fédération J. Villermaux espèrent le faire par RMN. A l'opposé, pour la série ($H_c=25\%$) qui est l'expérience optimale du point de vue rendement de la pile, la résistance ohmique est la plus faible. On peut voir que les séries 32, 41 et 48% présentent des résistances ohmiques très proche de celle de la série (25%). Comme ceci a déjà été remarqué pour les performances électriques des séries, bien que les humidités soient différentes, les résistances ohmiques de ces quatre séries sont proches.

- **Estimation des autres paramètres**

A partir de l'ajustement des différents spectres d'impédance, nous disposons d'une estimation des résistances de transfert de charge à la cathode et à l'anode. Les résultats de l'ajustement sont toutefois à dépouiller avec précaution vu que des variations sur la résistance anodique ont une influence directe sur la valeur ajustée de la résistance de transfert de charge cathodique. L'une des valeurs vraiment fiable selon des études antérieures obtenues par ajustement est la résistance globale au transfert de charges ($R_{tc,cathode} + R_{tc,anode}$). Dans cette partie, on présente toutefois les variations de chaque résistance séparément. Les résultats sont reportés dans les Figures 26 et 27.

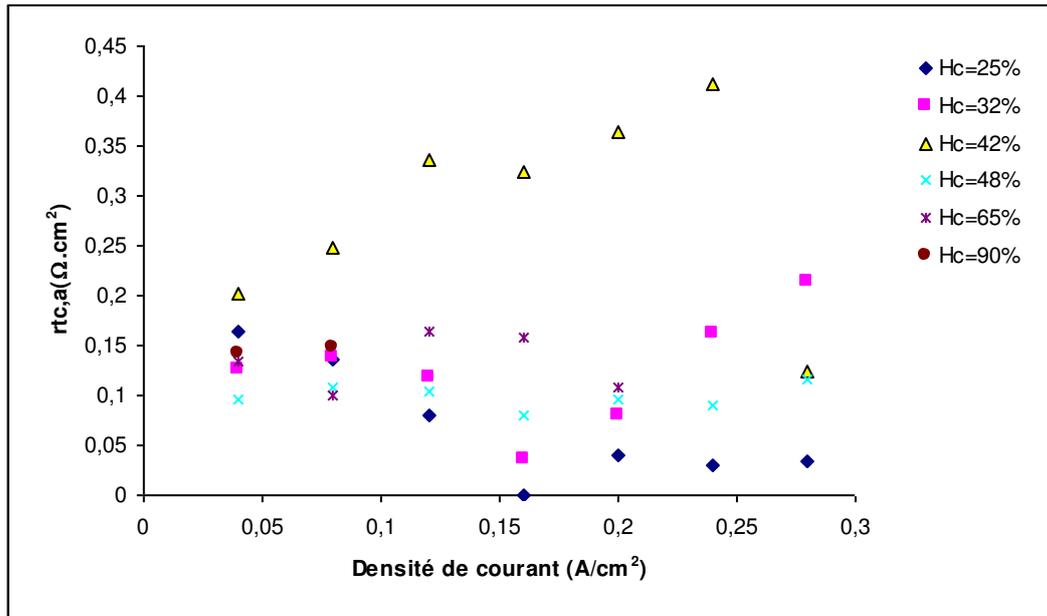


Figure 26 : Evolution de la résistance de transfert de charge à l'anode avec la densité de courant, et selon l'humidité à la cathode, avec une humidité constante à l'anode de 71%

Nous avons tracé sur la Figure 26 l'évolution de la résistance spécifique $r_{tc,a}$ avec la densité de courant pour tous les cas d'humidités H_c étudiés. Nous pouvons remarquer que, pour une humidité donnée, le diamètre de la boucle ($r_{tc,a}$) ne varie pas significativement dans la gamme de courant étudiée, sauf pour 42% ceci pourrait être dû à la faible précision dans l'évaluation de la boucle anodique. L'effet de l'humidité sur la résistance de transfert anodique est léger, à l'exception de $H_c = 42\%$. On peut constater que les valeurs la résistance de transfert pour les humidités 90% et 65% sont légèrement supérieures à celles obtenues avec les autres humidités qui ont des valeurs proches, mais dans un intervalle de variation d'humidité modéré. Il convient également de mentionner le fait que les paramètres relatifs à la boucle anodique ne peuvent être obtenus avec précision, en raison de la faible résolution de la partie anodique dans le spectre globale, comme l'avait établi Mathieu Boillot.

Par ailleurs, le diamètre de la boucle à moyenne fréquence, qui n'est autre que la résistance de transfert de charge globale intégrant anode et cathode, augmente de façon remarquable avec l'humidité relative du gaz envoyé à la cathode : là aussi, cette forte augmentation de la résistance d'activation qui correspond à une baisse sensible de la tension de cellule, est due à un noyage probable de la pile, au moins du compartiment cathodique. La description plus détaillée des variations des résistances est donnée ci-dessous.

Des remarques identiques peuvent être faites pour la résistance de transfert cathodique (figure 27) : une décroissance régulière de la résistance avec la densité de courant, une influence relativement faible de l'humidité en deçà de 48%, puis une influence plus forte de ce paramètre opératoire, due probablement à la présence d'eau liquide dans la structure carbonée de la cathode.

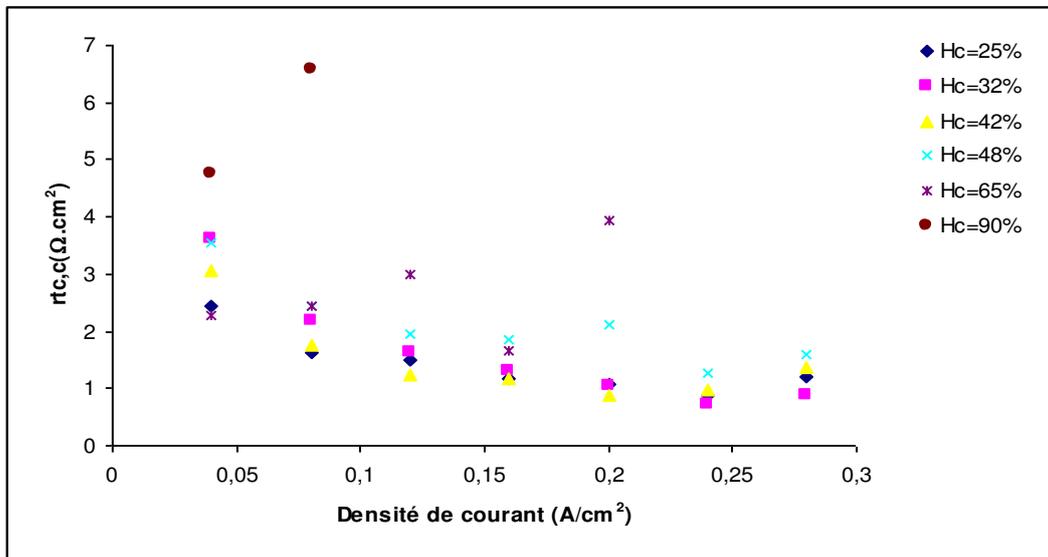


Figure 27 : Evolution de la résistance de transfert de charge à la cathode avec la densité de courant, et selon l'humidité à la cathode, avec une humidité constante à l'anode de 71%

La figure 27 nous montre que la résistance d'activation anodique est environ dix fois plus faible que la résistance cathodique, comme le mentionne de nombreux travaux antérieurs.

3.2. Comparaison entre plaques plot et serpentin

Les travaux de Mathieu Boillot ont permis de déterminer les différentes caractéristiques électrochimiques de la pile à combustible, mais avec des plaques bipolaires en plots. Ces résultats vont permettre la mise en comparaison de nos résultats obtenus avec les plaques serpentin et ceci en les comparant les uns aux autres pour voir expérimentalement l'effet de la géométrie du circuit de distribution des gaz sur les caractéristiques de la pile.

Nous allons comparer les résultats obtenus avec les humidités 32%, 42% et 87% à l'entrée de la cathode.

3.2.1. Suivi de tension

Une première étude concerne la variation de la tension de pile avec le courant débité par la pile pour les deux cas de plaques bipolaires et pour trois valeurs d'humidité relative à la cathode. Cette comparaison est donnée sur la Figure 28 ci-dessous.

D'après cette figure on peut remarquer que, pour les humidités cathodiques d'entrée de 32% et 42%, la performance de la pile avec les plaques serpentin est meilleure que celle des plaques plots, alors que c'est le contraire pour une humidité d'entrée de 87%. Cette remarque peut confirmer l'hypothèse émise précédemment concernant la formation d'une certaine quantité d'eau liquide au niveau de la cathode, ce qui pourrait réduire la performance de la pile, et cela tout en réduisant la surface active de l'électrode, ceci est conforme avec les résultats du tableau 4.

Une telle conclusion peut être déduite en comparant directement, et de manière qualitative, la forme des circuits d'alimentation des gaz au niveau des deux plaques.

La figure 17 montre que le volume libre pour la plaque en plot est de loin supérieur à celui de la plaque serpentin : ces valeurs sont respectivement de $4,58 \text{ cm}^3$ et $1,12 \text{ cm}^3$; de ce fait, l'évacuation de l'eau pour la pile sera plus facile dans le premier cas. De plus, la dimension des plots et des espaces entre les plots, de 2 mm, est nettement supérieure à la largeur et hauteur des canaux (0.8 mm). Ces deux observations peuvent expliquer la possibilité d'avoir, dans certains cas, une certaine quantité d'eau stagnante dans la structure de la plaque serpentin.

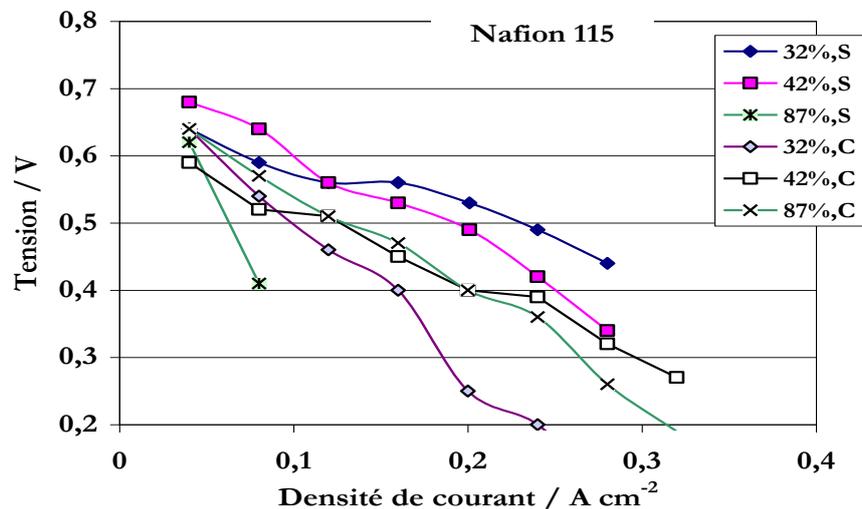


Figure 28 : Comparatif des Courbes intensité tension de cellule, pour les plaques serpentin et plot

3.2.2. Bilan en eau dans la pile

Les données brutes obtenues avec les deux types de plaques sont reportées graphiquement dans la Figure ci-dessous.

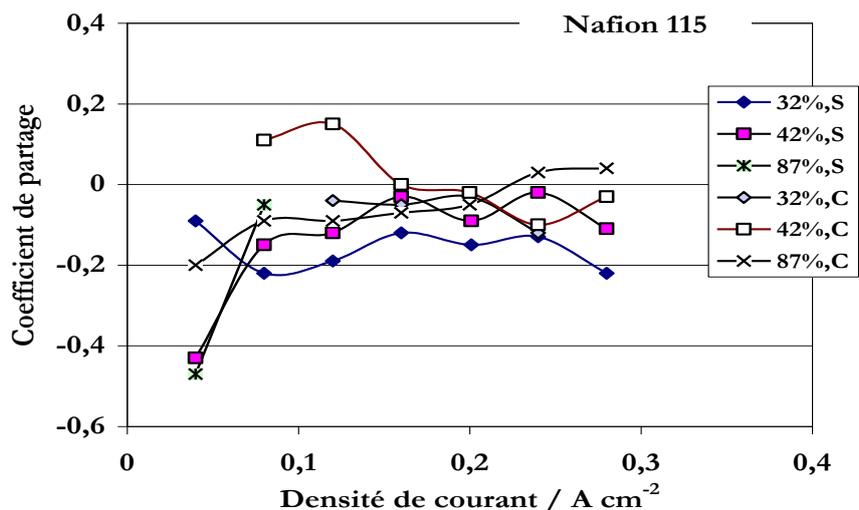


Figure 29 : Valeurs des coefficients de partage pour les deux plaques

Les courbes sur la figure 29 montrent une légère supériorité des valeurs du coefficient de partage pour le cas de la plaque plots, ceci signifie qu'avec cette plaque la quantité d'eau qui

Le passage de la cathode vers l'anode par diffusion est supérieure à celle transférée dans le cas de la plaque serpentin.

3.2.3. Impédance

Après un traitement rigoureux des spectres d'impédance pour le cas des plaques serpentin, on a pu déduire les paramètres électrochimiques caractéristiques de la pile, ces paramètres seront comparés à ceux déterminés pour le cas des plaques plots dans la thèse de Mathieu Boillot.

Sur chaque figure à part, on compare les variations de résistance ohmique en fonction de la densité de courant selon le design de la plaque bipolaire. Les résultats obtenus avec les trois humidités sont représentés séparément.

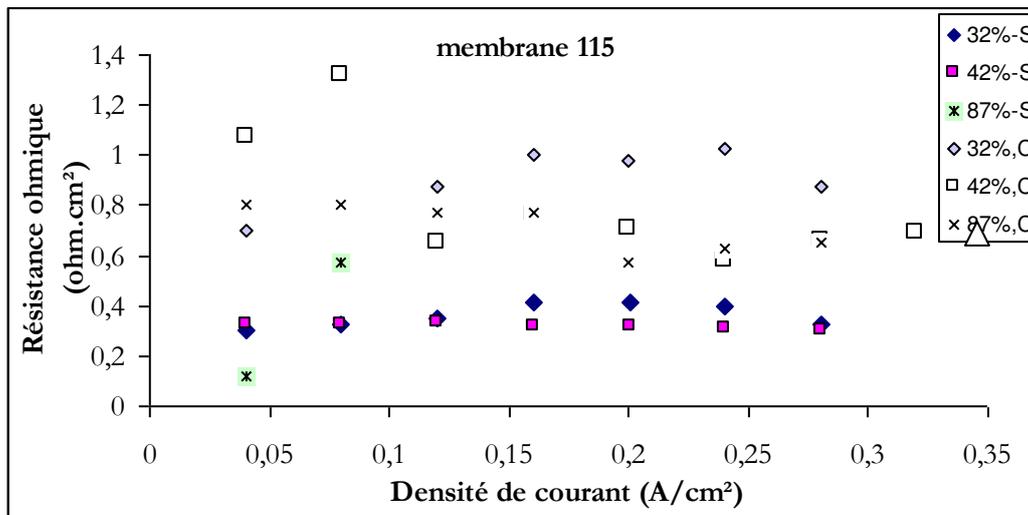


Figure 30: Evolution de la résistance ohmique avec la densité de courant, selon l'humidité à la cathode et le design de la plaque bipolaire avec une humidité constante à l'anode de 71%

La Figure 30 montre une supériorité de la résistance ohmique de la membrane dans le cas d'une utilisation avec les plaques plots, surtout pour les faibles humidités c'est-à-dire pour 33% et 42%. Ceci est cohérent avec les variations comparées de la tension de la pile, illustrées dans la Figure 28. Elles confirment les différences de performances observées, et traduisent le fait que l'eau liquide, mieux évacuée avec la plaque plot, ne permet peut être pas une humidification parfaite de la membrane.

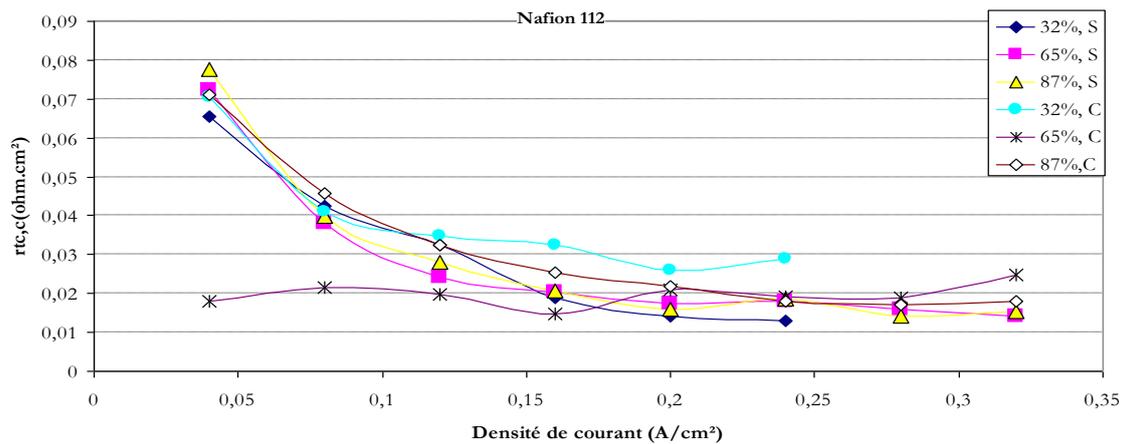


Figure 31: Evolution de la résistance de transfert de charge à la cathode avec la densité de courant, et selon le désigne de la plaque bipolaire

La figure ci-dessus nous donne les valeurs de la résistance de transfert de charge à la cathode en fonction de la densité de courant, pour les deux plaques bipolaires serpentin et plots et pour trois différentes humidités des gaz à l'entrée de la cathode 32%, 65% et 87%. On peut remarquer que, pour une humidité faible de 32%, les valeurs de résistance correspondant à la plaque serpentin sont inférieures à celle de la plaque plot, alors que c'est tout à fait le contraire pour les humidités 65% et 87% considérées comme des humidités élevées, ceci paraît logique. La plaque serpentin assure une meilleure distribution de l'eau et surtout un meilleur contact avec la membrane vu le petit volume des gravures, ce qui n'est pas le cas pour les plaques plots ceci n'est vrai que pour les faibles humidités. Par contre la plaque serpentin présente l'inconvénient pour les humidités élevées d'être sujette à des engorgements, ce qui explique les valeurs supérieures des résistances de transfert de charge pour les humidités 65% et 87%. Ce phénomène sera étudié de manière plus approfondit dans le paragraphe relatif à l'observation de l'eau liquide dans la plaque.

- *Capacité double couche :*

La capacité de double couche est estimée à partir de la formule donnée par Brug et al. [55],

$$Q = C^n \left(R_{ohm}^{-1} + R_{tc}^{-1} \right)^{1-n} \quad (35)$$

Pour le cas de l'anode $n=0,8$. Cette relation nous permet de déterminer la valeur de C .

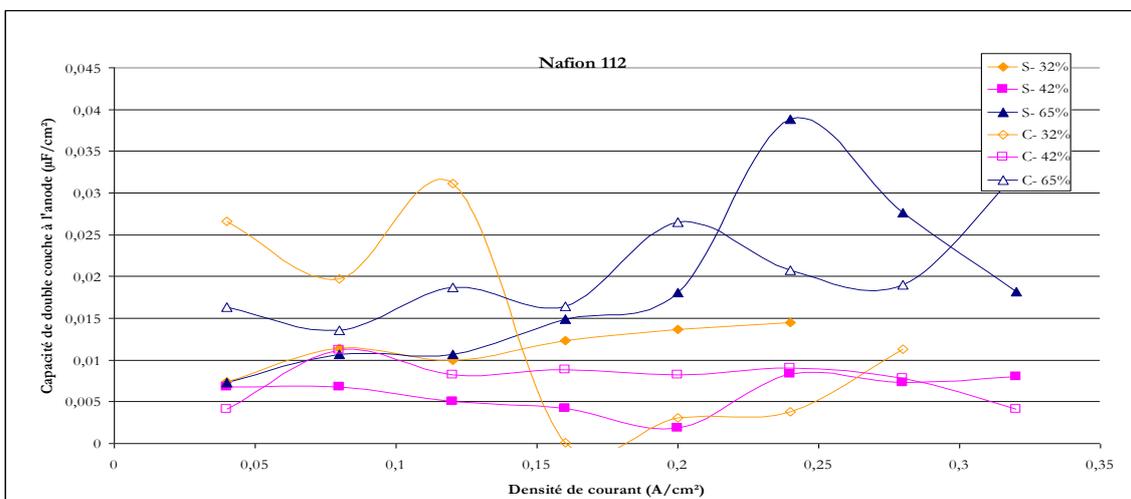


Figure 32 : Comparatif des valeurs des capacités de double couche au niveau de l'anode

Sur la figure 32, nous avons représenté les valeurs de la capacité de double couche à l'anode pour la membrane 112 en fonction de la densité de courant pour trois différentes humidités à la cathode 32%, 42% et 65% pour les plaques serpentins et les plaques plot. On peut voir que pour une humidité de 65% la capacité présente les valeurs les plus élevées. On peut remarquer que la capacité de double couche ne dépend pas de la densité de courant.

3.3. Effet de l'épaisseur de membrane

Lors de la première partie, les faibles performances de la pile à hautes densités de courant et fortes humidification des gaz en entrée du compartiment cathodique avaient été interprétées par la probable formation d'eau liquide et de son évacuation difficile dans les étroits canaux de la plaque. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons remplacé la membrane Nafion 115 par d'autres membranes 112 et 117 (l'épaisseur théorique de la membrane passant environ de 51 à 183 μm) et ceci pour favoriser le passage d'eau par diffusion vers le compartiment anodique pour le cas de la plaque serpentins et la plaque plot.

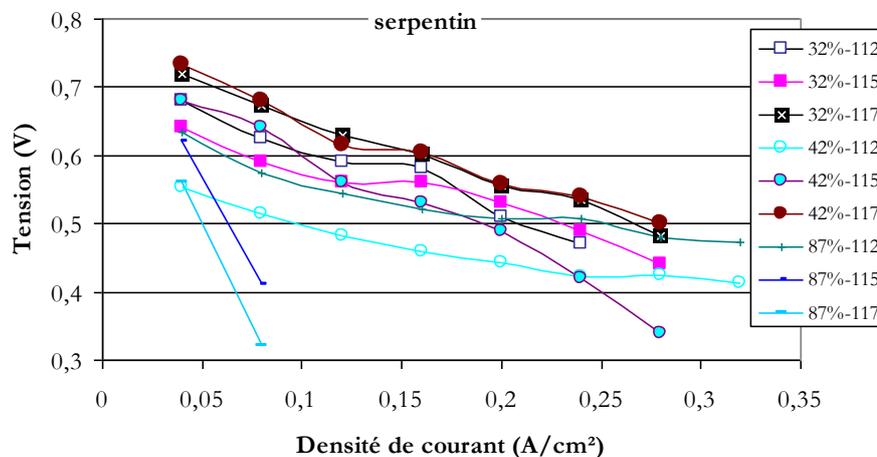


Figure 33 : Comparatif des Courbes intensités potentiels, pour différentes membranes pour la plaque serpentins

On peut observer sur la figure 33 que, pour une humidité faible à la cathode 32%, il n'y a pas de modification notable des courbes tension-intensité. Par contre, pour une humidité relative plus élevée à l'entrée de la cathode à 42% l'écart entre les courbes est plus remarquable, et pour l'humidité 87% la différence est particulièrement claire. Ceci confirme le fait que le problème de noyage au niveau de la cathode, probablement important avec la membrane 117, diminue pour le cas de la membrane 115 et n'existe plus avec une utilisation d'une membrane nettement plus mince comme la membrane 112 qui permet un flux de diffusion nettement plus important.

Sur la figure suivante (34), nous constatons que l'écart entre les courbes est presque le même pour toutes les membranes, ceci est en contradiction avec ce qui fut observé précédemment. Malgré cette différence, cette déduction confirme l'hypothèse de noyage qu'on a faite précédemment. En effet la seule différence entre les figures 33 et 34, réside dans la gravure des plaques ; serpentins pour le premier cas et plot pour le deuxième, alors que nous savons que les plaques plots sont plus ouvertes d'où une évacuation plus facile de l'eau, ce qui diminue considérablement les phénomènes de noyage.

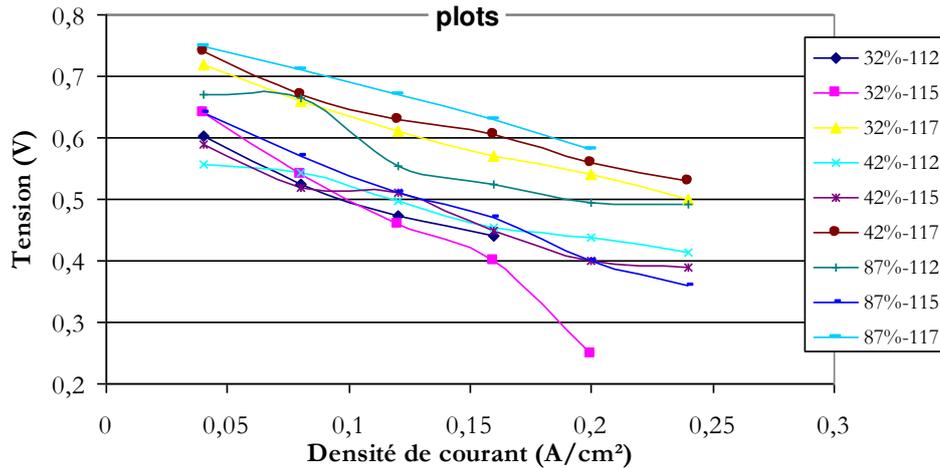


Figure 34 : Comparatif des Courbes intensités potentiels, pour différentes membranes pour la plaque plots

3.4. Estimation de la conductivité du polymère

La conductivité de la membrane électrolyte joue un rôle important sur les performances électriques d'une pile à combustible, puisqu'elle constitue la majeure part de la chute ohmique. Dans la littérature, de nombreux auteurs, par exemple, Picot [56], Springer [57], Futerko [58], Rowe [59] et Gerbaux [60] ont utilisé la relation de Fuller [61] :

$$\sigma_{H^+} = (0,005139\lambda - 0,00326) \exp\left(\frac{1268}{303} - \frac{1268}{T}\right) \quad (37)$$

Nous avons recensé quelques études de mesure de la conductivité du Nafion[®] en équilibre avec un gaz humide. Par exemple, Anantaraman [62] a déterminé la conductivité d'une forme S de Nafion[®] à température ambiante, à l'aide d'une sonde coaxiale [63]. Cependant, étant donné le faible nombre de points (une dizaine) et l'étude à une température unique, il n'est pas possible d'en déduire un modèle. Büchi [64] a, quant à lui, mesuré la conductivité de la membrane en fonctionnement en pile à l'aide d'impulsions de courant. Il s'ensuit que, à cause de la production d'eau par la réaction électrochimique, l'humidité des gaz en équilibre avec la membrane n'est pas contrôlée. L'étude de Sone [65], dans un montage à quatre électrodes, est complète, tant par la gamme de température (20-80°C) que par les différentes formes de Nafion[®] testées (E, N et S).

Thampan [66] a proposé un modèle de conductivité à partir des données de Sone [65] en vue de modéliser les phénomènes de transport dans un assemblage membrane-électrodes. Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre nous avons travaillé avec l'expression empirique de Mann et al [10].

La valeur de σ est estimée à partir de la résistance spécifique r_{ohm} . On suppose ainsi négligeable la contribution ohmique des électrodes des couches de diffusion, des plaques bipolaires ainsi que les résistances de contact. Cette hypothèse acceptable pour des membranes épaisses (117) est peut être moins justifiée pour les membranes les plus fines (112). Ceci explique en partie que la conductivité apparente du Nafion obtenue à partir des résultats avec la membrane 112 soit sous estimée par rapport aux valeurs obtenues avec des membranes plus épaisses

Le paramètre influant sur la conductivité est l'humidité, La figure 35 donne un récapitulatif des valeurs de la conductivité en fonction de l'humidité relative moyenne dans la pile calculée

à l'aide de la relation (31) c'est-à-dire en faisant une moyenne arithmétique entre l'entrée et la sortie et les compartiments anodique et cathodique:

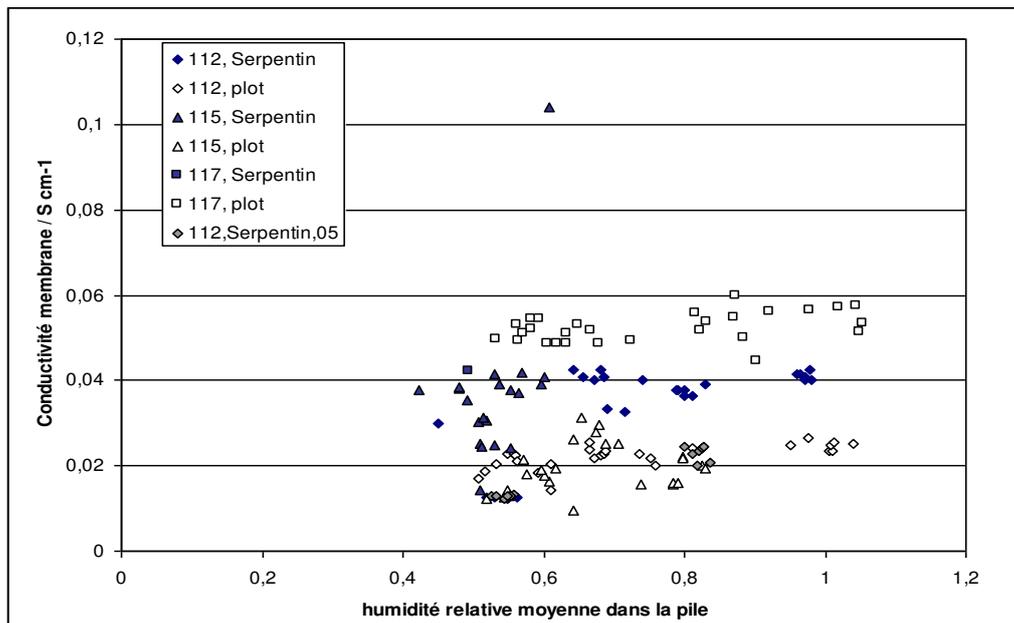


Figure 35 : Valeurs de la conductivité des membranes

On peut remarquer, malgré une très importante dispersion, une légère croissance de la conductivité avec l'augmentation de l'humidité, ce qui paraît logique. Ce qui est étonnant, c'est que les valeurs de la conductivité de la membrane 117 avec les plaques plots sont supérieures aux autres valeurs de conductivité obtenues pour les autres membranes, ce qui n'est pas logique vu que plus la membrane est épaisse plus la conductivité diminue. Ceci peut être la cause d'une mauvaise distribution de l'eau d'où une non-uniformité de l'humidification de la membrane ou un mauvais choix du modèle pour le calcul de la conductivité.

La figure suivante présente les valeurs de la conductivité calculée à partir de la corrélation de Mann et al (théorique) en fonction de la conductivité expérimentale :

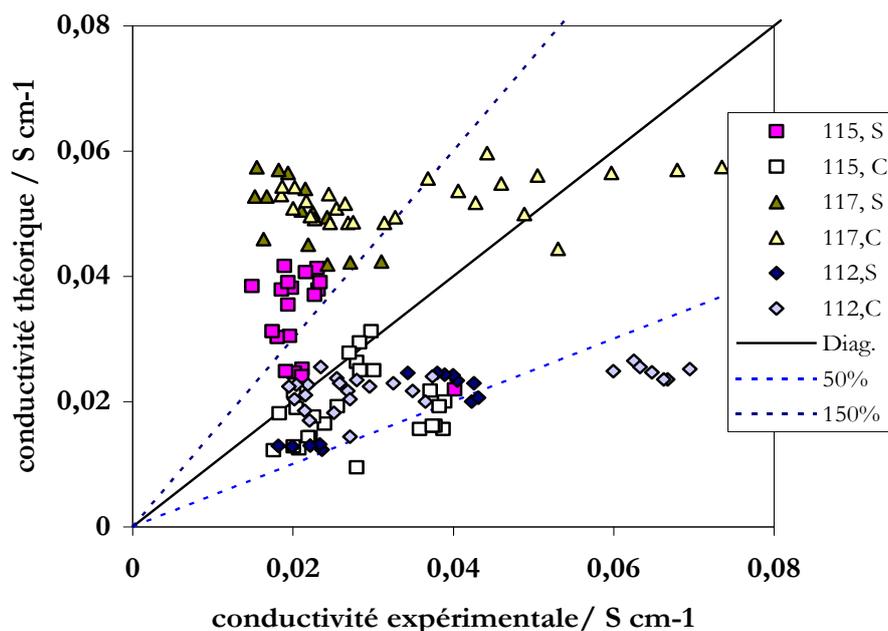


Figure 36 : Valeurs de la conductivité théorique en fonction de la conductivité expérimentale

Nous pouvons remarquer, sur la Figure 36, que l'écart entre les conductivités est très important. Il semble donc que la relation de Mann et al, couramment utilisée dans les modèles d'assemblage membrane-électrodes ne soit pas appropriée pour la représentation d'une forme S de Nafion®. Pour le cas de la membrane 112 les autres termes de résistance ne sont pas négligeable ce qui implique que la conductivité 'expérimentale' c'est-à-dire apparente est un peu erroné.

4. Observation de l'eau liquide dans la plaque bipolaire

Après un nombre considérable d'expériences, la conclusion qui s'impose est l'influence de l'eau sur les performances de la pile. Le problème est de connaître la distribution de l'eau au sein de la cellule.

L'observation des inondations dans les canaux de circulation de l'air de la cellule a fait l'objet de plusieurs travaux [67,68]. Dans les deux expériences, une fine plaque transparente est mise côté cathode pour permettre une visualisation de la distribution d'eau dans les canaux de circulation. Le dispositif expérimental mis en place et utilisé dans [68] permet d'avoir une évaluation simultanée de la température et la distribution de l'eau dans une pile à combustible PEM en fonctionnement. Les résultats sont en accord avec les conclusions de Drawnin [68] L'inondation se produit au milieu des canaux pour le cas des plaques en serpentin. Il faut noter que les observations en [67,68] ont été faites lorsque les inondations ont déjà eu lieu dans les canaux, mais pas pendant la formation des gouttelettes «formation sur la surface.

Des images de gouttelettes sur la surface du GDL ont été obtenues dans [70], mais pour le cas plutôt limité des piles à combustible à méthanol direct.

Ce phénomène a été également observée par [71] ils ont déduit que le champ de température est fortement corrélée à la densité de courant et la distribution de l'eau dans les plaques.

Ceci nous a mené à mettre en œuvre une expérience qui peut nous montrer la différence entre ces deux plaques quant à la formation et l'évacuation de l'eau liquide. Cette expérience de comportement hydrodynamique du mélange biphasique et de sa visualisation, consiste à ne travailler qu'avec une seule plaque bipolaire, tout en couvrant celle-ci avec une autre plaque en matériau polymère transparent de façon à visualiser ce qui se passe dans la gravure de la plaque. L'arrière de la plaque bipolaire est refroidi par une circulation d'eau du robinet de manière à assurer la condensation de l'eau. L'expérience consiste à faire circuler de l'air avec une certaine humidité qui sera fixée de sorte à simuler les conditions de fonctionnement de la pile (en termes de débit de gaz et d'eau, pour simuler un courant compris entre 1 et 8 A). Une caméra est installée devant la maquette froide de la pile à combustible et enregistre les éventuelles formations d'eau liquide et d'évacuation. L'analyse détaillée de ce film donnera des informations sur l'importance des bouchons d'eau dans la structure gravée de la plaque bipolaire ainsi que les temps de formation et d'évacuation des bouchons d'eau. Ensuite on filme ce qui se passe, c'est à dire la formation de l'eau et l'évacuation de cette dernière par l'intermédiaire d'une caméra numérique possédant une résolution de 256×256 et qui prend 1000 images par seconde montée en face de la pile.

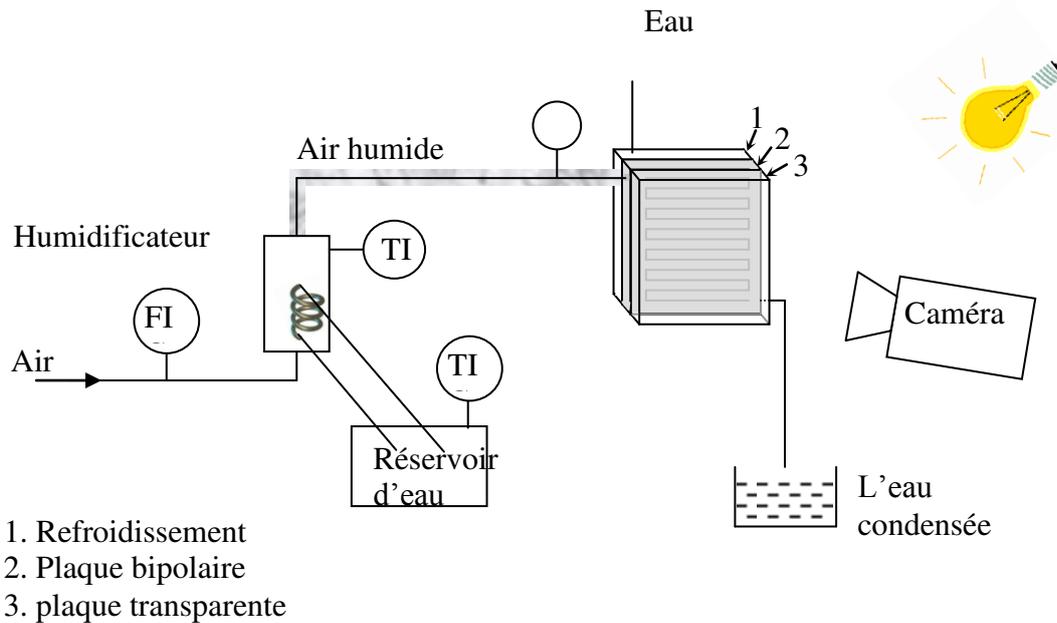


Figure 37 : schéma de l'installation

4.1. Conditions opératoires

L'humidité et le débit d'air injecté dans la cellule sont fixés afin de correspondre à des conditions de fonctionnement de la pile à combustible utilisée dans les travaux précédents. Nous savons que dans une pile à combustible la quantité d'eau présente dans le compartiment cathodique est généralement supérieure à celui du compartiment anodique, ainsi notre étude sera réduite à l'étude de l'eau du côté de la cathode. La pression au sein de l'assemblage est supposée égale à la pression atmosphérique.

En gardant un coefficient stœchiométrique de 3, en se basant sur les équations de consommation des gaz (9, 10, 11, 12 et 13) et en fixant le courant I à 1 et 3 A, on peut calculer la quantité d'air sec qui correspond à ces courants. Pour 1 A le débit est de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ et pour 3A un débit de $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

4.2. Plaque serpentin

Les observations au sein de la plaque serpentin sont faites pour un débit d'air sec de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ et pour une température d'humidification de 348K.



Figure 38 : Un zoom sur une partie de la plaque serpentin

La figure 38 nous permet d'observer l'écoulement biphase (air-eau). La zone apparaissant en blanc correspond à la présence d'eau liquide formée par condensation dans les canaux. Nous remarquons une formation instantanée de l'eau liquide dès que l'air humide entre dans les canaux de la plaque bipolaire. Nous pouvons nous intéresser aussi au déplacement de l'eau

au sein de cette plaque. En observant les deux extrémités de la plaque nous remarquons la présence de cette partie blanche, on dirait que l'eau stagne sur les extrémités, alors qu'au milieu et surtout dans le cinquième canal l'eau liquide semble être moins présente, cette absence se traduit par une circulation du liquide avec une vitesse supérieure aux autres canaux.

Une circulation lente dans les canaux favorise certainement l'accumulation de l'eau ce qui conduit à la formation des bouchons.

Un autre phénomène est remarqué sur la figure 39 au cours de notre observation : suite à un bouchage de nombre considérable de canaux, on observe un drainage rapide, l'eau liquide se déplace du canal bouché vers un autre canal. Ce phénomène est le résultat de l'augmentation de la pression au sein des canaux.

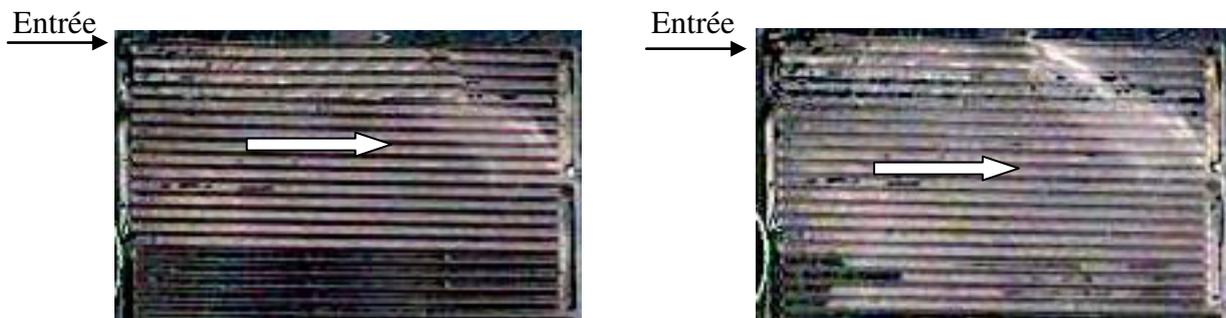


Figure 39 : Deux images prises avec un intervalle de temps de 1 s

4.2. Plaque plot

L'écoulement biphasique dans la plaque plot est visualisé pour les débits $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ et $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ d'air sec et pour une température d'humidification de 348k.

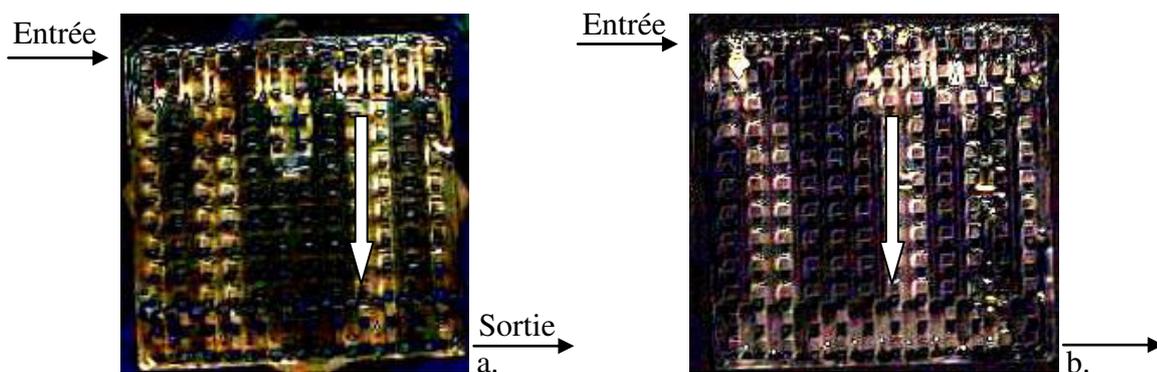


Figure 40 : L'eau liquide au sein de la plaque plots pour les débits d'air sec $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (a), and $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (b).

La figure 40 nous montre la présence d'un écoulement d'eau, après 1h10 de manipulation pour les deux débits de gaz étudiés. Ce qui intéressant au sein de plaque plot c'est la régularité de la formation de l'eau. Chaque goutte d'eau formée est guidée par les 'ruisseau' déjà existants. La trajectoire des gouttes d'eau formées est aussi la résultante de l'effet de gravité et pression des gaz.

Pour un débit de gaz de $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ et pour une température d'humidification de 348K, les figures 38 et 40(a), nous donne une idée sur la façon dont l'eau se forme et surtout la distribution de celle-ci au sein de la plaque ainsi que son évacuation hors des plaques bipolaire.

Nous remarquons sur la figure 40(a) que, pour le cas de la plaque plots, l'eau occupe environ 25% du volume et que son évacuation est relativement facile vue la trajectoire qui est courte représentée par la flèche blanche. En revanche, pour le cas de la plaque serpentin, nous observons que l'eau couvre plus que 50% du volume des canaux et que la trajectoire est plus longue. Ceci explique les difficultés rencontrées lorsqu'on expérimente à des humidités élevées.

Références bibliographique

- [1] W. Y. Hsu, T.D, Gierke, Ion, Journal of Membrane Science, 13 (1983) 307-326.
- [2] Thèse Mathieu Boillot, INPL, Nancy (2005).
- [3] J.P. Corriou, Thermodynamique chimique – Equilibres thermodynamiques-, Techniques de l'ingénieur, J1028 (1985) 1-31.
- [4] D. Picot, Thèse de Doctorat, Paris : Ecole des Mines de Paris, 1998, 193 p.
- [5] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Journal of the Electrochemical Society, 138 (1991) 2334-2342
- [6] Z. Lukacs, Journal of Electroanalytical Chemistry, 432 (1997) 79-83.
- [7] M. Sluyters-Rehbach, Pure and Applied Chemistry, 66 (1994) 1831-1891.
- [8] C. Gabrielli, Rapport technique 004/83, Solartron, 1998.
- [9] S. Gamburgzev, A.J. Appleby, J. Power Sources 107 (2000) 5.
- [10] R. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley, P.R. Roberge, J. Power Sources, 86 (2000) 173-180.
- [11] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, J. Electrochem. Soc. 141, 6 (1994) 1493-1498.
- [12] Deryn Chu , Rongzhong Jiang, Journal of Power Sources 80 (1999). 226–234
- [13] Deryn Chu , Rongzhong Jiang, Journal of Power Sources 83 (1999). 128–133
- [14] Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Zetao Xia, Hui Li, HaijiangWang, Jiujun Zhang, Electrochimica Acta 53 (2008) 5315–5321
- [15] Sunhoe Kim, Inkwon Hong, Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2008)
- [16] Mahmoud M. Saleh, Takeoshi Okajima, Masahiko Hayase, Fusao Kitamura, Takeo Ohsaka, Journal of Power Sources 164 (2007) 503–509.
- [17] Mehdi Amirinejad, Soosan Rowshanzamir, Mohammad H. Eikani, Journal of Power Sources 161 (2006) 872–875
- [18] Chun-I Lee 1, Hsin-Sen Chu, Journal of Power Sources 161 (2006) 949–956
- [19] C.Y. Wang, Chem. Rev. 104 (2004) 4727.
- [20] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2334.
- [21] T.E. Springer, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3513.
- [22] T. Okada, J. Electroanal. Chem. 465 (1999) 1.
- [23] T. Okada, J. Electroanal. Chem. 465 (1999) 18.

- [24] M. Eikerling, Y.I. Kharkats, A.A. Kornyshev, Y.M. Volkovich, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2684.
- [25] F. Meier, G. Eigenberger, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1731.
- [26] A.Z. Weber, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1008.
- [27] A.Z. Weber, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A326.
- [28] A.Z. Weber, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A311.
- [29] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner, *J. Power Sources* 129 (2004) 238.
- [30] A.B. Geiger, A. Tsukada, E. Lehmann, *Fuel Cells* 2 (2003) 92.
- [31] D. Kramer, J.B. Zhang, R. Shimo, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2603.
- [32] K. Tüber, D. Póca, C. Hebling, *J. Power Sources* 124 (2003) 403.
- [33] X.G. Yang, F.Y. Zhang, A.L. Lubawy, C.Y. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A408.
- [34] X.G. Yang, N.A. Burke, C.Y. Wang, K. Tajiri, K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A759.
- [35] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 297.
- [36] K.H. Choi, D.-H. Peck, C.S. Kim, D.-R. Shin, T.-H. Lee, *J. Power Sources* 86 (2000) 197.
- [37] G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, *J. Power Sources* 101 (2001) 117. 125
- [38] M. Ciureanu, M. Badita, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 6 (2003) 163.
- [39] T. Abe, H. Shima, K. Watanabe, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A101.
- [40] M. Ise, K.D. Kreuer, J. Marier, *Solid State Ionics* 125 (1999) 213.
- [41] Yinghua Cai, Jun Hu, Haipeng Ma, Baolian Yi, Huamin Zhang, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6361–6366
- [42] S. Shimpalee, S. Greenway, D. Spuckler, Van Zee *J. Predicting, J Power Sources* 2004;135:79–87.
- [43] S. Shimpalee, S. Greenway, J. Van Zee, *J Power Sources* (2006) 160 398–406.
- [44] Rock J. United States Patent 6099984.
- [45] T.A. Nguyen. *J Electrochem Soc* 1996;143:L103–5.
- [46] A. Su, FB. Weng, CY. Hsu, YM. Chen. *Int J Hydrogen Energy* 2006, 31:1031–9.
- [47] A. Su, YC. Chiu, YB. Weng. *Int J Energy Res* 2005;29:409–25.
- [48] WM. Yan, HC. Liu, CY. Soong, F. Chen, CH. Cheng. *J. Power Sources* 2006;161:907–19.
- [49] HC. Liu, WM. Yan, CY. Soong, F. Chen, HS. Chu. *J Power Sources* 2006;158:78–87.

- [50] S. Karvonen, T. Hottinen, J. Saarinen, O. Himanen. *J Power Sources* 2006;161:876–84.
- [51] J. Scholta, G. Escher, W. Zhang, L. Kuppers, L. Jorissen, W. Lehnert. *J Power Sources* 2006;155:66–71.
- [52] S. Um, C.Y. Wang. *J Power Sources* 2004;125:40–51.
- [53] G. Hu, J. Fan, S. Chen, Y. Liu, K. Cen. *J Power Sources* 2004;136:1–9.
- [54] M. Hu, A. Gu, M. Wang, Zhu X, L. Yu.
- [55] G. J. Burg, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electrochem. Chem.* 176 (1984) 274.
- [56] Quintech, Catalog – Research and Development –, 2004, 31 p.
- [57] D. Picot, Thèse de Doctorat, Paris : Ecole des Mines de Paris, 1998, 193 p.
- [58] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) 2334-2342.
- [59] P. Futerko, I.M. Hsing, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1741-1751.
- [60] A. Rowe, X. Li, *Journal of Power Sources*, 102 (2001) 82-96.
- [61] L. Gerbaux, Thèse de Doctorat, Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996, 236 p.
- [62] T.F. Fuller, Ph.D. dissertation, Berkeley : University of California, 1992, 248 p.
- [63] A.V. Anantaraman, C.L. Gardner, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 414 (1996) 115-120.
- [64] C.L. Gardner, A.V. Anantaraman, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 395 (1995) 67-73.
- [65] F.N. Büchi, G.G. Scherer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 404 (1996) 37-43.
- [66] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 1254-1259.
- [67] T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang, R. Datta, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 3242-3250.
- [68] K. Tüber, D. Póczy, C. Hebling, *J. Power Sources* 124 (2003) 403–414.
- [69] A. Hakenjos, H. Muenter, U. Wittstadt, C. Hebling, *J. Power Sources* 131 (2004) 213–216.
- [70] J. Stumper, M. Lohr, S. Hamada, *J. Power Sources* 143 (2005) 150–157.

[71] G.Q. Lu, C.Y. Wang, *J. Power Sources* 134 (2004) 33–40.

[72] Gäel Maranzana, Olivier Lottin, Thibaut Colinart, Sylvain Chupin, Sophie Didierjean, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 748–754

Troisième chapitre

Plaques bipolaires métalliques dans une pile à combustible à membrane

Nomenclature

symbole	description	unité
i	Densité de courant	A/cm ² ou A/m ²
E	potentiel	V
m	pente de Tafel	V/dec
n	nombre d'électrons échangés	
T	température	K
C	capacité	F
r	Résistance spécifique	Ohm.cm ²
R	résistance	Ohm
I	courant	A
RF	Rendement faradique	
t	temps	s
M	Masse molaire	g/mol
c	Fraction en masse	
m	masse	g

Symbole grec	description
α	coefficient de transfert de charge

Indice/ exposant	
tc	transfert de charge
act	activation
i	espèce

Constante	description	Unité
F	nombre de Faraday	96487 A.s.mol ⁻¹
R	constante des gaz parfaits	8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Troisième chapitre: Etude de plaques bipolaires métalliques de pile de type PEM

Cette partie décrit une démarche de réalisation et d'essais de plaques bipolaires métalliques en vue de leur utilisation dans une mono-cellule de pile à combustible de type PEM, en utilisant le banc d'essais disponible au laboratoire. Une synthèse bibliographique sur le sujet, faisant appel à des considérations des aspects matériaux et de systèmes piles à combustible a permis de proposer deux matériaux potentiellement utilisables au laboratoire : l'acier inoxydable revêtu de chrome et un métal revêtu d'un alliage protecteur nickel-tungstène. Après mise au point de la synthèse de l'alliage, ces deux matériaux ont été testés dans des conditions simulant l'environnement corrosif d'une pile de type PEM. Enfin, des plaques bipolaires ont été réalisées et testées pour la production d'énergie.

I - Généralités sur les plaques bipolaires métalliques et leur intérêt

I.1. Présentation du problème

La plupart des piles à combustible à membrane (PEMFC) sont munies de plaques bipolaires en graphite ou en d'autres matériaux carbonés : ces matériaux sont relativement inertes chimiquement et électrochimiquement, et leurs éventuels produits de décomposition sont faiblement nocifs envers l'assemblage membrane-électrode (AME). En revanche, de par une certaine fragilité et une porosité variable, les plaques bipolaires en matériaux carbonés ont une épaisseur généralement supérieure à 4 mm. Enfin, le graphite, bien que bon conducteur, possède une conductivité électrique près de mille fois inférieure à celle du cuivre.

Rappelons que la plaque bipolaire, outre la distribution satisfaisante des gaz et parfois de refroidissement de la pile, soit posséder les propriétés suivantes : (i) conductivité électrique élevée – correspondant à une résistance intrinsèque inférieure à $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, (ii) permettre d'excellents contact électriques avec l'assemblage membrane électrode (AME) ou couche de diffusion, donc avec une résistance de contact inférieure à $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, (iii) rigidité suffisante pour la réalisation d'empilements (stacks), (iv) flexibilité et ductilité suffisantes pour tolérer des contraintes mécaniques, notamment lors de l'assemblage d'un stack, (v) tension de surface très élevée avec l'eau, afin de permettre l'évacuation de l'eau liquide qui serait formée dans certaines conditions –un angle de contact de 90° , voire plus, est souvent recherché.

Le concept de plaques bipolaires métalliques a été envisagé depuis les années 90, notamment par Ballard [1]. Depuis lors, de nombreuses études ont été lancées sur ce thème, dans l'espoir d'améliorer fortement la compacité du stack et sa puissance spécifique – l'épaisseur des plaques bipolaires métalliques peut descendre en dessous de 0.3 mm, tout en réduisant son coût de revient. Alors que l'usinage du graphite est encore « à façon », on peut envisager de produire des plaques métalliques en grande série au moyen de différents procédés mécaniques largement automatisés tel que l'emboutissage.

La plaque bipolaire métallique permet de se rapprocher des objectifs de puissance et de compacité énoncés par le DOE [2, 3] : 2 kW/kg ou 2 kg/litre, tout en permettant une durée de vie de l'AME de 5000 heures avec cyclage de courant. Le développement massif de plaques bipolaires métalliques dans des stacks de cellules à membrane se heurte toutefois à deux difficultés essentielles :

- Les conditions corrosives régnant dans une pile à combustible (eau ultra pure mais saturée en oxygène, potentiel de la cathode relativement positif, existence de peroxydes intermédiaires) peuvent entraîner la corrosion des plaques métalliques : les

ions métalliques formés complexent la structure polyélectrolytique de la membrane, peuvent catalyser la dégradation du polymère [3] et empoisonnent le catalyseur dispersé des électrodes ;

- La plupart des métaux sont recouverts d'une fine couche d'oxyde métallique dont le comportement électrique s'apparente souvent à celui d'un semi-conducteur. En dépit d'une épaisseur inférieure à 10 nm, l'existence de cette couche, certes passivante, provoque une résistance de contact entre la structure métallique de la plaque bipolaire et la couche de diffusion carbonée placée contre la partie active de l'électrode [4].

Le problème de vieillissement de l'AME apparaît clairement dans les deux points évoqués ci-dessus. Afin d'améliorer la résistance à la corrosion, on a souvent recours à un traitement de surface, le plus souvent par dépôt d'une couche mince riche en certains éléments tels que azote, molybdène, tungstène... Néanmoins, la plupart des travaux entrepris et mentionnés dans la littérature sont exclusivement confidentiels de par le très fort enjeu technique et économique que possède le produit « plaque bipolaire ».

La plaque bipolaire métallique pour piles à membrane a été étudiée dans de nombreux pays industrialisés : USA (Ballard, Fuel Cell Energy, Gas Tech., Pacific Northwest. Nat. Lab., Battelle...), Japon, Chine (Dalian Research Center), UK (ICI), Pays-Bas (ECN), Allemagne (Energie F.Z. Jülich par exemple). Jusqu'en 2005, cette voie de recherche à la fois fondamentale et au fort enjeu technologique ne semblait pas avoir été suivie en France. Depuis lors le projet DIAMANT a pu démarrer dans le cadre du programme PAN-H, avec notamment l'utilisation de techniques d'emboutissage pour la fabrication des plaques bipolaires. En janvier 2006, l'annonce du prototype Génépac par le groupe PSA et le CEA a causé un réel retentissement dans la communauté française, prouvant qu'enfin, des travaux d'envergure étaient menés en France dans ce domaine. Malgré l'abondance de la littérature technique et scientifique, il reste encore beaucoup à explorer pour de meilleures performances – pour le produit Plaque bipolaire, joliment qualifié de « lungs of the PEMFC's » par Brett and Brandon [5].

Alternative aux plaques bipolaires métalliques ?

La plaque bipolaire métallique n'est pas pour autant la panacée universelle et un certain nombre de matériaux ont été proposés, hormis les matériaux carbonés et les métaux ou alliages. Depuis plus de dix ans, en effet, on a travaillé à la mise au point d'autres matériaux qui devraient permettre d'atteindre les objectifs de conductivité électrique et de résistance mécanique, et notamment :

- Les matériaux composites : il s'agit le plus de particules de matériaux carbonés dispersées dans une résine, de type phénolique par exemple, dont la conductivité intrinsèque est faible. Les auteurs insistent le plus souvent sur le caractère anisotrope de ces composés et ainsi, Blunk et al [6] ont proposé un composé dont les particules carbonées sont suffisamment longues et bien orientées dans la mince plaque pour permettre la conduction de courant à travers la plaque, principalement à travers la particule ou le réseau de particules. Dans d'autres technologies, le matériau est constitué d'une structure de fibres de carbone et de noir de carbone, de particules de graphite naturel (65%) et de 25% environ de résine thermoformable [7] : les performances des petites plaques de 2.4 m d'épaisseur sont comparables à produits commerciaux de Schunk GmbH, d'une épaisseur sensiblement plus élevée.
- Les verres métalliques, matériaux amorphes, avec des stoechiométries complexes et produits souvent par fusion à l'arc de mélanges de poudres métalliques et brusque trempe. Par exemple Jayaraj et al. [8] ont préparé des verres métalliques à base de Fe

ou de Ni et les ont testés avec succès sous la forme de petites plaques de 1.2 mm d'épaisseur.

Contexte et enjeux économiques

Le coût de production des plaques bipolaires en graphite est généralement élevé en raison de la fragilité du matériau. Le plus souvent, les plaques sont usinées à la main, et, compte tenu d'un « taux de chute » important, elles possèdent un coût final de production élevé, estimé par Davies [9] à 60% du coût final du stack. Le concept de plaques bipolaires métalliques présenté dans ce projet pourrait être espéré faire baisser considérablement la part de ce composant vital dans le coût global de la cellule élémentaire et du stack, surtout si on envisage de grandes séries.

Par ailleurs, de manière indirecte, le coût d'opération de piles à combustible dépend également des rendements énergétiques. La réduction de la résistance ohmique de la plaque bipolaire en elle-même, et peut-être celle du contact entre plaque et matériau carboné du diffuseur devrait augmenter la tension disponible à densité de courant donnée. De plus, le passage à la plaque bipolaire métallique pourrait permettre des conceptions, des dimensionnements plus performants en termes de distribution de gaz et de refroidissement du stack : on peut ainsi espérer une amélioration de la densité de courant limite de la pile tout entière, et donc des puissances électriques disponibles supérieures.

Contexte et enjeux environnementaux

Eléments d'analyse du cycle de vie

L'analyse du cycle de vie de la pile à combustible vise à établir le bilan sur les impacts environnementaux du système global d'applications pile à combustible, en intégrant la production de piles à combustible, leur fonctionnement ainsi que leur devenir et leur gestion après utilisation. Contrairement à l'AME qui contient à la fois des métaux nobles comme le platine finement divisé dans une matrice carbonée et un matériau polymère sulfoné et fluoré, la plaque bipolaire, qu'elle soit en carbone ou bien métallique, ne pose pas de problème de fond en termes de cycle de vie : les matériaux utilisés, bien que pouvant subir un vieillissement et une certaine corrosion, ne sont pas d'une grande toxicité, à quelques exceptions près.

Réduction des émissions

Le gain énergétique, défini comme le rapport de l'énergie électrique produite par le stack à la variation d'enthalpie globale, n'est probablement que peu amélioré par le remplacement de plaques carbonées par des composants métalliques. En revanche, on évoque souvent dans la littérature l'amélioration de la longévité des piles à combustible, notamment par l'amélioration des plaques bipolaires. Le concept de plaques bipolaires métalliques performantes devrait ainsi se traduire par :

- La réduction du vieillissement, et donc la préservation du cœur de pile – c'est à dire de la membrane et des électrodes - qui doit fonctionner sans baisse significative de rendement pendant des périodes de plus en plus longues, donc avec des niveaux de chaleur dégagée par le cœur de pile acceptables ;
- L'augmentation de la durée de vie du produit « pile à combustible », ce qui aurait pour effet de réduire l'amortissement du stack et les émissions engendrées occasionnées par leur fabrication leur destruction/rejet, par kWh d'électricité produit.

I.2. Problèmes soulevés par les plaques métalliques et critères pour la sélection du matériau

Le métal est soumis à un environnement corrosif à l'intérieur des piles à combustible : le milieu est légèrement acide, à cause de la présence d'une membrane échangeuse de cations, également à cause de la présence de protons produits à l'anode et qui passent à travers la membrane. Une autre cause de corrosion est constituée par les anions fluorure ou sulfate relargués par la membrane dans des opérations de longue durée, par vieillissement du matériau polymère. L'anode, avec un potentiel proche de 0.1 V/ENH (Electrode normale à hydrogène), comme le rappellent Wang et al. [10], et le liquide/gel environnant sont saturés en hydrogène. Pour la cathode, le potentiel est voisin de 0.8 V/ENH, avec la présence d'oxygène dissous, ce qui constitue des conditions corrosives et pourrait permettre la formation d'une couche d'oxyde sur la plaque métallique. L'existence de ce film a deux conséquences :

1. Les oxydes métalliques du film d'une épaisseur aussi faible que quelques nanomètres seulement, sont nettement moins conducteurs que la phase métallique. La résistance de contact électrique, à l'interface entre l'AME et la plaque bipolaire, peut être largement augmentée, ce qui entraîne des chutes ohmiques nettement plus élevées et des puissances offertes par la pile nettement plus basses. Au contraire, la surface lisse et lipophile du graphite permet de très faibles résistances de contact avec le feutre de carbone utilisé comme couche de diffusion (backing), quand une pression minimum est appliquée à l'empilement.
2. Les couches d'oxydes peuvent assurer une protection du métal ou non, selon la nature du métal considéré. Dans le cas d'alliages, certains ions métalliques peuvent se dissoudre partiellement dans la couche d'oxydes alors que d'autres forment des oxydes stables. Ces phénomènes résultent en un changement local de la composition de l'alliage près de la surface de la plaque. D'autre part, dans le cas où des ions métalliques sont générés, ces espèces peuvent diffuser vers la membrane et s'adsorber sur le polymère échangeur de cations. Cette adsorption se traduit par une perte des capacités de gonflement et de prise en eau de la membrane ainsi que de transport de protons. Un tel effet est probablement important pour expliquer le vieillissement de piles à combustible. Rappelons également que ces ions métalliques peuvent empoisonner les catalyseurs des électrodes.

Ces deux points conduisent à des critères pour la sélection de métaux ou d'alliages pour la fabrication de plaques bipolaires métalliques [4, 11] :

1. La densité de courant mesurée à une tension de cellule de référence de 0.7 Volt par exemple ne doit pas diminuer de 10% en 5000 heures.
2. La résistance de contact ne doit pas excéder $50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, même après cette période de 5000 heures. Plus récemment, cette limite a été fixée à $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, comme le rappellent Tawfik et al. [12] dans leur revue sur les plaques bipolaires métalliques.
3. Le relargage d'ions contaminant doit être faible, c'est-à-dire inférieur à $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ pendant cette période [4]. Ceci correspond à une diminution maximale de 5% des capacités d'échange de la membrane par adsorption des cations de métaux lourds ou de transition.

Ces critères sont très sévères, principalement de par la période mentionnée, puisque on considèrerait il y a encore quelques années que l'espérance d'une pile de type PEM n'était que de 2000 heures environ. De plus, la décroissance de courant mentionnée dans le premier point

peut être due à l'accroissement de la résistance de contact, mais aussi à la dégradation du matériau de la membrane ou du catalyseur.

I.3. Techniques expérimentales d'études et caractéristiques

Plusieurs méthodes expérimentales peuvent être envisagées pour l'évaluation de la qualité des matériaux testés : mesure de la résistance de contact, mesure de corrosion dans des solutions électrolytiques par tracé de courbes (i-E), spectroscopie d'impédance, analyse et observation de AME après tests de longue durée, et spectroscopie in-situ des surfaces de matériaux.

I.3.1. Résistance de contact électrique

Cette résistance, due à l'existence d'oxyde métallique sur la surface – et peut être aussi d'un film d'air, entre AME (ou backing) et plaques, à certains endroits de la pile, est exprimé en $\Omega \text{ cm}^2$, de manière à être indépendante de la surface géométrique de la plaque. La surface de la pièce métallique est habituellement préparée par polissage et nettoyage soigneux. Une pression suffisante doit être appliquée entre le feutre de carbone du backing et la plaque métallique. Les essais peuvent être conduits dans des conditions réelles de fonctionnement de la pile, ou non, c'est-à-dire avec des échantillons métalliques et sans introduction de gaz réactifs. La validité des essais peuvent dépendre des conditions de mesure.

1. Makkus et al. [4] ont mesuré la résistance en utilisant un fil d'or inséré entre la membrane et l'électrode. La différence de potentiel ΔV entre le fil d'or et la plaque d'acier a été mesurée en fonctionnement de la pile débitant un courant I . La résistance de courant de contact était déduite à partir du rapport $(\Delta V/I)$ après soustraction de la résistance du backing.
2. Plus récemment, le groupe néerlandais a mis au point une sonde particulière d'un diamètre de contact de 2 mm [13] : cette sonde est appliquée sur la plaque métallique et la différence de potentiel – selon le potentiel appliqué à la plaque - est mesurée par l'intermédiaire d'un barreau de graphite et un fil d'argent.
3. La troisième technique fait appel à un sandwich constitué d'une plaque métallique (le matériau à tester) enserré entre deux feuilles de papier carboné (Toray Paper) et deux plaques de cuivre assurant la rigidité de l'ensemble [10, 14]. Les plaques de cuivre sont parfois revêtues d'or afin d'éviter d'éventuels phénomènes d'oxydation de la surface de cuivre qui pourraient être la source de résistances électriques supplémentaires. Les mesures doivent être corrigées des résistances interfaciales entre les feuilles de papier carboné et les plaques de cuivre, et le système doit être étalonné avant les mesures.

De manière générale, la résistance de contact électrique est une fonction décroissante de la température, surtout en deçà de 10 bars, et on applique le plus souvent une pression comprise entre 10 et 22 bars. La pression ne peut dépasser un certain seuil pour éviter la compression irréversible des feuillets de papier de carbone, et les variations mesurées lors par balayage croissant de la pression peuvent être différentes de celles relevées avec des pressions décroissantes. De plus, la résistance de contact peut dépendre du potentiel de la plaque métallique, mais aussi du temps, notamment dans le cas de la formation transitoire du film d'oxyde, selon les conditions de température et de composition du gaz.

I.3.2. Caractérisations électrochimiques en solution

Des tests électrochimiques ex-situ peuvent être faits pour tester un grand nombre de matériaux dans un environnement simulé de piles à combustible : les plaques métalliques sont

immergées dans la solution électrolytique considérée et la cellule est un classique montage à trois électrodes, avec une référence et une contre-électrode « inerte ». La solution électrolytique est généralement acide :

- 0.001 M d'acide chlorhydrique avec sulfate de sodium à 0.01 M [15],
- 10^{-4} M acide sulfurique avec 0.5 M de sulfate de sodium [13],
- 1 M en acide sulfurique avec 2 ppm d'ions fluorure [10],
- 0.01 M en acide sulfurique, en présence d'anions fluorure et sulfate et à un pH de 3.0 [16],
- ou encore d'autres solutions sulfuriques (Hoovers, 2002 in [14])

La nature acide des solutions correspond à la production de protons à l'anode et devant être consommés à la cathode, ainsi qu'à la nature acide de la membrane. De plus, la dégradation de la membrane est simulée par l'addition d'ions sulfate ou fluorure à des teneurs de quelques ppm. Bien que très acide, le milieu proposé par Wang et al. [10] a été souvent utilisé dans les tests.

Les tests électrochimiques consistent en des balayages en potentiel à différentes vitesses, de la spectroscopie d'impédance [15], [17, 18] ou encore de la chronopotentiométrie – où la densité de courant est fixée et le potentiel est suivi au cours du temps.

Les gaz dissous ont une certaine importance dans les essais de corrosion, comme l'ont observé Wang et Northwood [19] : en présence d'oxygène dissous, la corrosion est retardée de 60 mV environ par rapport à un milieu saturé en hydrogène, comme l'ont montré la mesure du potentiel de repos (OCP) et des courbes voltammétriques. De même les densités de courant de corrosion, déduites de variations (i-E) sont environ 4 fois supérieures en présence d'hydrogène que l'oxygène. L'observation de la morphologie de l'acier inox 316L utilisé fait apparaître la corrosion se produisant aux joints de grain (intergranular corrosion) ou à l'intérieur du grain (pitting corrosion), sans grande influence, toutefois, de la nature du gaz dissous.

I.3.3. Tests en opérations de longue durée

Cette technique est des plus simples : il s'agit de suivre la tension de cellule au cours du temps et d'arrêter les essais lorsque la tension de cellule devient trop basse. La cellule est alors démontée et on procède à l'analyse de l'AME. L'analyse chimique est faite après dissolution dans l'acide nitrique et absorption atomique. Des observations microscopiques de l'AME (SEM, TEM, XRD et Auger) sont aussi envisageables.

I.4. Comportement d'aciers inoxydables

I.4.1. Données générales sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables (inox) sont des alliages à base de fer avec des quantités relativement importantes de chrome et de nickel. Ils contiennent d'autres métaux, en quantité plus faibles, tels que molybdène, manganèse, voire le cuivre ainsi que d'autres éléments comme le niobium, le silicium, l'azote. La composition des inox les plus courants est reportée dans le tableau ci-dessous.

Elements	304	310	316	317	349	904 L
Cr	18	25	18	18	23	21
Ni	10	20	10	12.5	14	25
Mn	1.0	?	1.8	1.75	1.5	1.5
Mo	-	?	2.8	3.2	-	4.5
Cu	-	-	0.5	-	-	1.4
Si	0.5	-	0.5	0.5	-	0.5
N	-	0.5	0.04	0.06	0.13	0.04

Tableau 1 : Compositions moyennes en poids (%) d'aciers inoxydables usuels. La teneur en fer, non indiquée ici, est le complément à celles des autres éléments.

Les aciers inox les plus couramment utilisés sont les nuances 304 et 316, de type L ou non.

NB. Rappelons que les aciers de type L ont une teneur en carbone nettement plus faible : le carbone présent dans les aciers est souvent davantage sujet à l'oxydation que les éléments métalliques – donc à la corrosion – que les autres éléments et ainsi, la corrosion est souvent initiée au niveau des petits grains de carbone dispersés dans les aciers.

Les aciers 304 et 316 ont une résistance à la corrosion relativement faible par rapport à d'autres nuances. L'indice PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) est défini comme :

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \% \text{Mo} + k\% \text{N}$$

Où la constante k dépend de la source bibliographique : k= 16 selon Kim et al. [13] ou bien 30 selon Hornung et Kappelt [20]. L'indice PREN, qui met ainsi en avant l'importance d'éléments comme l'azote ou le molybdène varie entre 20 et 50.

I.4.2. Oxydes métalliques et propriétés électrochimiques

Aspects généraux des films d'oxyde

Les surfaces de titane possèdent un comportement différent de surface d'inox. Le titane résiste à la corrosion grâce à la formation d'un mince film d'oxyde étroitement fixé au substrat, ce qui protège le cœur du métal. Cette propriété a conduit certains chercheurs [21] à utiliser le titane. Cependant, contrairement à l'inox, la résistivité électrique de l'oxyde titane augmente avec le temps [9] ce qui compromet fortement l'utilisation du titane sans revêtement protecteur.

La surface d'alliages à base de fer est le plus souvent recouverte d'un film passivant qui est principalement constitué d'oxyde de chrome trivalent, Cr₂O₃ [13, 20], en accord avec les diagrammes de Pourbaix. La forte teneur en oxygène dans le film est la cause de sa médiocre conductivité électrique. Selon Davies et al. [9] l'utilisation de spectroscopie d'électrons Auger montre que le film d'oxyde est plus important pour les aciers qui contiennent moins de nickel et de chrome. L'examen du Tableau 1 laisse supposer que les inox 304 et 316 présentent des films d'oxydes relativement épais en comparaison avec d'autres aciers.

Structure du film d'oxyde et résistance de contact en fonction du potentiel

La résistance de contact –ou résistance interfaciale - (Contact Electric Resistance, CER) entre la plaque d'inox et le papier carboné est due au film passivant. On considère souvent (Castro et Volche, 1993, Jacobs in [13]) que la CER n'est pas une simple résistance ohmique du film qui es connu pour être un semi-conducteur. En fait, selon [13] les valeurs de la CER

correspondraient à des valeurs irréalistes de la résistance de films semiconducteurs possédant une forte densité de défauts et ils concluent que la CER mesurée traduit davantage la nature du contact résultant de la formation du film passif que des propriétés électrique inhérentes du film passif.

Le chrome peut former de hydroxyde de chrome, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à une potentiel de -1.2 V/ECS (Electrode à calomel saturé, +0.24 V/ENH) et l'oxyde Cr_2O_3 est formé à des potentiels sensiblement plus élevés, mais ce point semble sujet à controverse. La variation de la CER relative au film passif a été mesurée en fonction du potentiel pour des aciers inox 304 et 316 dans un milieu sulfate à pH 4.8. Quand le potentiel devient moins négatif, le film croît et sa résistance augmente doucement jusqu'à une transition observée vers -0.5 V/ECS : la dissolution soudaine du fer dans le film modifie sa composition et le film devient plus riche en chrome à des potentiels proches de 0 V/ECS. Dans un large domaine de potentiel, c'est-à-dire entre -0.3 et +1.4 V/ ECS, la résistance de contact est constante et élevée – de l'ordre de $200 \Omega \text{ cm}^2$) jusqu'à ce que se produise une forte décroissance (plummet) liée à la transpassivation : la résistance est alors voisine de $0.1 \Omega \text{ cm}^2$. La mesure du courant est en parfaite cohérence avec celles de la résistance de contact ; le potentiel de corrosion est de l'ordre de 0.3 V/ECS et la très forte augmentation de la densité de courant, due à la transpassivation, est observée à 1.4 V/ECS pour les deux aciers dans le milieu à pH 4.8.

Effet du pH de la solution

Dans des milieux plus acides, les potentiels sont décalés négativement. Dans un milieu 1 M en acide sulfurique, en présence d'ions fluorure, les courbes i-E présentent une forte augmentation de densité de courant au-delà du potentiel de courant, puis un maximum bien défini entre 0.001 et 0.1 mA cm^{-2} – ce maximum est appelé densité de courant critique par Wang et al [10] – vers -0.2 V/ECS, puis un plateau correspondant à la présence du film. Le courant de passivation, c'est-à-dire le courant à appliquer pour maintenir la passivation de l'alliage est de l'ordre 0.01 mA cm^2 . Li et al. [15] ont reporté l'existence de deux pics de courant à -0.29 et -0.11 V/ECS sur une surface d'acier 316 immergée dans une solution 0.01M d'acide chlorhydrique : le pic le moins cathodique a été attribué à l'oxydation des atomes d'hydrogène produits par la réaction de corrosion –qui compromet la passivité – et aussi à la repassivation de la surface de l'alliage. La transpassivation de l'acier 316 en milieu acide chlorhydrique 0.01 M a été observée vers 0.9 V/ECS par Wang et al. [10], et 150 mV en dessous par Li et al.[15].

Effets de la composition de l'alliage

Wang et al. ont observé que le courant critique, tout comme les densités de courant de corrosion mesurées à l'anode et à la cathode d'une pile à combustible à membrane – à -0.1 V et 0.6 V/ECS, respectivement – étaient d'autant plus faibles que le taux de chrome était réduit : des vitesses de dissolution plus élevées peuvent être attendues avec les aciers courants 304 et 316. Toutefois, puisque le film passivant est attribué à la formation d'oxyde de chrome, on peut s'attendre à des valeurs de CER plus élevées.

Il faut admettre que la corrélation n'est pas applicable à toutes les nuances d'aciers inox et, sur la base d'un grand nombre alliages, Kim et al. ont démontré que le potentiel de transpassivation et la brusque décroissance de la CER étaient des fonctions décroissantes de l'indice de PREN, ce qui prouve l'effet important d'éléments comme le molybdène et de l'azote sur les caractéristiques du film passivant. Des valeurs de CER plus faibles ont pu être mesurées avec des aciers 904L [9] et 349 [10] par exemple.

I.4.3. Résultats obtenus avec des piles en fonctionnement

Les courbes courant-potentiel (i-E) renseignent sur la capacité du matériau. Tout d'abord, Davies et al [9] ont montré que la courbe (i-E) enregistrée avec de l'acier 316 après 24 heures d'immersion dans le milieu, était sensiblement en dessous des courbes établies avec les échantillons d'aciers 310 et 904L, traduisant une plus grande résistance de contact pour l'alliage plongé depuis longtemps. De manière générale, l'effet du temps peut être étudié par :

- Suivi du potentiel pendant des essais de longue durée, comme l'ont fait Hogdson et al. [22] pendant plus de 500 heures avec des piles à combustibles munies de plaques bipolaires en titane revêtu, ou avec différentes plaques métalliques, comme l'ont fait Cho et al. [18] ainsi que Wind et al. [23];
- Enregistrement de courbes intensité-potentiel établies en régime permanent.

La performance des alliages mentionnés ci-dessus obéissent à l'ordre suivant :

$$316 < 310 < 904L$$

pour des tests menés pendant 2500 heures à 0.7 A cm^{-2} ([9] et la résistance de contact avec l'acier 316 s'est montrée présenter une augmentation importante pendant ces essais. Typiquement, dans la plupart des cas, l'utilisation d'acier inox 316 a pour effet une puissance électrique plus faible et la tension de cellule à une densité de courant donnée décroît après quelques centaines d'heures, selon la procédure de vieillissement : essais à courant constant [18, 23] ou bien des cycles de potentiel depuis la tension de cellule à vide [4, 11]. La stoechiométrie des gaz réactifs et leur humidité peuvent affecter la période au bout laquelle il est nécessaire d'arrêter les essais en raison d'une tension trop faible.

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 2, la quantité de métal dissous dans l'AME dépend de la nature du contact : de plus grandes quantités de métal sont dissoutes avec le contact direct de la plaque anodique avec la membrane polymère [11]. De plus, des grandes quantités plus importantes de cations métalliques sont récupérées de la plaque anodique que de la plaque cathodique, en dépit de la différence de potentiel entre ces deux plaques. Avec l'utilisation de plaques en acier inox non traités, les espèces contaminantes dans l'AME sont essentiellement du fer, puis du nickel et du chrome, dans des rapports 10, 3 et 1,3 respectivement [11], alors que le nickel est décrit par Davies et al. [9] comme étant le contaminant principal dans l'AME après fonctionnement de la pile équipée de plaques en acier inox 316 pendant 100 heures.

Pour conclure, les aciers inox non protégés sont recouverts d'un film passivant et faiblement conducteur. En raison de leur teneurs relativement faibles en chrome et en nickel, les aciers 304 et 316 possèdent une efficacité modérée : ils présentent tous deux une forte résistance de contact et sont sujets à la corrosion au contact de l'AME, même si la nature du métal dissous et récupéré dans l'AME soit sujet à controverse. De meilleurs résultats semblent être obtenus avec des alliages plus sophistiqués tels que l'acier 904L ou 349TM, comme l'ont montré des mesures de CER et des études d'électrochimie dans des conditions d'environnement simulé. Toutefois, peu d'études décrivant des tests de très longue durée ont été publiées jusqu'à présent et il semble que le traitement de surface soit foncièrement recommandé.

I.5. Traitement de surface des plaques métalliques et efficacité de ces traitements

En dépit de son importance quant à l'efficacité de la plaque bipolaire en termes de résistance à la corrosion, l'ensemble de ces techniques est souvent décrit de manière assez vague dans les articles publiés, probablement en raison de l'importance stratégique de cette opération.

I.5.1. Traitement anodique

Cette technique, qui consiste en fait en un pré-traitement, est largement utilisée dans l'industrie pour la production de pièces et produits de grande consommation. Elle a été utilisée par l'équipe de Makkus, comme par des chercheurs chinois (cf. [14]). Le protocole en lui-même est décrit de manière vague, voire sybilline : Makkus et al parlent de pré-traitements standards ou alternatifs, alors que Lee mentionne le pré-traitement dans lequel la plaque en acier est l'anode de la cellule dont la cathode est une plaque de cuivre, mais aucune indication sur la nature de la solution électrolytique, sur le temps et sur la densité de courant appliqué n'est donnée.

I.5.2. Déposition galvanique

La technique la plus couramment utilisée est le dépôt d'or sur la plaque bipolaire. Afin d'assurer l'adhérence du dépôt d'or sur l'acier, de réseau cristallin totalement différent, il est nécessaire de pré-déposer une fine couche de nickel, puis une de cuivre. Une couche de 3µm est généralement considérée permettre la résistance à la corrosion et la plaque obtenue possède les même performances que des plaques en graphite quant à la tenue de la pile à combustible et à la tension disponible. La première cellule utilisée au Laboratoire en 2000 avait été réalisée par nos collègues de Bosch GmbH avec des plaques en inox 316 revêtue d'or (10µm), et aucun effet particulier d'empoisonnement de l'AME n'avait été observé à l'époque.

D'autres dépôts galvaniques peuvent être envisagés, tels ceux de chrome ou d'alliages de métaux de transition pour la protection de pièces métalliques. Dans la littérature relative aux piles à combustible, la nature des substances déposées est relativement peu explicite : « FC5 » déposé sur du titane comme le mentionnent des chercheurs anglais de ICI et AEA, ou bien « coatings A, B, C, D and E on SS 316 » par Makkus et al. [11, 24]. Les résultats semblent toutefois attrayants et les durées de vie des AME dépassent les 5000 heures.

I.5.3. Déposition en phase vapeur (CVD et PVD)

Il s'agit de manière générale de revêtir les surfaces d'acier, de titane ou bien d'aluminium, de composés durs et très résistants à la corrosion, comme des nitrures. Cho et al. ont montré l'efficacité de revêtement de nitrure de titane sur des plaques d'acier inox 316 préparé par déposition au moyen de décharges ioniques. Le dépôt, épais de 1 µm environ, permet l'utilisation des plaques dans une pile à combustible avec des performances et une stabilité dans le temps comparables à celles observées avec des plaques en graphite. Le nitrure de titane a été déposé par plusieurs groupes (Li et al. [17], Cho et al. [18]) par procédé chimique en phase vapeur (CVD), mais également par dépôt physique en phase vapeur suivi d'une anodisation [25]. D'autres composés peuvent être déposés à partir d'une phase vapeur : des carbures sous formes diamant ou non, citons par exemple un mélange d'oxydes de plomb divalent et tétravalent [26] ou bien un mélange SnO₂ :F étudié récemment par Wang et Turner [27].

I.5.4. Autres techniques

Il est également possible de protéger des pièces d'acier inox par revêtement (cladding) de pièces par des laminés de matériaux très résistants à la corrosion, comme le niobium dont le comportement électrochimique est voisin du platine, ainsi que Hong et Scott Weil [28] l'ont

récemment proposé. Cette technique peut être applicable aux plaques de piles à membrane ou à oxydes solides.

I.5.5. Conclusion : quel(s) traitement(s) choisir ?

La présence d'éléments particuliers sur la surface de l'alliages de fer, comme Cr, Mo, Nb, N est d'une grande efficacité quant à la résistance de cet alliage à la corrosion, tout en limitant les conséquences de l'existence d'un film d'oxydes passivant. Parmi les techniques décrites plus haut, certaines telles que CVD et PVD ou des procédés « secs » ne peuvent pas être mises en oeuvre au laboratoire et nous avons opté pour une technique galvanique.

Le dépôt de chrome et de cadmium ont été envisagés depuis des décennies dans un objectif de protection. Toutefois, le chrome n'est protecteur que des épaisseurs de dépôts supérieures à 50 μm ce qui peut soulever des problèmes supplémentaires importants : (i) coût du métal à déposer, (ii) risque de pollution liés à la déposition –le chrome hexavalent mis en jeu dans le chromage galvanique est des plus toxiques -, (iii) changements appréciables de la géométrie millimétrique des gravures induits par l'existence du dépôt épais.

Les dépôts à réaliser doivent être minces, ne peut engendrer de pollution par traitement galvanique et être d'une grande résistance à l'oxydation comme à la réduction. Des alternatives à la déposition de chrome ou de cadmium ont mises au point depuis des années, en dehors du contexte piles à combustible, comme le rappellent Brooman [29] et Abdel-Hamid [30].

- Alliages de chrome, avec la présence de nickel ou d'azote [31],
- Alliages de cobalt, avec du tungstène par exemple [30]
- Alliages de nickel, avec du bore, du phosphore, du cobalt, du molybdène, du tungstène, produits par ion sputtering ou procédé galvanique [32, 33].

Recherchant un compromis entre efficacité et disponibilité de la technique de revêtement au laboratoire, nous avons envisagé deux procédés de déposition galvanique : le dépôt de chrome, et celui d'alliages nickel-tungstène. La mise en œuvre de ces techniques et les résultats obtenus sont décrits dans ce qui suit.

II- Etude électrochimique du chromage et des aciers chromés

Comme nous l'avons signalé précédemment, nous avons utilisé quatre nuances d'aciers austénitiques, 304 et 316, de type L ou non : pour le grade « L », la teneur en carbone est de 0.03% alors qu'elle est de 0.08% dans l'autre cas. Nous avons également utilisé de l'inconel 600, contenant 75% de nickel, 8% de fer et 15.5% de chrome. Les propriétés physiques de ces matériaux peuvent être trouvées dans divers ouvrages [34, 35] ou site internet [36]. La conductivité thermique de ces matériaux est voisine de $15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, alors que la conductivité électrique est de $1,45 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ pour les aciers 304 et $1,33 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ pour les aciers 316.

Dans un premier temps, nous décrirons la technique mise au point pour le traitement de surface des pièces d'acier ou d'inconel. Puis nous aborderons les méthodes électrochimiques pour caractériser la résistance à la corrosion des différents matériaux utilisés, revêtus ou non.

II.1. Traitement de surface

Il s'agit de déposer une couche de chrome d'épaisseur suffisante dans le but de renforcer les capacités du matériau à résister à la corrosion. L'épaisseur approximative sera fixée d'avance

en calculant le temps de dépôt nécessaire en tenant compte de la densité du courant, par l'intermédiaire de la loi de Faraday. Une fois le dépôt réalisé, les échantillons sont soumis à une série d'analyses : une observation de la morphologie du chrome déposé par microscope électronique de balayage, une détermination de la composition de la surface et des tests de corrosion.

a) Préparation des électrodes

Les électrodes utilisées consistaient en des cylindres d'acier ou d'alliage de 12 cm de long et de 12 mm de diamètre. Un trou borgne de 4 mm est prévu à une des extrémités pour la connexion d'un câble électrique muni d'une fiche banane. L'autre extrémité est polie avec du papier émeri de granulométrie décroissante jusqu'à 800 Mesh. Une bande de ruban adhésif est appliqué à cette extrémité, ne laissant qu'une fraction de millimètre de l'électrode non recouverte depuis la section du cylindre. Du vernis isolant est appliqué sur les parties cylindriques non recouvertes, de part et d'autre du ruban. Après séchage de l'isolant et retrait du ruban adhésif, la partie active de l'électrode est réalisée : une surface cylindrique de 10 ou 20 mm de haut environ, soit une surface géométrique respectivement de 3.75 ou de 7.5 cm² environ. Par ailleurs, le chromage a également été réalisé sur des électrodes à disque de tournant en acier 304 et 316 : le diamètre était de 3 mm, ce qui correspondait à une surface active de 7.1 mm² environ.

b) Chromage

Le chromage électrolytique est une technique éprouvée pour la protection et également la décoration de pièces métalliques. La technique électrochimique est décrite dans plusieurs ouvrages ou articles [37-39], et les conditions généralement retenues sont les suivantes :

Le bain est constitué d'oxyde chromique (CrO₃) à une concentration comprise entre 250 et 400 g/l, et de l'acide sulfurique à une concentration comprise entre 2,5 et 5 g/l. Pour nos essais, les deux concentrations ont été fixées à 250 et 2,5 g/l, respectivement. La densité de courant recommandée par les auteurs varie entre 0,1 et 0,5 A cm⁻², pour une température du bain comprise entre 45 et 60°C.

Avant le dépôt de chrome on procède à prétraitement pour le dégraissage et la dépassivation de la pièce à chromer : on a eu recours à un traitement énergétique par décapage anodique à une densité de courant de 0.2 A/cm² pendant 1 min dans une solution d'acide sulfurique à 33 % en volume, à température ambiante. La cathode était en titane platiné. Le dépôt de chrome a été ensuite réalisé à une température fixée à 50 ou 55°C, suite à des essais préliminaires. La plupart des dépôts ont été faits à une densité de courant de 0.25 A cm⁻². Ces conditions permettent d'avoir un dépôt lisse, régulier et le rendement faradique, dans ces conditions de bains et de densité de courant, a été estimé à 20% à partir des abaques de Salauze [39]. Compte tenu des valeurs de masse molaire du chrome (52 g/mol) et de la masse volumique du métal compact (7200 kg/m³), la déposition a été réalisée à 0.25 A cm⁻² pendant 52 minutes pour obtenir un dépôt de 25 µm d'épaisseur. Cette épaisseur constitue une limite inférieure de l'épaisseur d'un dépôt protecteur. Puisque la technique pourrait être appliquée à la protection de plaques bipolaires, de gravures de l'ordre du millimètre, il est préférable de limiter l'épaisseur en deçà de 50 µm afin d'éviter un changement trop important de la géométrie des motifs gravés.

c) Analyses de surface

Comme on l'a déjà signalé précédemment, deux analyses pour la caractérisation de dépôt de chrome ont été mises en œuvre avec le microscope électronique à balayage (MEB) : l'observation classique pour se rendre compte de la morphologie du chrome déposé et

l'utilisation de la microsonde à diffraction X couplée au MEB pour la détermination semi-quantitative de la composition chimique de la surface du dépôt.

Morphologie du chrome déposé

Les Figures 1 à 3 montrent l'aspect du dépôt de chrome, d'une épaisseur de l'ordre de 25 μm , en fonction de la densité de courant et du substrat. De manière générale, la compacité du dépôt est schématiquement la même pour les trois substrats utilisés. A faible densité de courant – 0,1 A cm^{-2} , le dépôt est constitué de grains réguliers de chrome dont la taille est de l'ordre du micromètre. La taille de grains n'est pas trop changée quand la densité de courant devient plus importante (photos non montrées ici). Les Figures 1 et 2 donnent une vue plus globale du dépôt de chrome. On peut remarquer que les dépôts ne sont pas parfaitement uniformes de par l'existence de cavités (Figure 1) ou de sur-épaisseurs locales (Figure 2). Ceci peut être dû à la présence des impuretés ou à l'état de surface des métaux avant le dépôt malgré les traitements préliminaires mécanique et chimique des surfaces.

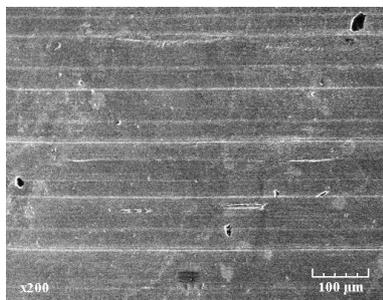


Figure 1 : Inox 316

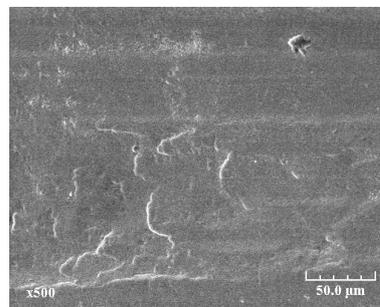


Figure 2 : Inox304

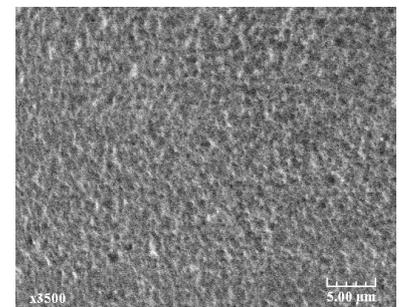


Figure 3 : Inconel

Les spectres de diffraction données en Figures 4, 5 et 6, correspondant aux dépôts montrés en Figures 1, 2 et 3, respectivement. Ces spectres montrent bien la prédominance du chrome sur la surface des métaux, mais les photos montrent que la distribution du chrome n'est pas la même pour les trois photos. Dans les trois cas, on remarque encore la présence de pics correspondant à la présence de fer et de nickel : en dépit de son épaisseur appréciable et de son aspect compact (Figure 3), le dépôt de chrome ne serait peut être pas totalement couvrant.

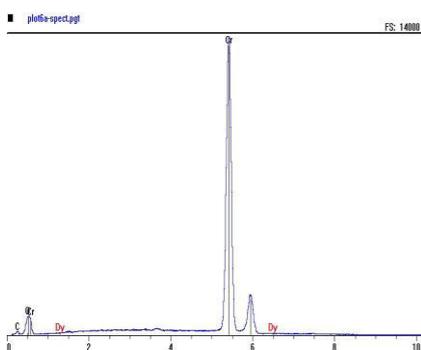


Figure 4 : Inox316

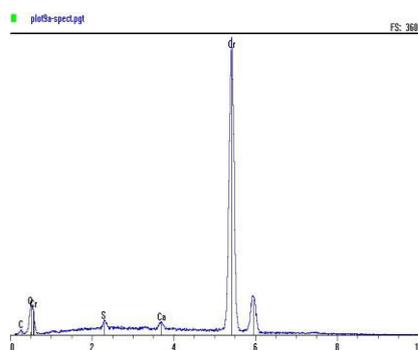


Figure 5 : Inox304

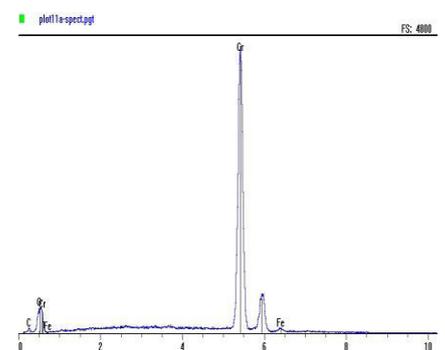


Figure 6 : Inconel

II.2 Techniques électrochimiques utilisées

Il convient généralement d'activer la surface de l'électrode, de manière à ce que la réponse de l'électrode soit reproductible. Pour cela, il s'est avéré que le cyclage du potentiel d'électrode entre -1 V et 0.6 V/ESM (Electrode au sulfate mercurieux, +0.658 V/ENH) à 100 mV s⁻¹ permettant une bonne activation au-delà d'une dizaine de cycles. Précisons que tous les essais présentés ici ont été réalisés avec les électrodes de travail décrite plus haut, une grille de titane platiné déployé de 60 cm² de forme cylindrique et placé autour de la pièce d'acier inox ou d'inconel. La solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique. Le potentiostat utilisé était un Voltalab (Radiometer) relié à un PC pour la commande et l'acquisition des données.

Des voltammétries linéaires à faible vitesse de balayage (de l'ordre de 2 mV/s) indiquent, en accord avec les courbes tracées à grande vitesse, que la densité de courant est très faible (inférieure à 100 μA cm⁻²) entre -900 et +400 mV/ESM. Toutefois, l'estimation du potentiel de corrosion (pour lequel le courant s'annule) par observation de l'intersection du voltammogramme avec l'axe $i=0$ est peu reproductible. De même, la méthode « potentiel de corrosion » disponible par le logiciel du potentiostat ne conduit pas à des résultats probants et aucune relation entre valeur de ce potentiel, nature du matériau d'électrode et test électrochimique antérieur n'a pu être établie. La très large « fenêtre de potentiel » des différents matériaux en est vraisemblablement la cause. Pour cette même raison, la mesure de la résistance de polarisation à courant nul, selon une méthode disponible dans le logiciel de l'appareillage, n'a pu être réellement possible.

Nous avons finalement opté pour deux types de mesure pour aborder l'étude du comportement anodique des différents matériaux :

- Mesure de la densité de courant avec un balayage de potentiel à 0.25 V/s entre 450 et 700 mV/ESM environ ;
- Spectroscopie d'impédance à potentiel fixe entre 450 et 600 mV/ESM et enregistrement de la densité de courant moyenne : outre le spectre d'impédance – enregistré entre 100 kHz et 1 Hz environ avec une amplitude de 10 mV-, on dispose ainsi de valeurs « stationnaires » de la densité de courant en fonction du potentiel que l'on peut comparer au voltammogramme décrit précédemment. Dans les deux cas, on a corrigé le terme de chute ohmique dans la valeur du potentiel, en approximant la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par la résistance de la cellule, déterminée par spectroscopie d'impédance et de l'ordre de 0.30 Ohm.

II.3 Courbes voltammétriques anodiques

a. Influence de la nature du matériau d'électrode

La Figure 7 donne les croissances comparées de la densité de courant en fonction du potentiel pour les différents matériaux d'électrode obtenues par balayage continu du potentiel, dans le milieu de référence (acide sulfurique 1M, 2 ppm F⁻). Pour des potentiels inférieurs à 0.5 V/ESM, la densité de courant est généralement faible et peu dépendante du potentiel. Au-delà de cette valeur, la densité de courant augmente très rapidement avec le potentiel, en accord avec des travaux précédents [19], [40]. La densité de courant à faible polarisation, c'est-à-dire en deçà de 0.5 V/ESM, varie entre 10 μA cm⁻² pour l'acier inox 316L – en excellent accord avec Wang et al. [40], à 80 μA cm⁻² pour l'acier 304, revêtu de chrome ou non. Le chromage ne semble intéressant quant à la réduction de ce courant que pour l'acier 316. L'inconel quant à lui présente une vague d'oxydation à des potentiels moins positifs, mais le palier de densité de courant est de l'ordre de 20 μA cm⁻². Les aciers inox 304 L et 316 ont un comportement

relativement voisin, alors que les meilleures résistances à la corrosion sont offertes par l'acier 316L et l'acier 316 revêtu de chrome.

A potentiel plus positif, la représentation semi-logarithmique montre que la cinétique de réaction anodique suit globalement une loi de type Tafel

$$i = i_0 \exp(bE) \quad (1)$$

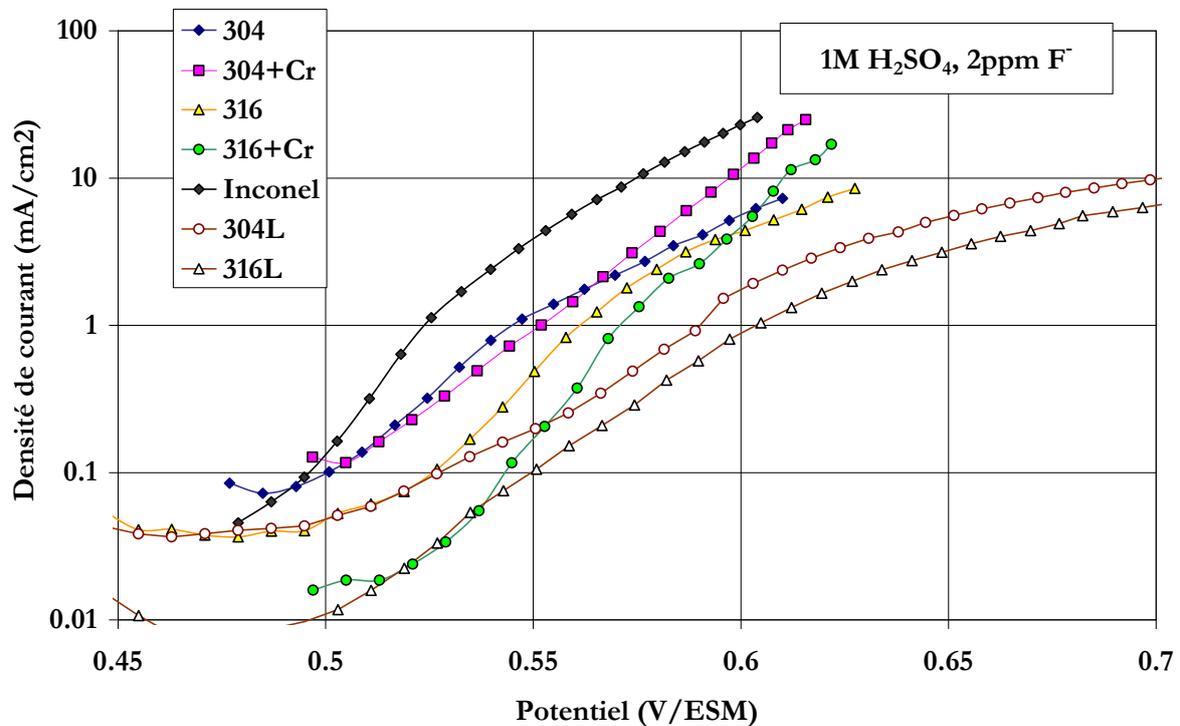


Figure 7 : Voltammogrammes : comportement électrochimique de différents aciers et alliage.
Scanning rate : 0,25 mV/s

Globalement le courant mesuré sur les échantillons non traités varie fortement avec la nature de l'alliage ferreux considéré : les courants les plus faibles sont mesurés avec les aciers 304L et 316L. Avec les aciers plus « génériques », c'est-à-dire les nuances 304 et 316, les courants sont environ dix fois plus élevés au même potentiel, et l'inconel semble le plus souffrir de la corrosion. Le dépôt de chrome ne semble pas permettre une amélioration sensible de la résistance électrochimique de l'acier. Certes, à faible polarisation, la densité de courant est plus faible sur la surface de chrome sur que l'acier brut, mais au-delà d'un certain potentiel (0,57 V pour l'acier 304 et 0,60 V pour le 316), les aciers bruts semblent légèrement plus résistants. Par ailleurs, de par l'épaisseur du dépôt de chrome, on aurait pu s'attendre à ce que les deux aciers recouverts aient le même comportement électrochimique, alors qu'à faible polarisation, la densité de courant mesurée sur l'acier 316-Cr est environ dix fois plus faible qu'avec l'acier 304-Cr. Les raisons de ce phénomène observé ne sont pas encore connues.

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, les variations continues de i avec E ont été comparées avec les valeurs discrètes du couple (i - E) mesurées lors d'enregistrement de spectres d'impédance. De manière générale, les tendances observées par voltammétrie sont vérifiées par les mesures en régime « permanent », et les différences entre les deux séries de mesure ne dépassent guère 60%, ce qui est tout à fait acceptable, compte tenu des fortes variations de i et de la cinétique rapide des processus anodiques. Comme le montrent sur

quelques exemples les Figures 8 reportées ci-dessous, le courant enregistré lors d'essais de voltammétrie sont plus élevés que les valeurs stationnaires pour les deux aciers 304, et plus faibles pour les échantillons d'acier 316. Un excellent accord est obtenu pour l'inconel. Enfin, de nombreux essais de mesures d'impédance ont été répétés et, pour une même densité de courant, la variation de potentiel d'un essai à l'autre ne dépasse pas 8mV, ce qui est globalement satisfaisant pour ces mesures semi-quantitatives.

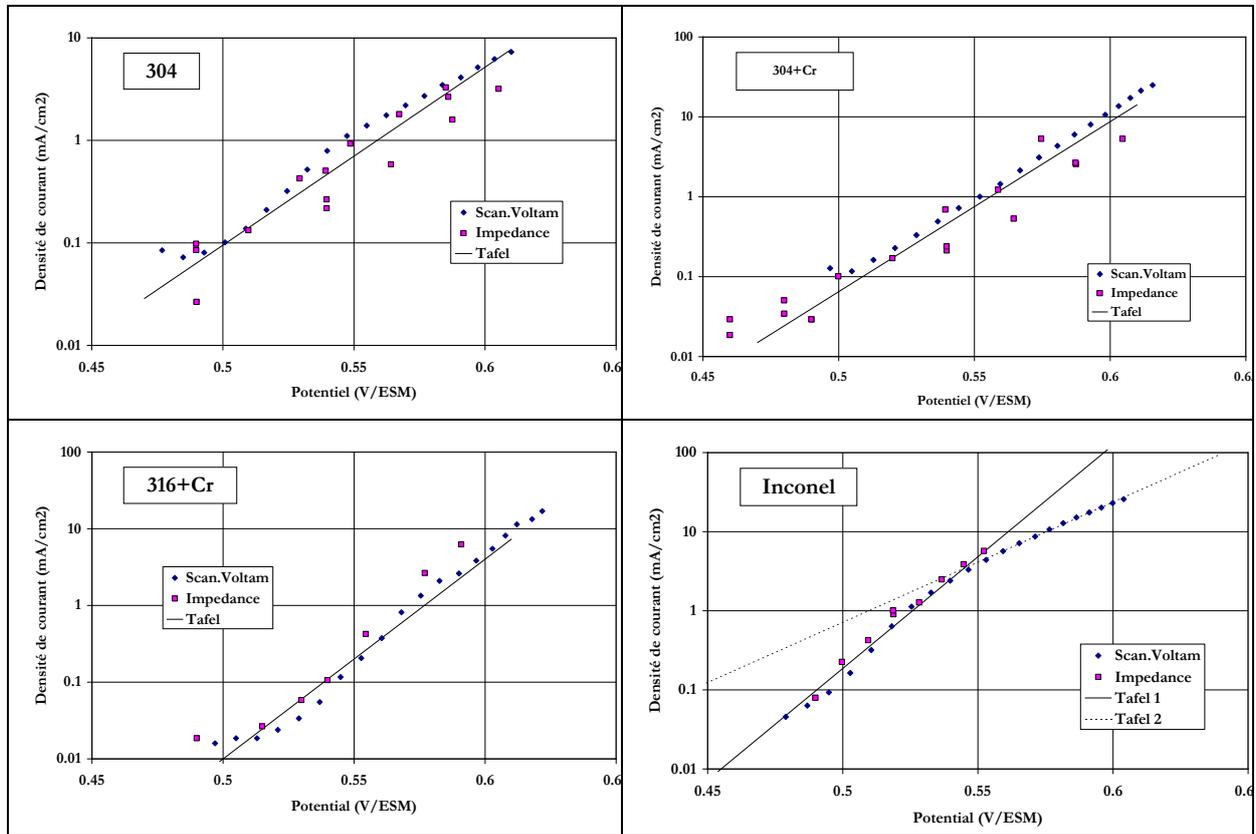


Figure 8 : Variations i-E pour plusieurs matériaux d'électrode en milieu sulfurique 1M, 2 ppm F⁻ ; comparaison du balayage de potentiel (0.25 mV/s) et mesures à potentiel fixé (lors d'expériences de spectroscopie d'impédance).

La loi de Tafel classique fait intervenir la surtension à la place du potentiel d'électrode et non pas le potentiel : cette surtension est définie comme la différence entre le potentiel d'électrode et le potentiel d'équilibre ($i=0$). Dans le cas présent, comme nous l'avons plus expliqué dans le paragraphe précédente, la détermination du potentiel de repos est très difficile. Nous avons ainsi choisi, de manière arbitraire, de définir la densité de courant d'échange i_0 à 0,50 V/ESM, valeur de potentiel qui correspond approximativement au décollage du courant : ainsi la loi de Tafel modifiée utilisée dans ce travail était :

$$i = i_0 \exp[b(E - 0.50)], \text{ avec } E \text{ en V/ESM} \quad (2)$$

Le paramètre macroscopique b est, selon la théorie de Butler-Volmer, égal à [41]

$$b = \frac{\alpha n_a F}{RT} \quad (3)$$

Si α est le coefficient de transfert de charge, usuellement assez voisin de 0,5 et n_a le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique limitant. A 20°C, pour $\alpha=0.5$, le

facteur b vaut 19,8 et 39,6 V^{-1} selon que l'on considère un ou deux électrons dans le processus limitant. Le Tableau 2 donne les valeurs de i_0 et de b obtenus pour les cinq matériaux.

Matériau	i_0 (mA cm ⁻²)	b (V ⁻¹)	m (mV/dec)
304	0,11	40	57,6
304 + Cr	0,08	49	47
316	0,05	43	53,6
316 + Cr	0,013	60	38,4
Inconel (*)	0,2	65	35,4
304 L	0,04	36	64
316 L	0,013	42	54,8

Tableau 2 : Valeurs de la densité de courant d'échange (définie par rapport à 0,50 V/SCE) et des paramètres de Tafel pour le comportement anodique des différents matériaux testés. (*) Cette loi n'est valable que pour $E < 0,56$ Volt ; au-delà, $i_0 = 0,7$ mA cm⁻² et $b = 35$ V⁻¹.

On remarque que les valeurs de b sont relativement voisines de 40 V^{-1} , et ainsi, on pourrait considérer que l'étape limitante de dissolution de l'un des constituants de l'alliage fait intervenir deux électrons, ce que l'on peut imaginer dans le cas du fer ou du nickel. Ces valeurs de b sont fortes, ce qui montre que la corrosion de l'alliage, chromé ou non, est une réaction rapide une fois démarrée, ce qui n'est pas très prometteur pour les applications piles à combustible envisagées. Par ailleurs, on utilise souvent en électrochimie le concept de pente de Tafel, m , exprimée en mV/décade et définie comme suit : il faut augmenter le potentiel de m mV pour que la densité de courant soit augmentée d'un facteur 10. Puisque le log. népérien de 10 vaut environ 2.303, m est donnée par la relation suivante :

$$m(mV) = \frac{2303}{b} \quad (4)$$

Les valeurs correspondantes de m sont comprises entre 51 et 64 mV/dec. pour les aciers inox bruts et entre 35 et 47 mV/dec. pour l'inconel et les deux aciers chromés (voir Tableau 2).

b. Concentration en fluorure et vieillissement des électrodes

Des essais ont été réalisés avec une concentration en fluorure de l'ordre de 10 ppm, toujours en milieu sulfurique 1M. Les résultats obtenus sont relativement différents de la première série comme le montrent les Figures 8 a et b établies pour les aciers 304L et 316L.

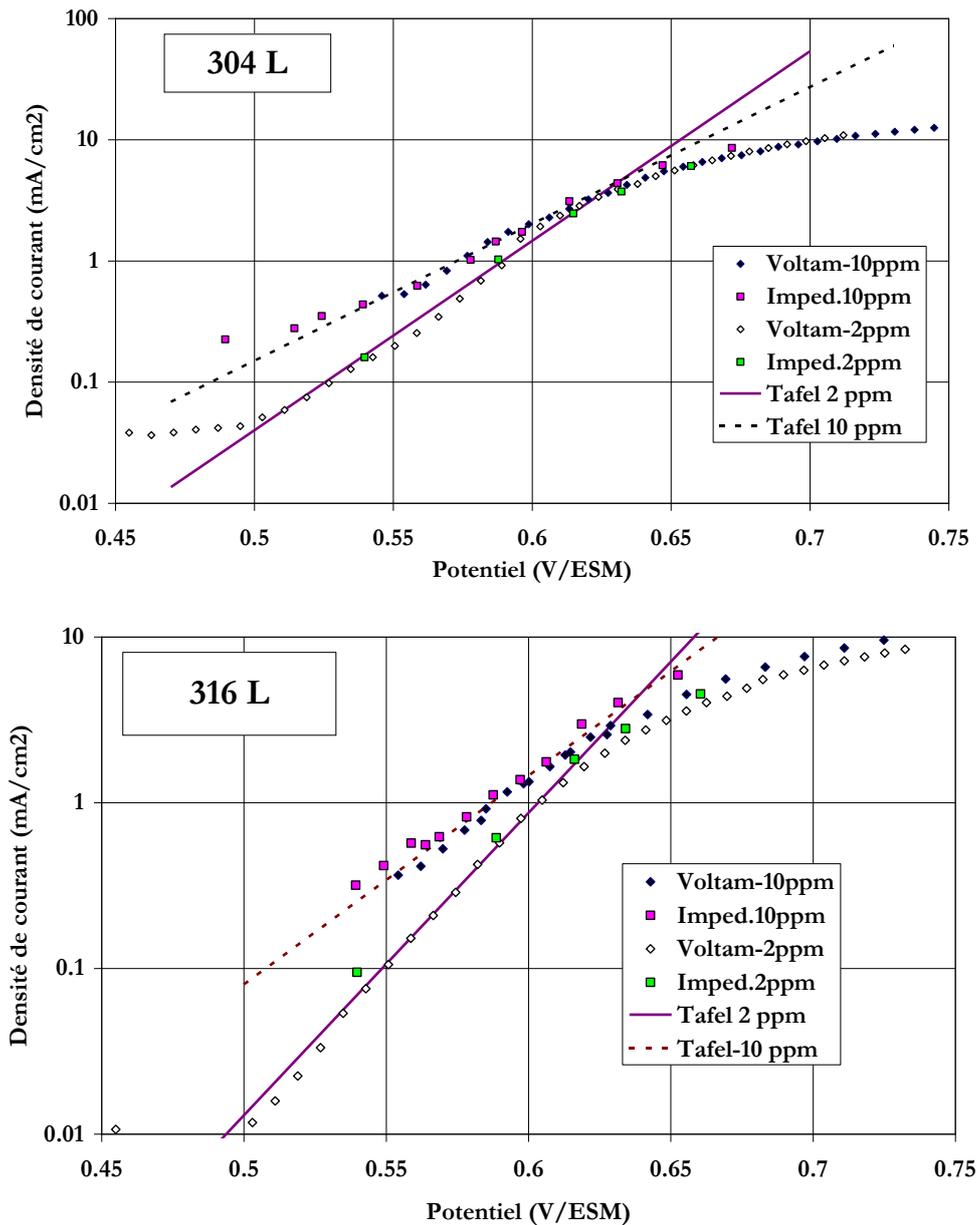


Figure 8 : Courbes i-E obtenues par balayage continu du potentiel (0.25 mV/s) ou par mesure de courant lors de spectroscopie d'impédance à potentiel fixé. Effet de la concentration en fluorure pour les aciers 404L (Figure 8a) et 316L (Figure 8b).

Dans les deux cas, on observe une bonne concordance des résultats obtenus avec les deux techniques électrochimiques. En revanche, la concentration en fluorure, bien que faible, change notablement les paramètres cinétiques des oxydations anodiques dans le milieu sulfurique. En particulier, les courants anodiques à faible polarisation sont nettement plus importants en présence de 10 ppm d'ions F^- , espèce qui doit vraisemblablement favoriser la corrosion de l'acier. En revanche, à plus forte polarisation, c'est-à-dire pour des potentiels supérieurs à 0,58 V/ESM, le comportement de l'acier ne dépend que faiblement de la concentration en ion fluorure. Les nouvelles variations ont fait l'objet de fitting selon le formalisme de Tafel, comme décrit ci-dessous :

- Pour l'acier 304L, b passe de 36 à 26 V^{-1} , ce qui signifie que m augmente de 64 à 88,6 mV/decade, alors que, selon un effet de compensation la densité de courant d'échange augmente de 0,04 à 0,15 $mA\ cm^{-2}$.
- Pour l'acier 316L, b passe de 42 à 29 V^{-1} , et ainsi m augmente de 54,8 à 79,4 mV/decade, alors que, la densité de courant d'échange augmente de 0,013 à 0,08 $mA\ cm^{-2}$.

L'intervalle de temps important entre les deux séries d'expériences nous avait conduit à nous interroger sur l'effet du vieillissement de l'échantillon sur le comportement électrochimique de l'acier : plusieurs essais ont été réalisés sur de l'acier 304. La Figure 9 présente les résultats. Comme pour les échantillons 304L et 316L, l'augmentation de la concentration en ions fluorure se traduit par une augmentation de la densité de courant d'échange et une diminution du paramètre de Tafel b (ce qui correspond à une valeur de m plus élevée). En revanche, et ce qui est rassurant pour la suite de nos travaux, les résultats obtenus avec une électrode déjà vieillie (1,2 $mA\ cm^{-2}$ pendant 24 heures) sont identiques à ceux avec une électrode fraîchement préparée (Figure 9).

La Figure 10 rassemble l'ensemble des variations expérimentales selon le vieillissement et la teneur en ions fluorure.

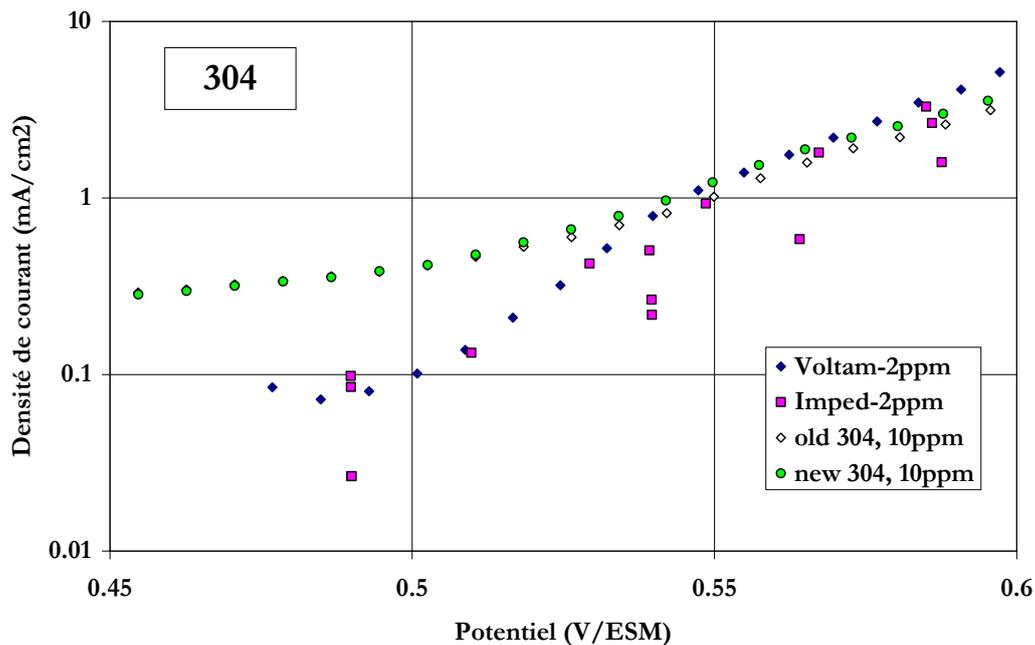


Figure 9 : Courbes i - E obtenues par balayage continu du potentiel (0,25 mV/s) ou par mesure de courant lors de spectroscopie d'impédance à potentiel fixé. Effet de la concentration en fluorure et du caractère neuf ou vieilli de l'échantillon (304) testé.

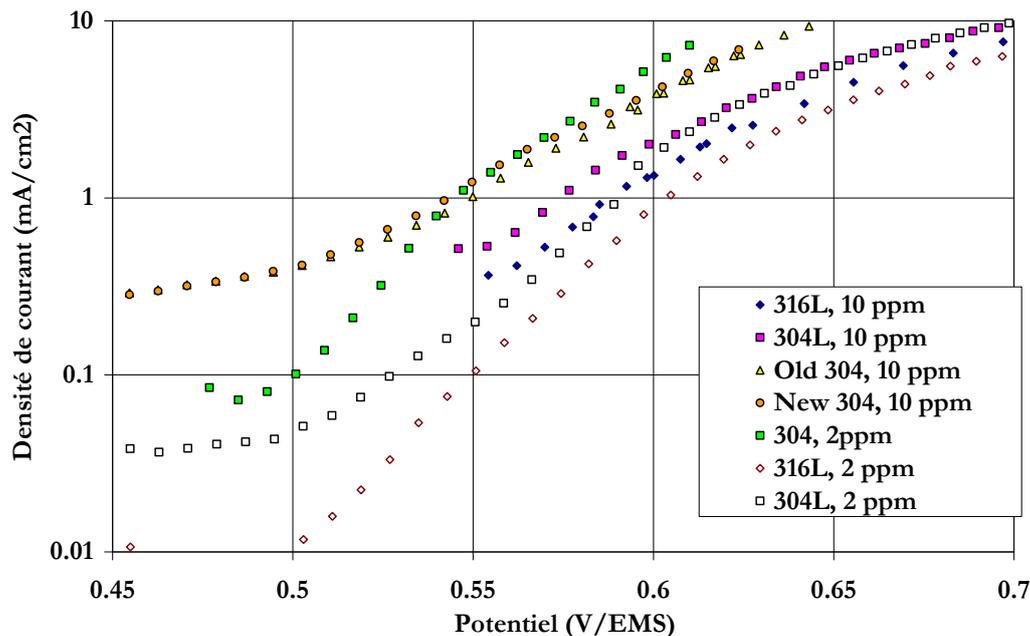


Figure 10 : Récapitulatif des courbes i-E selon la concentration en F^- et « neuf/vieilli »

c. Essais avec une solution à pH 3

En toute rigueur, nous n'avons pas préparé la solution corrosive diluée comme le préconisaient Agneaux et al [16]. En effet, la solution décrite dans l'article en question était particulièrement diluée, surtout en acide et en ions sulfate, ces derniers à des concentrations de l'ordre du ppm. En fait, les ordres de grandeur en anions, de l'ordre du ppm, ne semblent pas permettre d'avoir des concentrations en acide suffisantes pour que le pH soit bien de 3.5 comme l'indique l'article en question. De plus, les corrections de chute ohmique avec une solution très diluée rendent peu précises la détermination (ou l'estimation) du potentiel réel, et donc celle des paramètres cinétiques. Pour ces deux raisons, nous avons réalisé cette courte étude avec une solution sensiblement plus concentrée en acide, avec un pH voisin de 3, et les sels suivants : NaF (5mg/l), NaCl (20 ppm), $CaCl_2$ (20 ppm) et $NaCO_3$ (30 ppm).

Les variations de la densité de courant avec le potentiel dans le milieu à pH 3 sont données en Figure 11. Il apparaît clairement que la concentration en acide sulfurique est terriblement importante sur la courbe i-E, et une dilution d'un facteur 100 se traduit par un décalage en tension de l'ordre de 400 mV de cette courbe. Toutefois, le plateau de courant observé à des potentiels moins positifs que le domaine de Tafel est à $100 \mu A cm^{-2}$, soit environ dix fois plus élevé que celui observé en milieu sulfurique 1M, 2 ppm F^- (mais en deçà de 0,5 V/ESM). La pente de Tafel semble du même ordre de grandeur que dans le milieu acide concentré.

Les fortes différences de comportement montrent également que l'observation du comportement anodique d'échantillons métalliques ou d'alliages en milieu synthétique ne peut être parfaitement représentative des conditions réelles, c'est-à-dire en pile : quelle est la concentration exacte en ions H^+ au niveau des plaques bipolaires ? Il faut donc prendre l'ensemble de ces résultats avec prudence, et davantage en termes de comparaison : l'acier A est meilleur que l'alliage B etc...

Par ailleurs, nous n'avons pu comparer directement nos résultats avec ceux obtenus au CEA, puisque les auteurs ont utilisé la voltammétrie à balayage, avec des vitesses relativement élevées, et donc peu représentatives du système en régime permanent.

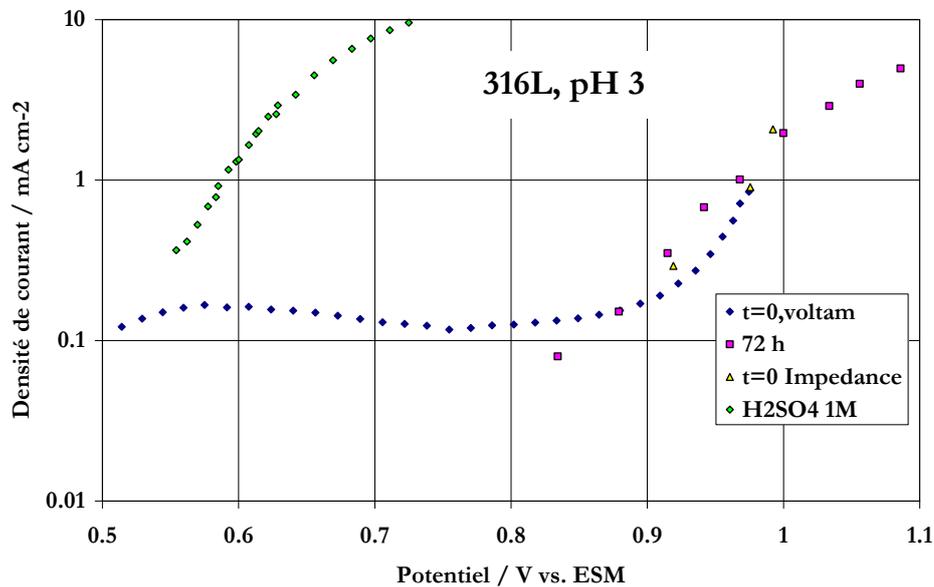


Figure 11 : Courbes intensité-potentiel en milieu pH 3, acier 316L. Comparaison avec le milieu sulfurique 1M.

II.4. Spectroscopie d'impédance

De manière générale, les spectres d'impédance enregistrés présentent une large boucle d'impédance entre 3 kHz (fréquence approximative pour laquelle l'impédance correspond à la résistance ohmique de la cellule) et une fréquence comprise entre 0.1 Hz et 10Hz, selon le potentiel appliqué. L'interprétation des spectres a été très sommaire, ne consistant qu'à déterminer les paramètres de transfert de charge spécifique, r_{ct} , et angle d'inclinaison du demi-cercle. Cette inclinaison peut exprimer le fait que l'interface de l'électrode n'est pas parfaitement bien définie, et est liée au paramètre alpha de l'élément de phase constant (CPE) souvent utilisé en impédance pour caractériser de manière macroscopique des interfaces électrochimiques [42]. Dans le cas présent, l'angle d'inclinaison est compris entre 7 et 12°, ce qui correspond à des valeurs de alpha supérieures à 0,8. (Pour rappel, alpha=1 correspond à un CPE identique à une capacité pure).

Les valeurs de la capacité spécifique ne peuvent être analysées en détail en raison de leur forte disparité puisqu'elles varient entre 50 et 700 $\mu\text{F cm}^{-2}$ (Figure 12). Pour mémoire, la capacité de boucle couche d'une interface idéale de mercure immergée dans une solution de chlorure de sodium est voisine de 30 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Des valeurs de C nettement supérieures à celle de référence théorique indiquent que la surface réelle de l'électrode est nettement supérieure à la surface géométrique. Globalement, les résultats de mesure d'impédance montrent que :

- La valeur de C est souvent plus élevée à forte polarisation qu'à faible surtension ;
- Les alliages d'acier inox revêtus de chrome présentent une capacité nettement supérieure à celles des aciers bruts, en particulier pour la nuance 304 (Figure 12). Le

chromage réalisé dans nos conditions entraînerait-il une surface d'électrode plus irrégulière ?

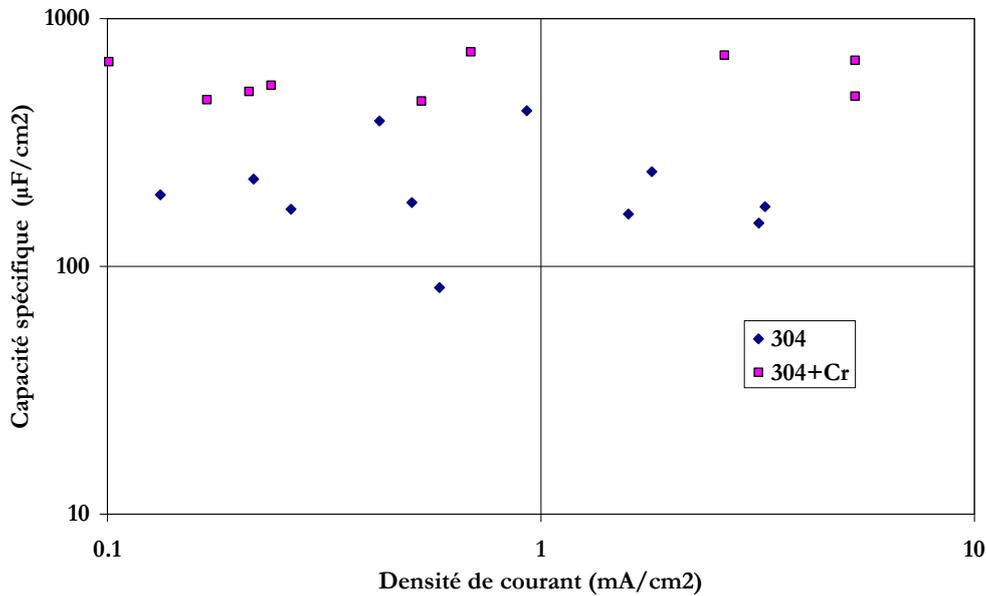


Figure 12 : Exemples de valeurs de pseudo-capacités de double couche pour une surface d'acier 304 chromée ou non.

Par ailleurs, la résistance d'activation diminue régulièrement par l'augmentation du potentiel (et de la densité de courant). Cette résistance est définie comme la dérivée de la surtension par rapport au courant I . Puisque surtension et potentiel d'électrode sont identiques au potentiel d'équilibre près, on peut écrire :

$$R_{act} = \frac{\partial E}{\partial I} \quad \text{ou encore}$$

$$r_{act} = \frac{\partial E}{\partial i} = \frac{1}{\frac{\partial i}{\partial E}} \quad (5)$$

La loi de Tafel modifiée (rel. 2) peut être dérivée par rapport au potentiel

$$\frac{\partial i}{\partial E} = b \cdot i_0 \exp[b(E - 0.5)] = bi \quad (6)$$

Et ainsi

$$r_{act} = \frac{1}{bi} \quad (7)$$

Les valeurs de r_{act} déterminées par interprétation des spectres d'impédance sont globalement inversement proportionnelles à la densité de courant, et ce, pour les cinq matériaux testés et dans une gamme importante de densité de courant (entre 0.1 et 10 mA cm⁻²). Quelques exemples sont donnés en Figure 13 a et b.

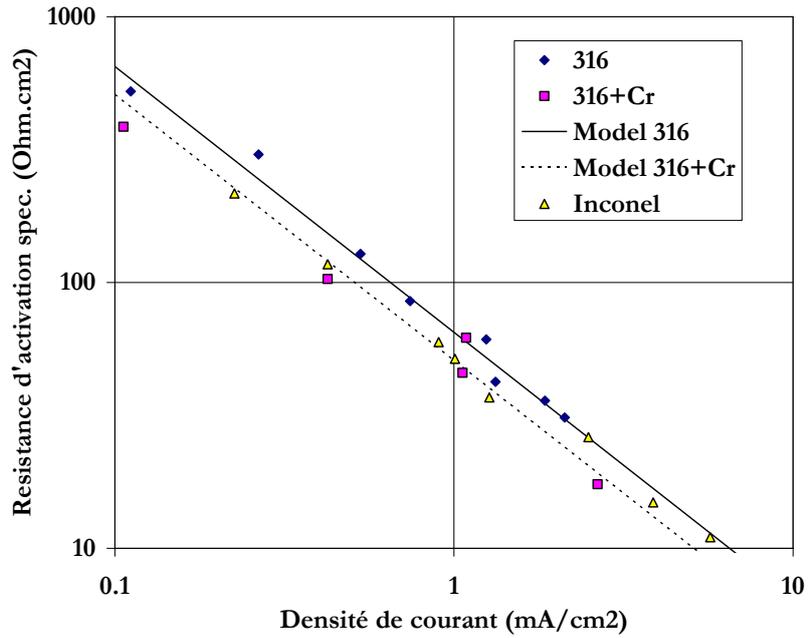


Figure 13a : Exemples de variation de la résistance spécifique d'activation, r_{act} , avec la densité de courant.

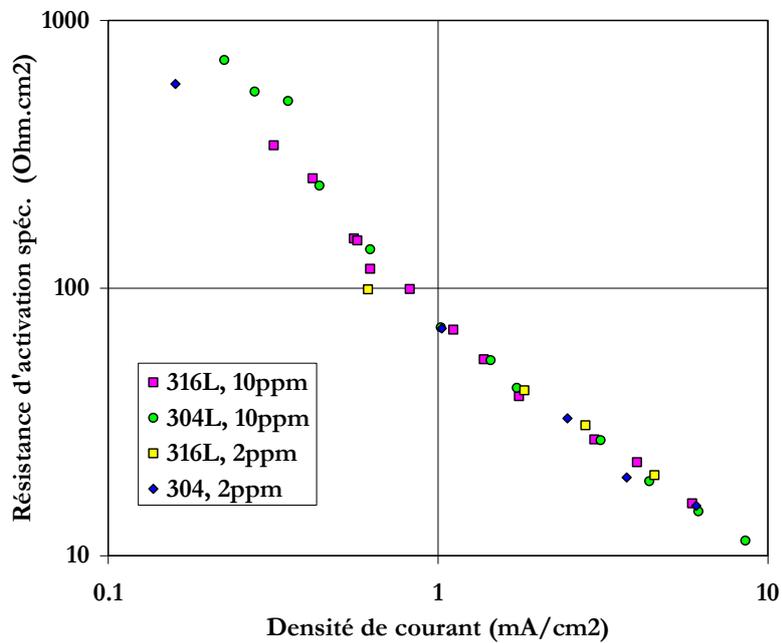


Figure 13b : Exemples de variation de la résistance spécifique d'activation, r_{act} , avec la densité de courant : influence de la concentration en ions fluorure

Les valeurs de b , estimées par fitting numérique des valeurs de r_{act} à la relation (7) sont comparées à celles obtenues par voltammétrie dans le Tableau 3 :

Matériau	b voltam. (V ⁻¹)	b imped. (V ⁻¹)
304	40	14,3
304 + Cr	49	20
316	43	14,3
316 + Cr	60	19,6
Inconel (*)	65	18,2
304 L	36	12
316 L	45	12

Tableau 3 : Valeurs du paramètre de Tafel pour le comportement anodique des différents matériaux testés déterminés par voltammétrie et part impédance. (*) valeur exacte dans un certain domaine de densité de courant seulement (conformément au Tableau 2)

L'écart systématique entre les deux séries de résultats n'a pu être expliqué de manière rigoureuse pour le moment, alors qu'une bonne cohérence avait été observée par M. Boillot [42] pour l'étude des cinétiques électrochimiques dans une pile à combustible. Toutefois, le potentiel utilisé et possédant une composante fluctuante intègre la chute ohmique : le ΔE utilisé pour le calcul de la résistance d'activation intègre la chute ohmique de potentiel et est donc surestimé. Les résistances d'activation doivent être elles aussi surestimées, surtout à fortes densités de courant, ce qui conduirait à sous-estimer le paramètre b, selon cette technique.

II.5. Essais de corrosion de « longue durée »

La résistance des différents échantillons a également été évaluée par analyse des solutions obtenues après polarisation anodique de l'échantillon à 1,2 mA cm⁻² environ pendant 24 heures dans la solution électrolytique modèle. Les couleurs présentées par les différents échantillons confirment le passage non négligeable de métal en solution. Le dosage des solutions recueillies par absorption atomique a été effectué pour quantifier l'importance de la corrosion et les résultats ont été exprimés en mg de métal dans la solution d'un volume de 100 cm³, par unité de surface de métal exposé (1 cm²) et par unité de temps (1 jour soit 24 heures).

Le Tableau 4 ci-dessous rassemble les résultats des analyses et conduit aux observations suivantes

- Les aciers bruts subissent une dissolution relativement importante, surtout en Fe. Selon Makkus et al [4, 11], les ions produits par dissolution anodique de plaques bipolaires dans une pile à combustible sont du fer, du nickel et du chrome dans une proportion 10 : 3 : 1.3. Plus récemment, Wang et al. ont obtenu des proportions plus proches de 10 : 2 : 1.5 dans un environnement cathodique de pile à combustible (soit 0.8 V/ENH). Dans le cas présent, le fer se dissout nettement plus que les deux autres métaux, mais, contrairement aux travaux antérieurs cités, la teneur en chrome dans les solutions récupérées dépasse nettement celle de nickel. Il est possible que cette divergence provienne de la différence de densité de courant appliquée.
- La dissolution d'inconel conduit à la formation préférentielle d'ions nickel et chrome.

- Le chromage des aciers (304 et 316, échantillons 5 et 4, respectivement) limite la dissolution du fer et du nickel, mais, en contrepartie, il y a une dissolution plus importante du chrome.
- Les tests réalisés sur des surfaces d'aciers 304L et 316L sont relativement décevants puisque les teneurs en les différents ions dans les solutions recueillies ne sont pas franchement différentes de celles avec les aciers « bruts » 304 et 316, avec toutefois une teneur en ions Cr(III) nettement plus faible.

Echantillon	Acier	S (cm ²)	V _{sol.} (cm ³)	[F] ppm	m (Fe)	m (Ni)	m (Cr)
1	316	3.8	100	2	7.71	1.26	2.76
2	304	3.8	100	2	9.76	1.10	3.84
3	Inconel	3.8	100	2	2.25	10.7	3.61
4	316 + Cr	3.8	100	2	6.68	0.65	8.0
5	304 + Cr	3.8	100	2	5.29	0.55	5.84
6	316L	7.5	100	10	8.39	1.20	2.35
7	304L	7.5	100	10	8.54	1.02	2.36
8	316L	7.5	100	2	10.8	1.23	0.40
9	304L	7.5	100	2	6.33	1.47	2.05

Tableau 4 : Résultats des essais de corrosion des différents matériaux placés à 1.2 mA cm⁻² à température ambiante dans solution sulfurique 1M : m(métal) est en mg de métal dissous par cm² d'électrode par jour (24 heures).

II.6. Conclusion

Nous avons étudié la tenue anodique des différents aciers et alliages dans l'objectif de trouver un matériau candidat pour la production de plaques bipolaires métalliques pour piles à combustible à membrane. Les essais, faisant appel à la voltammétrie à faible vitesse de balayage, la spectroscopie d'impédance et la dissolution à courant imposé, ont été réalisés à température ambiante dans une solution sulfurique concentrée en présence d'ions F⁻. Voltammétrie et spectroscopie d'impédance montrent que les aciers 304L et 316L seraient les meilleurs candidats, puisqu'à même potentiel ils présentent une densité de courant anodique entre 10 et 100 fois plus faibles que les autres matériaux. Toutefois, le courant mesuré à la surface des différentes anodes ne correspond pas au dégagement d'oxygène, puisque le potentiel anodique était généralement inférieur à 0.6V/ESM, soit 1,26 V/ENH, (E_0^0 H₂O/H⁺, O₂= 1.23 V/NHE), et est donc le fait d'autres phénomènes oxydants telles que formation d'une couche d'oxyde ou dissolution de métaux. En revanche le phénomène de dissolution peut intervenir au niveau de la cathode puisque la réduction d'oxygène dans la pile se produit à des potentiels de l'ordre de 0,8 V/ENH (soit 0,14 V/ESM), dans le domaine de « passivation », c'est-à-dire avec des densités de courant comprises entre 10 et 100 μA cm⁻².

Les performances des aciers et alliages étudiées en terme de densité de courant, puis en terme de masse de métal dissous par unité de surface et de temps, ne peuvent être comparées

directement car la deuxième série d'essais a été réalisée à densité de courant constante : il est certain que le potentiel anodique variait selon les essais et dans le sens

Inconel < Aciers bruts < Aciers chromés < Aciers de type « L »

Dans le cas de fonctionnement de piles à combustible, la grandeur physique à prendre en considération serait davantage le potentiel que la densité de courant. Par ailleurs, le courant anodique conduit à la formation d'oxydes : selon la nature du métal, l'oxyde donne directement, complètement lieu à la dissolution et donc à l'accumulation d'ions M^{n+} , alors que pour d'autres matériaux, une partie de l'oxyde reste solide, avec dissolution seulement partielle de l'électrode oxydée. Ce dernier point devrait être étudié de manière plus approfondie en nous appuyant sur les résultats de la littérature.

III- Dépôt d'alliages nickel-tungstène pour la protection de plaques

Pour des raisons de compatibilité avec le réseau cristallin il n'est pas possible de revêtir directement des plaques d'acier inoxydable avec l'alliage nickel-tungstène. Le substrat – c'est-à-dire le matériau à revêtir – est généralement le cuivre : ceci nous a conduits à utiliser le cuivre. Nous présentons dans ce chapitre un rappel bibliographique de la synthèse du dépôt par voie électrochimique, puis des résultats d'une recherche des conditions expérimentales optimales, et enfin les propriétés de résistance à la corrosion de l'alliage.

III.1. Electrodeposition d'alliages Ni-W : rappels bibliographiques

Les alliages de nickel avec des métaux réfractaires comme le molybdène ou le tungstène possèdent une dureté nettement supérieure à celle du nickel pur, ainsi qu'une résistance à la corrosion nettement plus élevée. Le tungstène utilisé sous forme saline est généralement sous la forme d'ions tungstate, WO_4^{2-} (ou bien la forme neutre WO_3 en milieu plus acide), et les deux équations de réduction peut être écrites sous la forme :



Dans le cas d'une solution contenant Ni^{2+} à 0.06M et l'ion tungstate à 0.15M, avec un pH de 8.5 – le choix de ces valeurs de concentrations et de pH sera justifié par la suite - les deux potentiels d'équilibre calculés par la loi de Nernst prennent les valeurs suivantes :

$$E_{0,Ni} = -0.293 \text{ V/NHE}$$

$$E_{0,W} = -0.600 \text{ V/NHE}$$

On imagine ainsi que les deux réactions peuvent être en compétition avec le dégagement d'hydrogène, dont le potentiel d'équilibre à ce pH est proche de -0.50V/SHE.

a. Rappels d'électrochimie sur la déposition

La déposition électrochimique directe de métaux comme Mo et W n'est pas possible en milieu aqueux, et on procède alors en sels fondus. En effet, la réduction d'anions tungstate, état (VI) du métal, conduit à la formation d'un film mince d'oxydes multivalent (IV et VI) qui catalysent le dégagement d'hydrogène à partir de l'eau ou bien d'un additif, comme l'ammonium (ou ammoniac) [43]. L'hydrogène naissant, voire une des espèces intermédiaire comme H adsorbé, n'a aucun effet réducteur sur la couche d'oxyde. Comme le décrivent fort bien des travaux antérieurs (Brenner, Obradovic par exemple) [44, 45], la déposition de tungstène n'est possible que par la présence d'ions de métaux de transition du groupe du fer.

La présence de ces ions dans le milieu électrolytique approprié et avec un potentiel adapté, a en effet pour effet :

- de favoriser la formation de la couche d'oxydes de tungstène
- de réduire cette couche d'oxydes en tungstène métallique, alors que se produit la réduction des ions de ce métal de transition (Ni par exemple), conduisant à la formation d'alliage : on parle de déposition induite, pour reprendre la formalisme de Brenner.

Rendement faradique

Robertson et al. [46] ont proposé une expression du rendement faradique, RF, pour évaluer la performance du dépôt de nickel-tungstène, selon l'équation :

$$RF(\%) = \frac{m}{It} \sum \frac{c_i n_i F}{M_i} * 100 \quad (8)$$

Avec : m = la masse du dépôt (g)

I = le courant (A)

T = le temps de déposition (s)

C_i = la fraction en masse de l'élément (nickel ou tungstène) dans l'alliage

n_i = le nombre d'électrons transférés dans la réduction d'une mole de cet élément (n_i = 2 pour le nickel et 6 pour le tungstène)

M_i = la masse molaire (g/mol)

F = la constante de faraday (96485 C/équivalent)

NB : puisque les deux éléments ont des masses molaires très différentes, 58,69 et 183,85 g/mol respectivement, il convient de spécifier s'il s'agit de teneur massique ou bien atomique. Bien que le calcul du rendement faradique soit fait sur la base des titres massiques, on utilise la fraction molaire (atomique) dans la revue de la littérature donnée ci-dessous.

Propriétés du bain électrolytique

Comme exprimé par la plupart des auteurs, la déposition doit être conduite dans un milieu tampon et complexant :

- Tampon, puisque le dégagement indésirable d'hydrogène s'accompagne de la production d'ions hydroxyle et il faut éviter des profils trop importants du pH au voisinage de la cathode. On utilise à cet effet de l'acide borique et du chlorure d'ammonium (ces deux électrolytes sont largement utilisés pour l'électrodéposition de nickel seul) ;
- Complexant, afin d'éviter notamment la formation d'hydroxyde insoluble comme Ni(OH)₂ formé au dessus de pH 5 sans complexant. De plus, l'existence de complexes évite l'adsorption trop importante de molécules d'eau sur la surface de la cathode. On utilise ainsi le plus souvent le citrate, polyacide et dont les différentes formes mono et diprotonées complexent fort bien les ions Ni²⁺ et WO₄²⁻ [45]. Il existe également la forme complexe des deux espèces métalliques.

Comme l'expliquent Mizushina et al. [47], le citrate réduit les rendements en courant, alors que l'ammoniac favorise le transport de nickel par la formation de complexes avec NH₃ mais réduit la teneur en tungstène dans l'alliage. D'autres complexants aminés tels que le TEA et la glycine ont été utilisés par ces auteurs pour obtenir des dépôts avec d'excellents rendements en courant mais des teneurs de l'ordre de 9%. En revanche, Eliaz et al [48] ont suggéré d'éviter l'ammonium et d'utiliser du sulfamate de nickel pour augmenter la teneur en tungstène et le rendement faradique global. Pour ce dernier point, il est nécessaire d'introduire

une concentration en ions nickel suffisante –nettement supérieure à 0,01M – pour limiter le dégagement secondaire d'hydrogène. Enfin, puisque les alliages Ni-W possèdent des contraintes mécaniques importantes, de nombreux auteurs ont envisagé l'ajout d'additifs organiques, tels que de la saccharine ou du laurylsulfate de sodium, dans le bain pour réduire ces contraintes dans l'alliage formé. En particulier la saccharine a comme effet l'augmentation du rendement en courant et l'épaisseur du dépôt à forte densité de courant, et une diminution de la teneur en tungstène dans le dépôt pour les faibles densités de courant.

Un bain typique pour l'électrodéposition est le suivant : 0.06 M sulfate de nickel, 0.15 M de tungstate de sodium, 0.30 M de citrate de sodium, 0.5 M (voire plus) de chlorure d'ammonium, éventuellement de l'acide borique (0.3 ou 0.5 M) avec d'éventuels additifs. On notera que la teneur en W dans le bain est nettement supérieure à celle de Ni, et ce, pour favoriser la présence de W dans l'alliage. Le pH est autour de 8.5 et la déposition est conduite à 70-80°C pour limiter les contraintes et permettre la formation de grains plus petits

Electrochimie et effet de la densité de courant

Dans tous les cas, le dégagement d'hydrogène est important et le rendement faradique de déposition maximal est de l'ordre de 30% avec un effet relativement faible de la densité de courant entre 50 et 200 mA cm⁻². NB : à cet effet, il est préférable de mettre en oeuvre le dépôt à des températures supérieures à 50°C, à une densité de courant faible ou modérée, afin d'être en contrôle cinétique, au moins pour le dépôt de nickel.

Yamasaki [49] observe une augmentation de la teneur en tungstène de 17.5 à 22.5 % quand la densité de courant passe de 50 à 200 mA cm⁻², alors que Srinaman et al [50] font état d'une augmentation entre 0.72 à 9.3% dans ce même domaine de densité de courant : ces derniers utilisent de l'acide borique et du chlorure d'ammonium (0.5M) alors que les premiers introduisent de l'ammonium – mais en quantités plus faibles – et du bromure de sodium

Comme décrit par Obradovic [45], la déposition de Nickel est effective à partir de -0.9V/ENH. La pente de Tafel de courbes i-E est de l'ordre de 120 mV/décade, correspondant à l'existence de deux étapes, la première conduisant à la formation de Ni(I) étant limitante. En présence de sels de tungstène, les potentiels à appliquer sont plus négatifs (environ 100 mV). A faible densité de courant, c'est-à-dire pour des potentiels moins négatifs que -0.95 V environ, la pente de Tafel est de -36 mV/décade, traduisant le nombre d'électrons impliqués nettement plus importante. Un brusque changement de régime se produit vers -0.96V et la pente est voisine de 120 mV/décade au-delà de ce potentiel. Il est probable que l'espèce intermédiaire Ni(I) participe à la réduction partielle de l'ion tungstate.

Par ailleurs, il semble que la déposition de tungstène soit contrôlée par le transport de matière, contrairement à celle du nickel, du moins dans les conditions généralement utilisées : il conviendra ainsi d'agiter la solution pour améliorer les transferts de matière. La pulsation du potentiel (ou du courant) peut permettre d'augmenter la teneur en tungstène.

b. Propriétés des alliages électrodéposés

La morphologie de l'alliage dépend de la teneur en tungstène et la plupart des articles s'accordent à conclure que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en tungstène. Typiquement, pour des teneurs en tungstène faibles, les cristallites ont une taille de l'ordre de 40 nm, alors que l'on peut descendre à une dizaine de nanomètres à des teneurs de l'ordre de 10-15%. Yamasaki et al indiquent des tailles nettement plus faibles, comprises

entre 2.5 et 7 nm, et concluent que leurs dépôts contenant environ 20% atomique de tungstène ont une structure quasiment amorphe.

Des études antérieures [51, 52] ont montré qu'un traitement thermique dans un four sous une température s'étendant de 190 à 600°C pour une durée 12-24 h peut augmenter la dureté du dépôt de 650-750 VHN à 1200-1400VHN

Comme le prévoit la loi de Hall Pech, la dureté du matériau produit augmente avec la diminution de la taille des cristallites, jusqu'à 12 nm environ. En deçà de cette valeur, la dureté diminue lentement quand on va vers des matériaux amorphes, pour lesquels la taille des cristallites pourrait être inférieure au nanomètre. Une observation similaire a été faite pour du nickel pur [53]. Les meilleurs alliages de Ni-W ont une dureté Vickers de l'ordre de 700 VHN. Le recuit de l'alliage à des températures de l'ordre de 400 à 600°C sous atmosphère inerte permet d'augmenter la dureté jusqu'à 1200 VHN mais surtout de réduire les contraintes mécaniques de l'alliage. L'utilisation de courants pulsés pendant la déposition permet également de réduire les contraintes mécaniques [49].

Enfin, peu d'informations existent sur la résistance à la corrosion des alliages (Ni-W), excepté dans le Handbook of Corrosion. A signaler les travaux de Ma et al [54] sur la synthèse de ces alliages pour la réduction d'oxygène en milieu alcalin : la réduction comporte une adsorption dissociative en espèce superoxyde et la cinétique globale obéit à une loi de type Tafel avec une pente de 130 mV/décade. Les auteurs n'ont pas observé de corrosion significative de l'alliage.

c. Conditions choisies

L'analyse de la littérature nous a conduits à utiliser le bain électrolytique dont la composition chimique est donnée dans le tableau 5 ci-dessous.

Réactifs	Concentration (mol/l)	Rôle
Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,06	Source de nickel
Tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,15	Source de tungstène
Tri sodium citrate dihydrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,30	Complexant des ions
Chlorure d'ammonium chloride (NH_4Cl)	0,50	Electrolyte support
Acide borique (HBO_3)	1	Tampon
Bromure de sodium (NaBr)	0,15	
Saccharinate de sodium ($\text{COC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,08	Agent tensio-actif
Laurylsulfate de sodium (CH_3)(CH_2) $_{10}$ $\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	0,0867	Agent tensio-actif

Tableau 5: Composition du bain pour le dépôt d'alliage nickel-tungstène

Le pH du bain était voisin de 8,5. La température du bain a été fixée entre 75 et 80°C, alors que la densité de courant a été variée entre 0,01 et 0,2 A cm^{-2} . Enfin, l'anode a été soit une grille de titane platiné, dans le cas de cathodes à revêtir de faible taille, ou bien une feuille de nickel, consommable, pour le traitement de plus grosses pièces : la dissolution anodique de nickel permet de limiter l'épuisement du bain en ions nickel au cours de l'opération.

III.2. Etude expérimentale de la déposition de l'alliage

a. Protocole expérimental

La première étape consiste à la préparation des échantillons, il s'agit de cylindres en cuivre et d'acier inox 316L de 10 cm de longueur et de 1cm de diamètre. Un trou fileté en haut permet la fixation de ce dernier sur le dispositif d'une électrode tournante : ce système ceci va favoriser l'agitation et assurer le passage du courant. Une surface géométrique de 5 cm² d'électrode, délimitée par un ruban adhésif subit un polissage mécanique avec du papier abrasif 600, puis un traitement électrochimique dans une solution à 33 % d'acide sulfurique tout en imposant un courant anodique de 0.2 A/cm² pendant 1 min.

Le dépôt sur la pièce ainsi préparée est conduit dans un bêcher contenant 50 ml de bain électrolytique, l'agitation se fait avec un barreau aimanté et par rotation de l'échantillon lui-même, l'anode est un panier en platine d'une surface de 60 cm² et qui entourera l'échantillon d'une façon équidistante, selon une symétrie cylindrique. L'électrode de référence est à calomel saturé (ECS, 0.242 V/ENH). Le chauffage de la solution est assuré par une résistance et la température est contrôlée par l'intermédiaire d'un thermomètre. Le courant est généré par une alimentation continue pouvant débiter un courant au plus égal à 0,5 A.

Pour pouvoir caractériser le dépôt plusieurs analyses ont été mises en œuvre :

- Mesure de la densité de courant avec un balayage de potentiel à 25 mV/s entre -800 et 600 mV/SME environ, dans la plupart des cas, on procède par ampérométrie en fixant le potentiel à certaines valeurs -800, -600, -400, -300, -200, -100, 0, 100, 200, 300, 400 et 600 mV/ECS, et on mesure la valeur stable du courant.
- Spectroscopie d'impédance à potentiel fixe de 0 mV/ECS et pour une fréquence allant de 100 kHz à 1Hz et avec une amplitude de 10 mV.
- Un test de corrosion de longue durée obtenue en imposant un courant anodique de 1.2 mA/cm² pendant 24 h dans la solution sulfurique contenant des ions fluorure simulant l'environnement d'une pile de type PEM.
- Une analyse de la composition de la solution électrolytique après le test de corrosion au moyen de la torche à plasma.
- Une dernière analyse avec le microscope électronique à balayage et microsonde à diffraction X qui va nous permettre de savoir l'état de surface du dépôt tout en ayant des photos et la composition de cette surface.

b. Effet de l'agitation sur le dépôt nickel-tungstène

Le dépôt d'alliage Nickel Tungstène se fait par l'intermédiaire d'une électrode tournante, ce qui permet la convection forcée du liquide vis-à-vis de la surface de l'échantillon. Pour pouvoir choisir une vitesse adéquate pour la réalisation du dépôt, quatre échantillons ont été revêtus à différentes vitesses de rotation. Le tableau suivant (Tableau 7) rassemble les résultats des essais de déposition qui ont été faits avec différentes vitesses d'agitation.

N° échantillon	Temps (h)	Rotation (tr/min)	I (A/cm ²)	Masse Dépôt (g)	T (°C)	X (W) atomique	Rdt faradique
1	2	250	0.01	0.0148	75	0.34	0.138
2	2	500	0.01	0.0303	76	0.41	0.269
3	2	750	0.01	0.0429	77	0.39	0.381
4	2	1000	0.01	0.0411	75	0.39	0.365

Tableau 7 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement faradique et le titre en tungstène dans le dépôt.

La fraction atomique en tungstène a été déterminée par microsondes, technique aisée mais peu précise puisque des signaux importants d'autres éléments tels que carbone, oxygène, mais aussi des métaux comme Fe et Cr, ont été enregistrés. Le titre molaire en tungstène a été calculé par normation par rapport à la somme des deux fractions molaires en nickel et tungstène, somme devant être en théorie égale à l'unité. La fraction obtenue est comprise entre 34 et 41%, avec peu d'influence de la vitesse de rotations. En revanche la masse de dépôt recueilli est fortement dépendante de la vitesse de rotation (Tableau 7). Ceci se traduit par une différence entre les rendements faradiques, ce dernier est maximal pour l'échantillon 3 obtenu à 750 tr/min et le plus faible pour l'échantillon 1 pour une vitesse de 250 tr/min. On peut constater que les rendements faradiques entre les vitesses 750 et 1000 tr/min sont presque identiques, ce qui justifie notre choix d'une vitesse d'agitation de 750 tr/min pour ce qui suit dans notre étude.

Des photos prises par microscope électronique à balayage pour les échantillons 1 et 3 confirment notre choix (Figures 15 et 16)

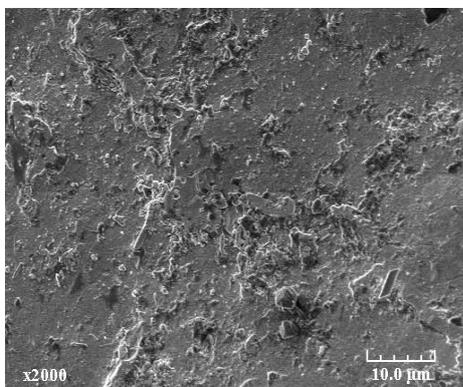


Figure 15: échantillon 1

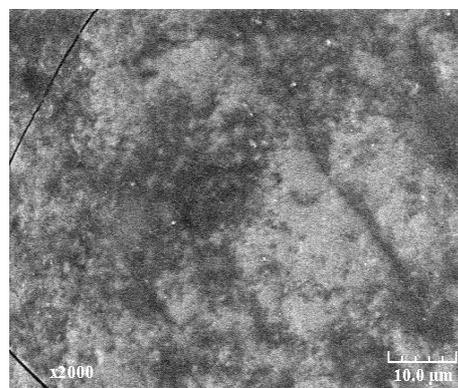


Figure 16 : échantillon 3

Selon les figures 15 et 16, on peut remarque la différence de la qualité de dépôt sur le cuivre l'échantillon 3 est nettement mieux couvert que l'échantillon 1. Les masses de dépôt obtenues correspondent à des épaisseurs moyennes de 2 et 6 µm. A forte agitation du milieu, le dépôt bien couvrant est constitué de petits grains de taille inférieure au micromètre.

c. Effet de la température du bain

Suite à une étude bibliographique, nous savons que la température joue un rôle prépondérant dans l'efficacité du procédé permettant un dépôt par voie électrochimique. Le tableau 8 ci-dessous donne la variation du rendement faradique en fonction de la température du bain.

N° échantillon	Temps (h)	Rotation (tr/min)	I (A/cm ²)	Masse Dépôt (g)	T (°C)	X (W) Atomique	Rdt faradique
5	2	750	0.01	0.0148	25	0.38	0.233
6	2	750	0.01	0.0303	50	0.38	0.375
7	2	750	0.01	0.0429	75	0.39	0.423
8	2	750	0.01	0.0411	90	0.41	0.425

Tableau 8 : Effet de la température du bain sur le rendement faradique et le titre en tungstène dans le dépôt.

Cette variation remarquable et croissante avec la température pour les cas 25, 50 et 75°C, alors qu'elle n'est plus décelable entre les températures 75 et 90°C. En revanche, la fraction atomique en tungstène ne varie que peu avec la température (Tableau 8).

Comme pour l'étude de l'influence de la vitesse de rotation, des photos par microscope électronique à balayage ont été faites (Figures 17 à 20). Les valeurs de la charge électrique et des rendements en courant correspondent à des épaisseurs de dépôt comprises entre 3 et 6 µm. En s'appuyant sur ces photos, nous constatons une meilleure distribution de l'alliage pour l'échantillon 7 formé a une température de 75°C : le dépôt est plus compact, présente moins de fissures et surtout la surface en cuivre est bien couverte. Ceci est en accord avec ce qui est reporté dans la littérature. En particulier, les tensions internes du dépôt produit à température ambiante sont trop fortes pour l'obtention d'un dépôt sans fissures importantes. Bien que cela ait été décrit antérieurement, il est indispensable de mettre en œuvre la déposition à des températures élevées.



Figure 17: Echantillon 5

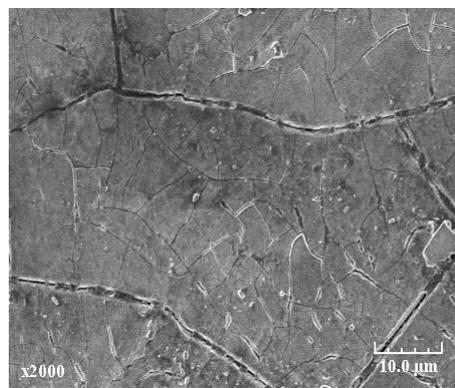


Figure 18: Echantillon 6

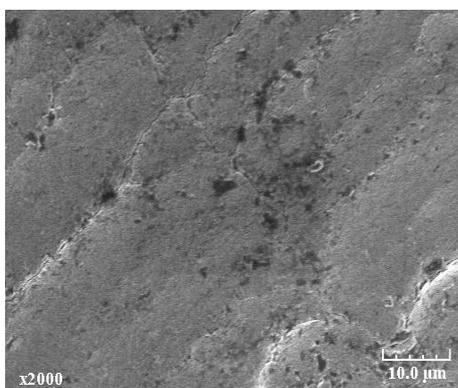


Figure 19: Echantillon 7

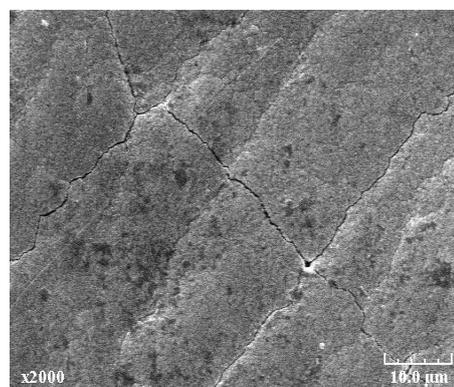


Figure 20: Echantillon 8

d. Effet de la densité de courant

Les essais 1 à 8 présentés ci-dessus avaient été réalisés à des densités de courant faibles, bien en deçà de celles mentionnées dans la littérature. Nous avons voulu voir l'effet de la densité de courant sur la qualité du dépôt et sur le rendement faradique. Les résultats des essais menés à plus haute densité de courant sont reportés dans le tableau 9 ci-dessous.

N° échantillon	Temps (h)	Rotation (tr/min)	I (A/cm ²)	Masse Dépôt (g)	T (°C)	X (W) atomique	Rdt faradique
9	2	750	0.04	0.0962	75	0.46	0.213
10	2	750	0.07	0.0914	74	0.38	0.116
11	2	750	0.10	0.0754	75	0.38	0.067
12	2	750	0.15	0.0789	78	0.26	0.047

Tableau 9 : Effet de la densité de courant sur le rendement faradique et le titre en tungstène dans le dépôt.

La masse du dépôt est globalement nettement plus élevée que lors des essais précédents et l'épaisseur moyenne correspondante du dépôt est de l'ordre d'une quinzaine de μm . Néanmoins, la masse du dépôt formé à 0.15 A/cm^2 est plus faible que celle du dépôt produit à 0.04 A/cm^2 : le rendement faradique de la déposition décroît fortement avec la densité de courant (tableau 9), Le rendement faradique le plus élevé de la série (21%) pour 0.04 A/cm^2 est tout de même nettement inférieur à celui obtenu à 0.01 A/cm^2 , de l'ordre de 40%. La teneur en tungstène mesurée à la surface du dépôt semble être une fonction décroissante de la densité de courant entre 0.04 et 0.15 A/cm^2 . Ainsi, de fortes densités de courant ne permettent pas l'obtention de dépôts riches en tungstène avec de bons rendements en courant.

Des clichés de la surface des dépôts ont été faits et les Figures 21 et 22 en donnent deux exemples : ces photos montrent aussi une meilleure qualité du dépôt pour le cas d'une faible densité de courant.

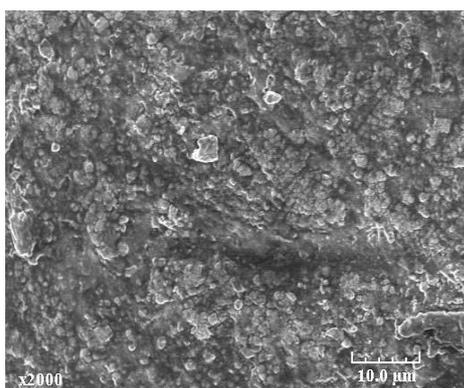


Figure 21: Echantillon 9

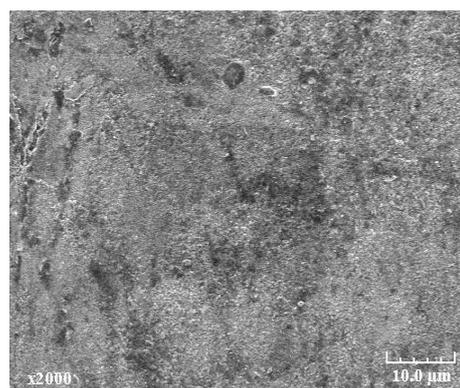


Figure 22: Echantillon 12

Composition de la surface

Element	Wt%	At%
C	22.74	54.75
O	21.61	33.21
Ni	13.13	3.82
W	34.50	4.61
Fe	6.18	2.72
Cr	1.85	0.88
Total	100.00	100.00

Tableau 10: Echantillon 8

Element	Wt%	At%
C	57.23	82.15
O	13.41	12.38
Ni	8.11	3.54
W	21.04	2.89
Fe	0.04	0.01
Cu	0.17	0.04
Total	100.00	100.00

Tableau 11 : Echantillon 7

Le microscope électronique à balayage nous permet aussi de déterminer en un point précis de la surface la composition chimique de l'alliage en question. Les tableaux 10 et 11 nous donnent une idée sur les proportions massique et atomique de certains éléments chimiques dans notre dépôt.

e. Réalisation de dépôt d'alliages pour tests de corrosion

Les résultats obtenus ont permis de sélectionner des conditions satisfaisantes de déposition d'alliage Ni-W. Ainsi, la densité de courant a été choisie être inférieure à 0.02 A/cm^2 . Afin d'augmenter l'épaisseur des dépôts et d'améliorer les propriétés anti-corrosion, la durée de dépôt a été changée de 2 à 6 heures. Le Tableau 12 ci-dessous donne les conditions des essais et les rendements obtenus.

N° échantillon	Temps (h)	Rotation (tr/min)	I (A/cm^2)	Masse Dépôt (g)	T ($^{\circ}\text{C}$)	X (W) atomique	Rdt faradique
II	6	750	0.01	0.0999	75	0.37	0.296
III	6	750	0.005	0.0652	74	0.39	0.386
IV	6	750	0.0075	0.1042	75	0.41	0.411
VI	6	750	0.01	0.1278	78	0.41	0.378
VII	2	750	0.02	0.1938	76	0.38	0.287

Tableau 9 : Effet de la densité de courant sur le rendement faradique et le titre en tungstène dans le dépôt.

L'ensemble des dépôts réalisés à différentes densités de courant conduisent à une variation relativement précise du rendement faradique en fonction de ce paramètre opératoire, à 750 tours par minute et une température voisine de 75°C , comme le montre la Figure 23 ci-dessous. Le rendement apparaît comme étant globalement une fonction décroissante de la densité de courant.

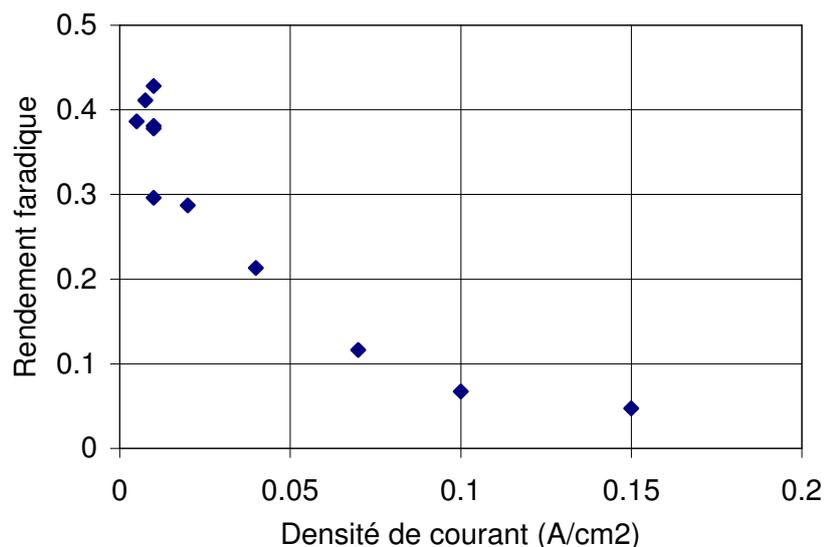


Figure 23 : Rendements faradiques de déposition d'alliage Ni-W à 750 tours par minute et 75°C environ ; durée de dépôt = 2 ou 6 heures.

III.3. Evaluation électrochimique des dépôts d'alliages produits

Ces essais ont été conduits avec les échantillons mentionnés dans le Tableau 12 plongés dans le milieu sulfurique 1 M contenant 2 ppm d'ions fluorures.

a. Courbes intensité-potentiel

Pour avoir plus de précision sur les courbes intensité potentiel, la méthode de mesure suivie est différente de celle utilisée classiquement, c'est-à-dire fixer l'intervalle de potentiel et la vitesse de balayage pour obtenir directement la courbe de polarisation. Dans notre cas, nous avons fait une mesure ampérométrique qui consistait à fixer douze valeurs de potentiel en allant de -800 mV à 600 mV et à mesurer les courants associés. La Figure 24 donne un exemple de variation de la densité de courant autour du temps pour deux potentiels cathodiques. Typiquement, le courant d'électrode est stabilisé au bout d'une minute ou moins.

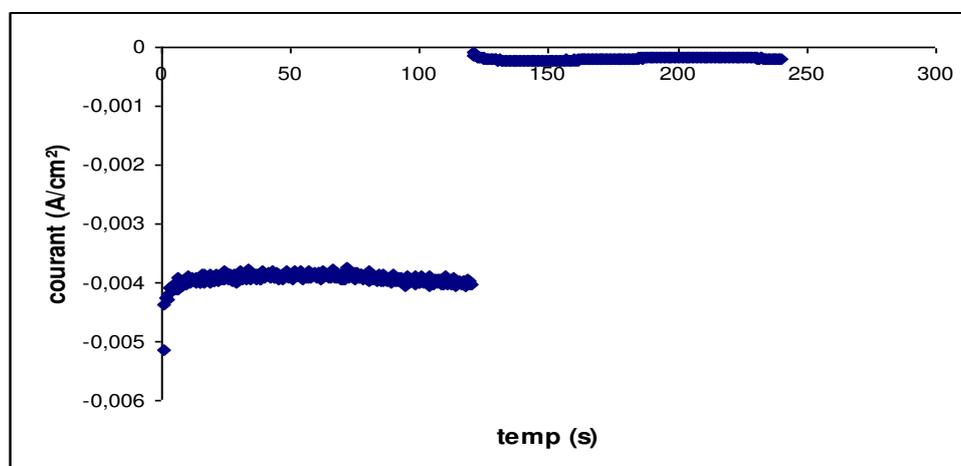


Figure 24 : Ampérométrie de l'échantillon IV dans le milieu sulfurique/fluorure pour les potentiels -400 mV et -200 mV/ECS

Une fois que le courant est plus ou moins stable, on déduit une valeur moyenne et celle-ci sera associée à la valeur du potentiel considéré. En suivant cette procédure nous obtenons une courbe de polarisation courant en fonction du potentiel. La Figure 25 donne le comportement électrochimique stationnaire des différents échantillons en comparaison avec le cuivre brut.

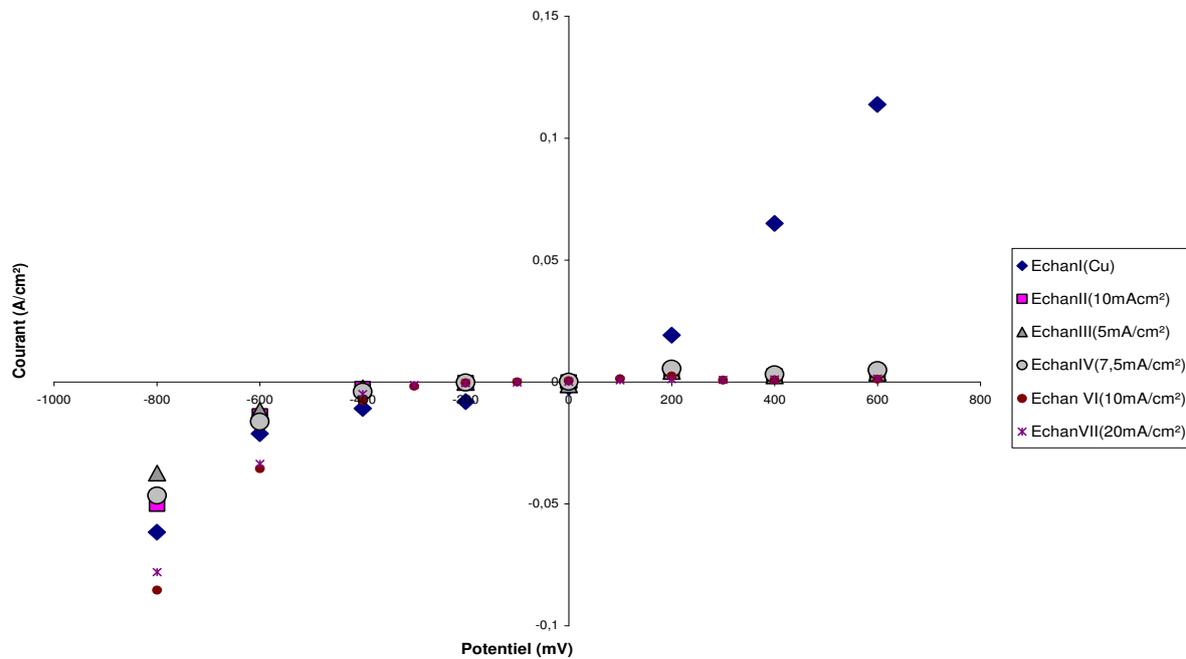


Figure 25: Courbes intensité potentiel en régime permanent pour les différents échantillons plongés dans le milieu sulfurique/fluorure. Le potentiel est mesuré par rapport à l'ECS.

En combinant le tableau 12 avec la figure 25, on peut distinguer un meilleur comportement pour les cas des échantillons VI et VII. C'est vrai que les rendements faradiques de ces deux derniers ne sont pas les plus élevés, mais on peut voir des dépôts avec des quantités de matière les plus élevées, ainsi qu'en observant la courbe voltammétrique : ces deux surfaces présentent les courants anodiques mesurés les plus faibles pour le dépôt de Ni-W, ceci s'explique par une résistance à la corrosion supérieure à celles présentées par autres dépôts. Pour nous c'est le critère le plus important pour la suite de notre étude.

La figure 26 établit la comparaison entre le graphite, l'inox 316 et le dépôt nickel-tungstène. Il apparaît sur la Figure que les courants anodiques sont plus importants sur le dépôt Ni-W (VII) que sur l'acier inox 316, lui-même plus élevé qu'avec le graphite, en dépit de la forte dispersion des résultats pour ce dernier matériau. Il semblerait que le cuivre revêtu de Ni-W soit davantage soit plus sensible à la corrosion, même si le courant n'augmente pas trop avec le potentiel.

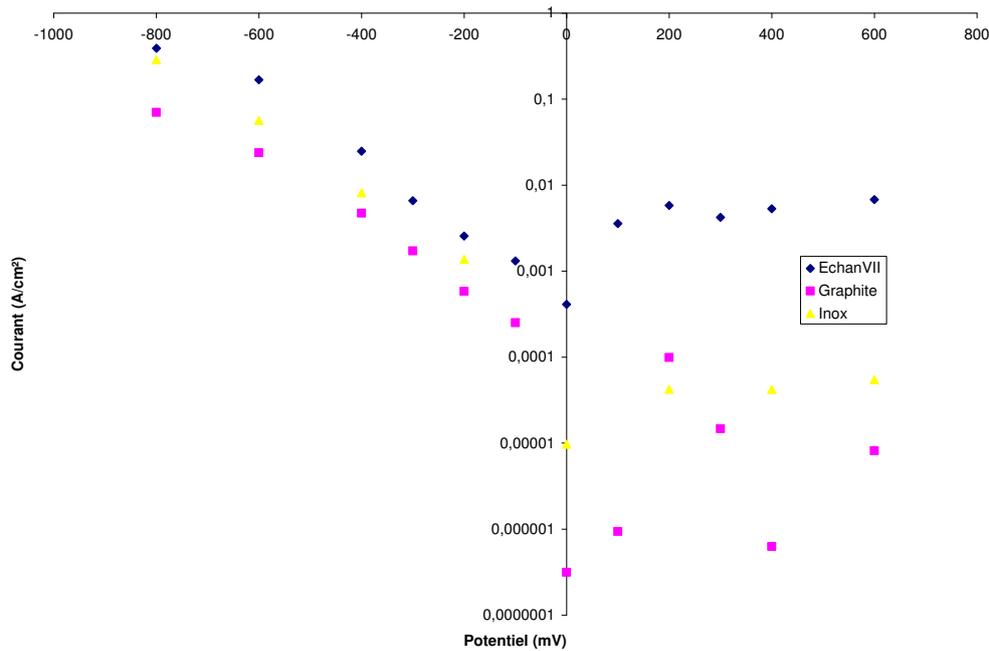


Figure 26: Courbes intensité-potentiel de différents matériaux dans le milieu sulfurique /fluorure. Le potentiel est mesuré par rapport à l'ECS.

b. Les mesures d'impédances

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été conduite à un potentiel fixe de 0 mV/SCE et pour une fréquence allant de 100 kHz à 1Hz et avec une amplitude de 10 mV. Quelques spectres d'impédance sont reportés sur la Figure 27.

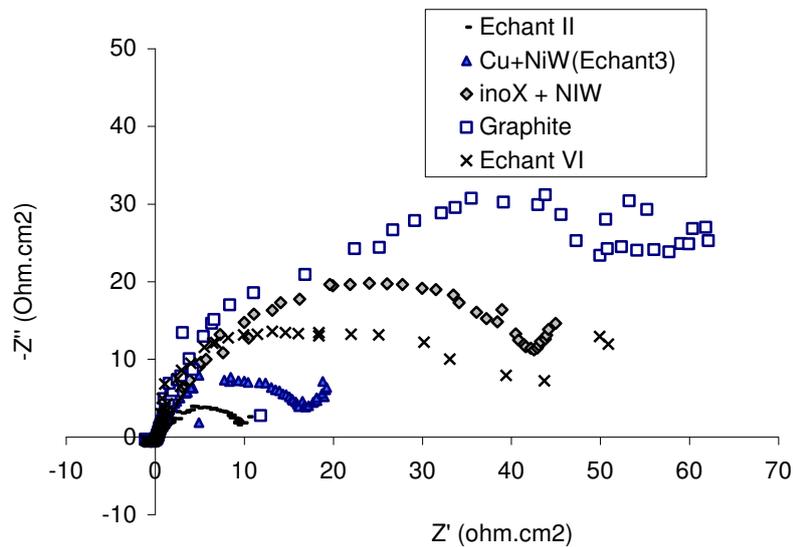


Figure 27: Spectres d'impédance de différents échantillons à 0 V/ECS en milieu sulfurique/fluorure.

Les spectres présentent la boucle classique à haute et moyenne fréquence d'un processus contrôlé par le transfert de charge. En assimilant notre cellule à un circuit R-[RQ], il est

possible de déterminer la pseudo-capacité Q , le coefficient alpha de l'élément à phase constante (CPE), la résistance de transfert de charge, R_{tc} , et la résistance ohmique entre l'électrode de travail et la référence. Les résultats de l'ajustement des spectres expérimentaux au modèle de circuit équivalent sont reportés dans le Tableau 13.

N° Echan	II	III	IV	VI	VII	Inox 316L	Graphite
$R_{ohm}(ohm)$	0.74	1.044	1.19	0.69	0.65	0.35	2.90
$R_{ct}(ohm)$	248	104	316	423	521	603	2100
alpha	0.71	0.85	0.76	0.78	0.84	1.04	0.88
$Q (10^{-3} C)$	5.96	1.913	4.30	2.98	3.39	0.095	0.43

Tableau 13 : Paramètres de l'impédance électrochimique de l'électrode Ni-W/Cu dans le milieu sulfurique/fluorure à 0 V/ECS.

Ce tableau nous montre clairement la différence entre les résistances de transfert de charge avec une tendance dans ce sens $III < II < IV < VI < VII < \text{Inox} < \text{Graphite}$. La résistance de charge augmente au fur et à mesure que la masse du dépôt de nickel-tungstène augmente, ceci implique une meilleure résistance à l'oxydation. Toutefois on est limité par la qualité du dépôt puisque une couche trop épaisse peut entraîner des contraintes mécaniques trop fortes, d'où la formation de craquelures, de fissures et des zones de substrat (cuivre) offertes à la corrosion. Par ailleurs, on retrouve également que l'acier 316L et surtout le graphite sont plus résistants à la corrosion, du moins au potentiel considéré.

c. Test de longue durée

Afin d'avoir plus d'arguments dans notre comparaison sur les différents matériaux, des tests de longue durée (environ 24 heures) de corrosion sur l'inox 316L ainsi que le cuivre couvert de nickel-tungstène ont été faits en imposant un courant anodique de 1.2 mA/cm^2 pendant 24 h dans la solution électrolytique modèle, simulant l'environnement de la pile à combustible à membrane.

J'ai représenté chacune des deux courbes à part en raison de la différence entre les deux potentiels mesurés. Les échelles de potentiel ont été toutefois gardées pour pouvoir les comparer. On peut remarquer la différence de stabilité entre les deux courbes, on voit bien la lente dégradation de l'inox 316L puisque le potentiel est en train de décroître alors que celle de l'alliage Nickel tungstène elle est relativement stable. On peut remarquer que le potentiel de l'électrode avec le nickel tungstène varie entre 1.14 et 1.15 V/ECS, alors que celui de l'inox316 est de 0.58 à 0.53 V/ECS. En comparant ces potentiels à ceux de la cathode d'une pile à combustible, on voit bien que l'alliage nickel tungstène est bien placé pour résister à l'oxydation, vu que le potentiel de la cathode ne dépasse que peu 0.7 V/ENH, soit 0.46/ECS. Il semblerait ainsi que les deux matériaux puissent être utilisés dans la pile à membrane.

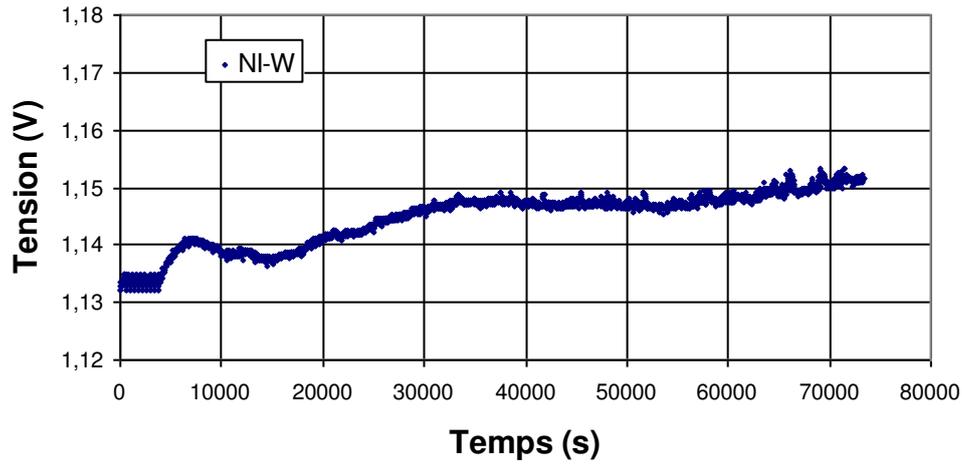


Figure 28 : Evolution du potentiel d'électrode Ni-W sur Cu (Echantillon VII) par rapport à ECS à une densité de courant de 1.2mA/cm^2 dans le milieu sulfurique/fluorure.

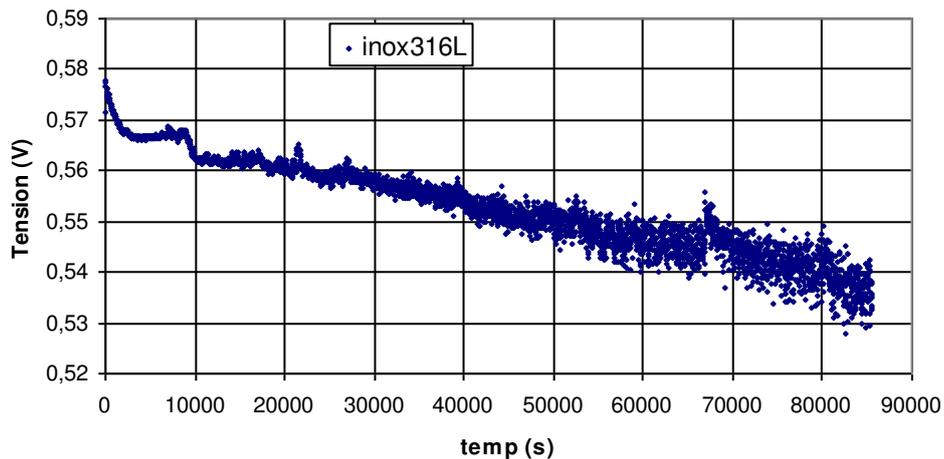


Figure 29 : Evolution du potentiel d'électrode en acier inox 316L par rapport à ECS à une densité de courant de 1.2mA/cm^2 dans le milieu sulfurique/fluorure.

Les analyses des solutions récupérées à l'issue des essais ont été faites à l'aide de la torche à plasma pour voir s'il y'a eu passage d'éléments métalliques par oxydation de l'électrode. Nous n'avons pu doser que le nickel, le fer, et le cuivre. Comme le montre le Tableau 14, les deux matériaux considérés ont subi une corrosion importante dans le milieu $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ et 2 ppm d'ions F^- . Il s'agit à présent de tester ces matériaux dans les conditions réelles, c'est-à-dire dans la pile à combustible. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)
Inox 316L	0	78.7	5005
Ni-W (VII)	0	1901	0

Tableau 14 : Composition des solutions après test de corrosion

IV- Essais des plaques bipolaires en inox et en nickel-tungstène sur la pile

IV.1- Introduction

Ces essais font suite aux tests électrochimiques réalisés dans un milieu liquide simulant les conditions de la pile à combustible (solution d'acide sulfurique en présence d'ions fluorure). Notre choix est fait sur l'inox 316L et l'alliage nickel tungstène déposé sur du cuivre pour concrétiser notre étude et réaliser les plaques bipolaires et les monter en pile à combustible avec un AME possédant une membrane de type 115.

Grâce à l'atelier mécanique du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, on a pu réaliser la gravure des plaques en acier inoxydable et en cuivre par fraisage. La gravure est en forme de serpent, avec un canal unique d'une largeur et d'une profondeur de 1,0 mm, la distance entre chaque partie rectiligne des canaux est de 0,8 mm et la plaque présente 28 canaux.

Préparation de la plaque en cuivre recouverte de l'alliage nickel-tungstène

La phase de l'application du dépôt de l'alliage nickel-tungstène est précédée par une préparation d'un support en cuivre en le gravant mécaniquement dans l'atelier laboratoire comme nous l'avons exposé précédemment. La partie extérieure de la plaque, à l'extérieur de la zone gravée, a été isolée électriquement par du ruban adhésif.

Le support ainsi préparé est plongé dans un bûcher contenant 1 L de bain électrolytique dont la composition est donnée dans le Tableau 5 de ce chapitre, l'agitation se fait avec un barreau aimant, l'anode est une grille en nickel d'une surface de 80 cm² et qui est placé en face de l'échantillon du côté des gravures.

La température du bain est fixée à 70°C, le chauffage de la solution est assuré par une résistance et la température est contrôlée par l'intermédiaire d'un thermomètre. Nous avons imposé pendant 2 h une densité de courant de 0,01 A/cm² par l'intermédiaire d'une alimentation continue. La surface requise pour le calcul du courant à appliquer était la surface externe, géométrique de la zone active de la plaque

Ces conditions opératoires sont les conditions utilisées pour l'échantillon 7 décrit précédemment. L'épaisseur théorique du dépôt est d'environ 7 µm. Une analyse visuelle, à l'œil nu et au microscope optique, a montré que le dépôt était couvrant, compact et relativement uniforme, avec une bonne adhérence.

Comme nous l'avons précisé plus haut, le graphite est le matériau le plus utilisé pour la conception des plaques bipolaires de la pile à combustible en raison de ses qualités de

résistance à la corrosion ainsi que ses conductivités thermique et électrique. Ce matériau sera notre référence au cours de cette étude.

Cette partie sera une étude comparative entre l'inox, l'alliage nickel-tungstène et le graphite. Elle consiste à étudier les performances et les résistances de la pile ainsi que le comportement et la résistance des métaux au cours du temps.

IV.2- Protocole expérimental

En accord avec la première partie de la thèse, nous avons travaillé sur la monocellule de 25 cm² avec deux humidités des gaz à l'entrée côté cathode 32% et 42% et nous avons gardé l'humidité constante à l'anode à 71 %. Nous n'avons pas travaillé à des humidités trop élevées à la cathode notamment 65% et 87% afin d'éviter tout risque de noyage de la pile.

Le vieillissement de la pile à combustible a été suivi avec un assemblage membrane-électrodes Baltic Fuel Cell. Cet assemblage possède une membrane d'un polymère voisin du Nafion, et son épaisseur est identique de celle d'une membrane Nafion 115. Ce choix de changement de l'électrolyte est la conséquence de l'augmentation de notre consommation des assemblages membranes-électrodes-diffuseurs ainsi que le prix relativement élevé des membranes «Electrochem» que nous avons utilisées au cours des expériences précédentes. Ceci ne va pas mettre en cause nos résultats puisque des tests sur les plaques en graphite sont faits avec cette membrane Baltic ce qui nous permettra de réaliser une comparaison avec les mêmes conditions expérimentales.

En premier lieu nous allons réaliser une comparaison des courbes de polarisation et les résistances ohmique et transfert de charge entre les trois plaques bipolaires graphite, inox 316 et le nickel-tungstène déposé sur du cuivre.

Toutefois la question primordiale est la suivante: comment ces matériaux vont se comporter avec le milieu agressif de la pile ? La réponse à cette question fera l'objet de la deuxième étape, elle consiste à étudier le degré de résistance de nos matériaux de plaque l'inox 316 et du cuivre recouvert d'alliage nickel tungstène et ceci en faisant subir un fonctionnement pendant 1000 heures à la pile pour une humidité à la cathode de 32%.

Durant ces 1000 heures nous allons imposer quatre courants 6, 7, 8 et 9 A selon la répartition suivante :

6 A	66 heures
7 A	90 heures
8A	106 heures
9A	738 heures

Cette distribution des durées est arbitraire vue notre ignorance des allures des courbes de polarisation pour un balayage de courant à long terme. Comme la pile fonctionne 24 heures par jour et afin d'éviter une décroissance trop forte de la tension et donc un arrêt forcé de la pile, nous avons préféré commencer avec des valeurs moyennes de courant.

Suivant les courbes de tension obtenues, nous faisons croître le courant imposé ainsi que le temps de balayage et ceci pour pousser la pile à ses limites.

IV.3- Comparaison des plaques bipolaires en graphite, Inox et Nickel-tungstène

Ce travail consiste à réaliser des séries d'expériences sur la pile à combustible, tester l'électrolyte et le comportement des plaques bipolaires en serpentin, en graphite, ou en inox 316 ou en cuivre recouvert de Nickel-tungstène avec la membrane 115 Baltic.

Rappelons que tous les essais ont été faits avec une humidité relative en entrée anode de 71%, alors que celle de la cathode est variée entre 32% et 42% et les coefficients stœchiométriques à l'anode et à la cathode est de 3, le courant imposé varie de 1 A à 9 A et la durée de mesure est d'une heure.

Nous s'intéresserons à la courbe intensité potentiel, la résistance ohmique et la résistance de transfert de charge déduite des traitements des spectres d'impédance.

IV.3.1- Suivi de tension

Les résultats de suivi de tension pour les différentes humidités ainsi que les trois matériaux des plaques bipolaires sont données dans la figure suivante :

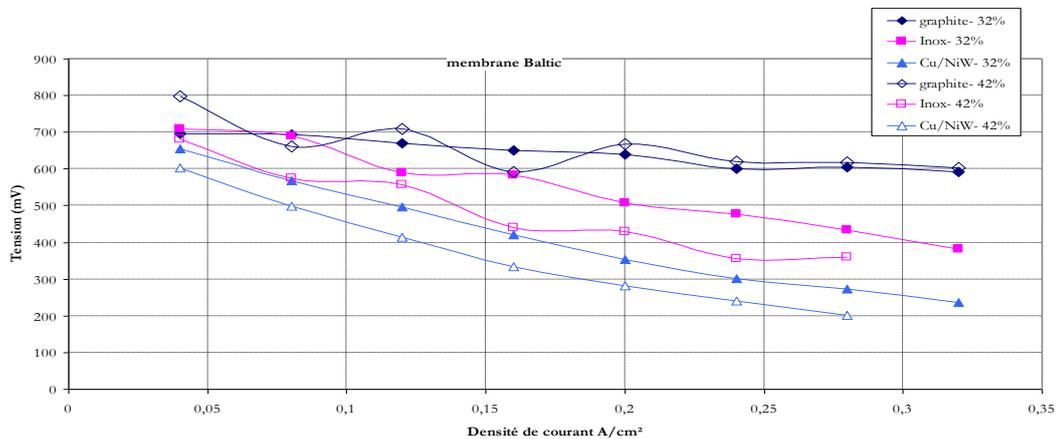


Figure 30 : Courbes de suivi de tension avec les différentes plaques

Nous pouvons remarquer que la tension est maximum pour l'humidité la plus élevée (42%) pour les trois matériaux de plaque bipolaire, ceci est logique et confirme ce que nous avons tiré des autres études : l'augmentation de l'humidité augmente la conductivité de la membrane.

Ce phénomène est davantage marqué pour les plaques bipolaires en inox et en alliage nickel-tungstène et la différence de tension entre les deux humidités peut atteindre 100 mV.

La Figure 30 de polarisation nous fournit une comparaison entre les trois matériaux qui sont le graphite, l'inox et l'alliage nickel tungstène avec la même membrane 115 Baltic. Cette figure nous montre des valeurs de tensions supérieures pour le cas des plaques en graphite par rapport aux autres matériaux. Pour le cas de la plaque en inox on voit moins l'écart de tension pour les faibles courants par contre la différence peut atteindre 200 mV pour les courants élevés. La plaque en cuivre recouvert de l'alliage nickel-tungstène présente l'écart le plus important avec la plaque en graphite : il est de 200 mV pour un courant de 1 A et atteint les 400 mV à 8A.

En se basant sur les résultats des courbes de polarisation nous pouvons classer les matériaux comme suit : cuivre/ Ni-W < inox 316 < graphite.

On peut se demander à ce niveau si cette différence est due à une dégradation immédiate des matériaux, causée par une éventuelle corrosion ? En fait l'existence de ce phénomène peut déclencher des réactions secondaires au sein des électrodes, ce qui peut modifier le potentiel de chacune des deux électrodes et ainsi celle de la tension de cellule.

IV.3.2- Résistances

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'ajustement des spectres d'impédance permet de calculer les propriétés de la pile dont les résistances ohmique et de transfert de charge. Les valeurs de résistance de la membrane et de transfert de charge à la cathode obtenues par l'ajustement sont reportées dans les figures 31 et 32 en fonction de la densité de courant pour les différentes humidités ainsi que les différents matériaux.

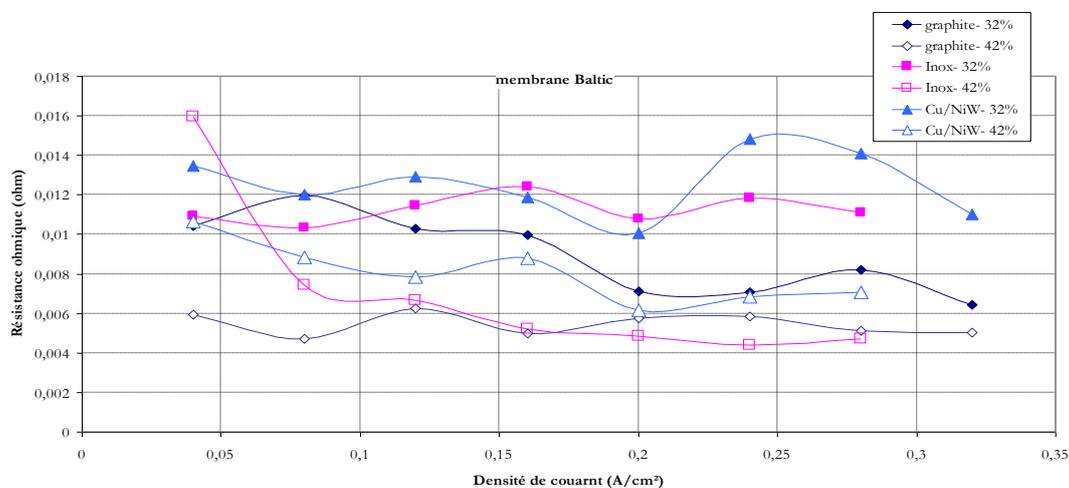


Figure 31 : Résistances ohmiques en fonction de la densité de courant et des plaques bipolaires pour une membrane 115 Baltic

La figure 31 présente une variation de la résistance ohmique avec l'humidité, la densité de courant ainsi que les matériaux des plaques bipolaires. Nous voyons bien une tendance entre ces courbes avec l'humidité, les résistances diminuent avec l'augmentation de l'humidité ce qui est en accord avec la littérature et un raisonnement intuitif.

Le changement du matériau de conception des plaques en inox, en graphite et en cuivre recouvert de nickel-tungstène ne donne pas une tendance nette entre les valeurs de résistance ohmique, au contraire on observe un chevauchement de ces courbes. Donc plutôt nous pouvons parler d'une ressemblance pour les trois cas de plaques. Ceci en accord avec les études précédentes puisque la résistance de la membrane ne dépend pas, a priori, du matériau des plaques, du moins tant que le matériau membranaire n'a pas subi de vieillissement induit par la présence de cations métalliques qui viendraient complexer le polymère échangeur de cations.

Sur la figure 32 nous représentons la résistance de transfert de charge pour le compartiment cathodique en fonction de la densité de courant pour les deux humidités étudiées 32% et 42% et pour les trois plaques bipolaires utilisées dans cette partie.

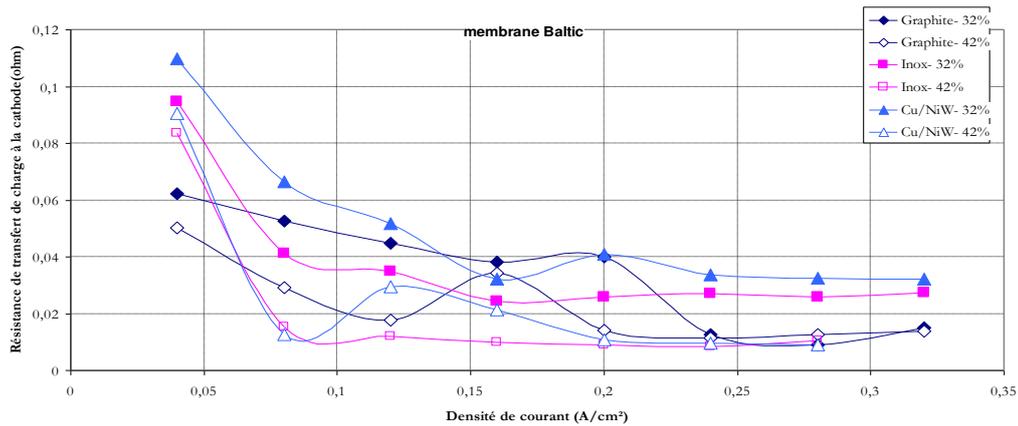


Figure 32 : Résistances de transfert de charge cathodique en fonction de la densité de courant

La résistance de transfert de charge à la cathode varie de manière décroissante avec la densité de courant, comme le laisse présager une loi de Tafel pour exprimer la dépendance de la densité de courant avec la surtension cathodique (Figure 32).

La Figure 32 nous donne pas une différence claire entre les valeurs de la résistance de transfert de charge selon la nature du matériau de plaque bipolaire, même si on observe une légère infériorité de cette résistance pour le cas de la plaque en graphite pour de faibles densités de courant. A fortes densités de courant, les résistances de transfert de charge mesurée avec les plaques de cuivre revêtues de Ni-W sont tout de même relativement élevées, ce qui est en accord avec les faibles valeurs de la tensions mesurées dans ces conditions (Figure 30)

Nous avons également comparé les résistances ohmiques et les résistances de transfert de charge cathodique obtenu avec la membrane Baltic avec celles obtenu avec la membrane Electrochem avec les plaques en graphique. Les résultats seront donnés dans les Figures 33 et 34.

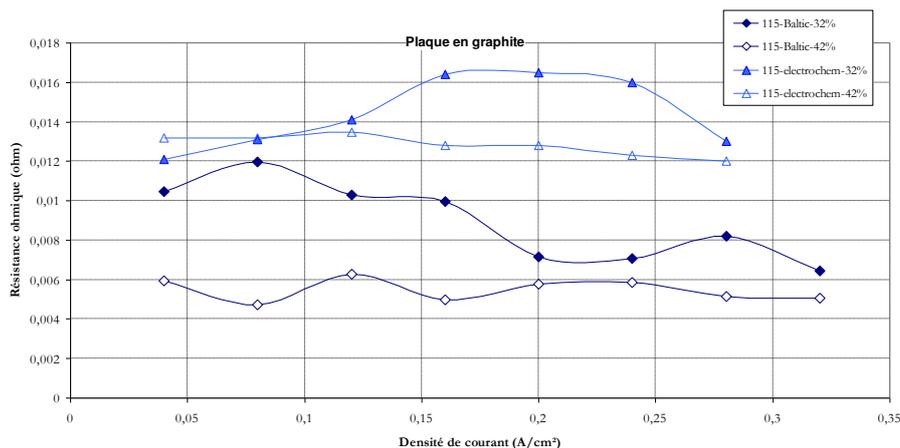


Figure 33 : Comparaison des résistances ohmiques pour la membrane Electrochem et la membrane Baltic. Plaques bipolaires en graphite

Nous pouvons déduire de la figure 33 que les résistances ohmiques présentées par la membrane Electrochem sont nettement supérieures aux résistances ohmiques obtenues par la résistance Baltic. Comme ces deux membranes ont la même épaisseur, on pourrait déduire

que leurs matériaux de conception sont différents, le matériau de la membrane Baltic est plus conducteur que celui de la membrane Electrochem. Une autre explication serait le changement de design de plaques bipolaires entre les deux séries d'essais, le serpentin classique utilisé ici étant, plus performant quant à l'hydratation de la membrane que le serpentin avec cinq canaux en parallèles de la cellule Electrochem. Ce point n'est qu'une hypothèse qui devrait être confirmée.

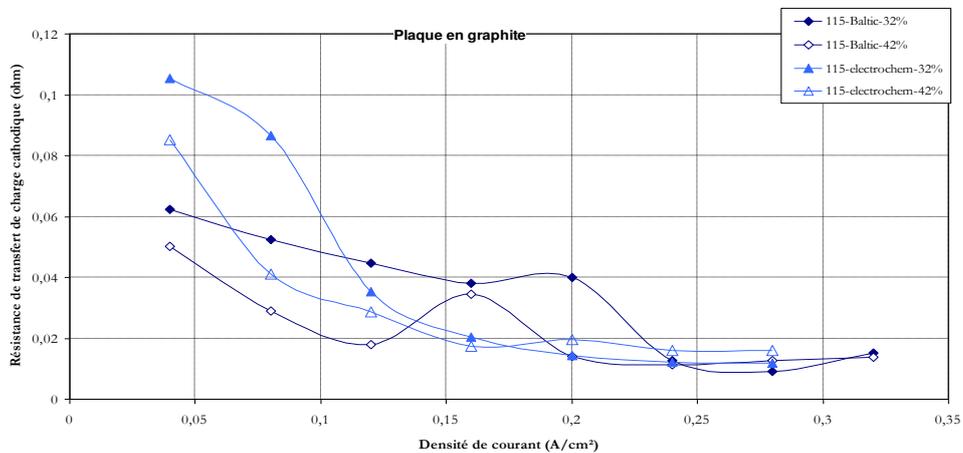


Figure 34 : Comparaison des résistances de transfert de charge cathodique pour la membrane Electrochem et la membrane Baltic. Plaques bipolaires en graphite.

La figure 34 illustre l'évolution de la résistance de transfert de charge cathodique entre la membrane 115 Baltic et la membrane Electrochem. Le travail est réalisé sur une plaque en graphite « serpentin » avec une humidité à l'anode de 71% et à la cathode de 32% et 42%.

On remarque que les courbes sont relativement superposées l'une sur l'autre à en dépit d'une légère supériorité des valeurs de la résistance de charge cathodique pour le cas de la membrane Electrochem pour les faibles densités de courant.

IV.3.3- Tests de longue durée

- Tension

Les tests faits à long terme pour les deux cas de plaque étudiés sont donnés dans les figures 35 et 36.

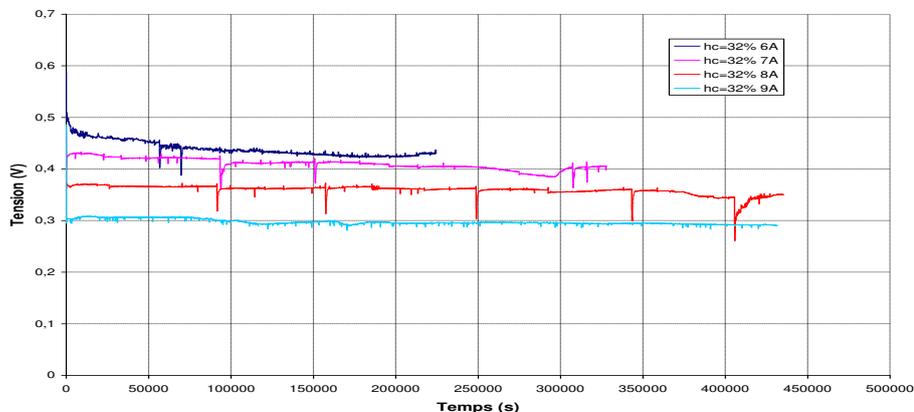


Figure 35 : Evolution de la tension au cours du temps (plaques bipolaires serpentin Inox).

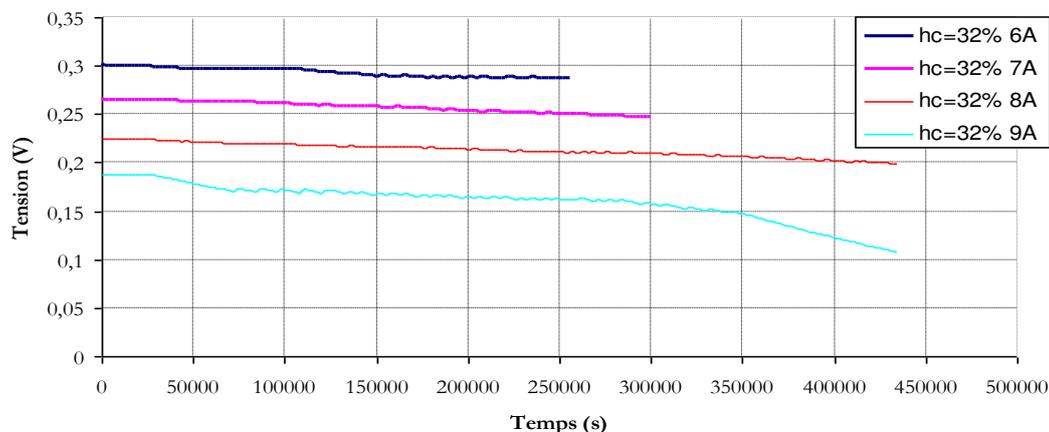


Figure 36 : Evolution de la tension au cours du temps (plaques bipolaires serpentin en cuivre revêtue de nickel-tungstène).

La figure 35 montre l'évolution de la tension en fonction du temps pour le cas de la plaque en inox 316L. On constate bien que même après une longue durée de travail les tensions restent relativement constantes, ce qui implique que la membrane conserve ses performances et le vieillissement n'a pas été observé de manière très nette au cours du temps. Il semble donc que la plaque en inox 316 n'ait pas encore subi de dégradation. Ceci nous laisse dire qu'au bout de 1000 heures, cette plaque en inox n'a pas endommagé l'assemblage membrane électrodes.

La figure 34 nous donne le suivi de tension en fonction du temps pour la plaque en cuivre revêtue d'alliage nickel-tungstène, pour les courants 6, 7, 8 et 9 A et pour une humidité des gaz à l'entrée cathode de 32%. Les trois premières courbes qui correspondent à 6, 7, et 8 A paraissent relativement stables ; en revanche les valeurs sont très inférieures à celles obtenues avec les plaques en inox et en graphite ce qui avait été précédemment observé (Figure 30). La courbe relative à 9 A présente une chute de tension de 80 mV elle passe de 188 mV à 107 mV, ceci peut être le résultat d'une augmentation de la résistance ohmique de la membrane, phénomène causé par un probable passage d'ions métalliques dans la membrane.

Cette hypothèse peut être confirmée par le calcul des résistances ohmiques de la membrane déduites des spectres d'impédance.

- Impédance

Afin de suivre l'évolution des caractéristiques de la membrane au cours de mille heures, nous avons tracé régulièrement des spectres d'impédance pour un courant de 1 A et pour une humidité à la cathode de 32%. Ces mesures sont faites tout le long des tests à long terme après chaque intervalle de temps.

L'interprétation des spectres d'impédance a permis de déduire les valeurs des résistances ohmiques et de transfert de charge au cours du temps. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 14: Résistances ohmiques, de transfert de charge aux deux électrodes et de diffusion à la cathode la pile à 1A en fonction du temps, au cours des essais de vieillissement

	Inox 316L		Cuivre/ Ni-W	
Temps (h)	R_{ohm} (Ohm)	$R_{tc,c}$ (Ohm)	R_{ohm} (Ohm)	$R_{tc,c}$ (Ohm)
0	0.0139	0.0772	0.0145	0.0667
15	0.0150	0.0771	0.0166	0.0773
48	0.0157	0.0725	0.0175	0.0987
62	0.0162	0.1095	0.0182	0.0876
100	0.0162	0.169	0.0181	0.1235
750	0.0174	0.0704	0.0191	0.1340
1000	0.0192	0.0720	0.0209	0.1123

On remarque que la résistance ohmique de la membrane semble augmenter au cours du temps, avec un taux d'environ 40% pour la plaque en inox et de 45% pour la plaque en cuivre recouverte de l'alliage nickel-tungstène en 1000 heures. Malgré la présence de deux chiffres surprenants quant à la résistance de transfert de charge à la cathode pour la plaque en inox, il semble que R_c ne soit pas affectée par le fonctionnement de longue durée. Par contre la résistance de transfert de charge pour le cas de la plaque cuivre/Ni-W a augmenté d'environ 68%, ce qui est énorme. Ceci peut expliquer la dégradation au cours du temps de la courbe de tension pour un courant de 9 A qui apparaît en Figure 36.

Références bibliographique

- [1] Prater K.B., Solid polymer fuel cells for transport and stationary applications, *J. Power Sources* 61 (1996) 105-109.
- [2] Watkins D., in *Fuel Cell Systems*, L. Bloemen and Mugerwa Editors, Plenum Press New-York (1999).
- [3] Scott Weil K. et al.. DOE Hydrogen Program, FY Report (2005) 876-881.
- [5] Brett D., Brandon N., *Fuel Cell Review*, Feb-March 2005, 7714.
- [4] Makkus R.C., Janssen A.H.H., de Bruijn F.A., Mallant R.K.A.M., Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC, *J. Power Sources*, 86 (2000) 274-282.
- [6] Blunk R. Hassan Abd Elhamid M., Lisi D., Mikhail Y., Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications, *J. Power Sources* 156 (2006) 151-157.
- [7] Maheshwari P.H., Mathur R.B., Dhama T.L., Fabrication of high strength and a low weight composite bipolar plate for fuel cell applications, *J. Power Sources*, xxx (2007) xxx.
- [8] Jayaraj J., Kim Y.C., Seok H.K., Kim K.B., Fleury E., Development of metallic glasses for bipolar plate applications, *Materials Science and Engineering A* 449-451 (2007) 30-33.
- [9] Davies D.P., Adcock P.L., Turpin M., Rowen S.J., Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells, *J. Power Sources* 86 (2000) 237-242.
- [10] Wang H.W., Sweikart M.A., Turner J.A., Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 115 (2003) 243-251.
- [11] Makkus R.C., Janssen A.H.H., de Bruijn F.A., Mallant R.K.A.M., Stainless steel for cost-competitive bipolar plates, *Fuel Cells Bulletin*, N°17 (1999) 5-9.
- [12] Tawfik H, Hung Y, Mahajan D., Metal bipolar plates for PEM fuel cells – A review, *J. Power Sources*, 163 (2007) 755-767.
- [13] Kim J.S., Peelen W.H.A., Hemmes K., Makkus R.C., Effect of alloying elements on the contact resistance and the passivation behaviour of stainless steels, *Corrosion Science* 44 (2002) 635-655.
- [14] Lee S.J., Huang C.H., Lai J.J., Chen Y.P., Corrosion-resistant component for PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 131 (2004) 162-168.
- [15] Li M.C., Zeng C.L., Luo S.Z., Shen J.N., Lin H.C., Cao C.N., Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1735-1741.
- [16] Agneaux A., Plouzenec M.H., Antoni L., Granier J., Corrosion behaviour of stainless steel plates in PEMFC working conditions, *Fuel cells* 1 (2006) 47-53.
- [17] Li M., Luo S., Zeng C., Shen J., Lin H., Cao C., Corrosion behaviour of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments, *Corrosion Science* 46 (2004) 1369-1380.
- [18] Cho E.A., Jeon U.S. Hong S.A., Oh I.H., Kang S.G., Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates, *J. Power Sources* 142 (2005) 177-183.

- [19] Wang Y., Northwood D.O., Effects of O₂ and H₂ on the corrosion of SS316L metallic bipolar plate materials in simulated anode and cathode environments of PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6793-6798.
- [20] Hornung R., Kappelt G., Bipolar plate materials development using Fe-based alloys for solid polymer fuel cells, *J. Power Sources* 72 (1998) 20-21.
- [21] Murphy O.J., Cisar A., Clarke E., *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3829-3840.
- [22] Hodgson D.R., May B., Adcock P.L., Davies D.P., New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 96 (2001) 233-235.
- [23] Wind J., Späh R., Kaiser W., Böhm G., Metallic bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 105 (2002) 256-260.
- [24] Huijsmans, Kraaij G.J., Makkus R.C., Rietveld G., Sitters E.F., Reijers H.T.J., An analysis of endurance issues for MCFC, *J. Power Sources* 86 (2000) 117-121.
- [25] Zafar I, Guiheen J., Dave N., Timothy R., World Patent WO00, 128, 019 (19 April 2001).
- [26] Matsumoto T., Niikura J., Ohara H., Uchida H., Guoten H., Hatoh K., Yasumoto E., Kanbara T., Nishida K., Sugawara Y., European Patent EP1, 094, 535 (25 April 2001).
- [27] Wang H., Turner J.A., SnO₂:F coated ferritic stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates, *J. Power Sources* 170 (2007) 387-394.
- [28] Hong S.T., Scott Weil K., Niobium-clad 304L stainless steel PEMFC bipolar plate material tensile and bend properties, *J. Power Sources* 168 (2007) 408-417.
- [29] Brooman E.W., Corrosion performance of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: chromium – Part II, *Metal Finishing*, July 2000, 39-45.
- [30] Abdel Hamid Z., Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants, *Materials Letters*, 57 (2003) 2558-2564.
- [31] Cosset F., Contous G., Célerier A., Machet, J., Deposition of corrosion-resistant chromium and nitrogen-doped chromium coatings by cathodic magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 79 (1996) 25-34.
- [32] Donten M., Cesiulis H., Stojek Z., Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1405-1412.
- [33] Eliaz N., Sridhar T.M., Gileadi E., Synthesis and characterization of nickel-tungsten alloys by electrodeposition, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893-2904.
- [34] Thyssen France S.A., *Le multiproduit Aciers, Métaux non ferreux, Plastiques*, Edition n°1 – janvier 1995
- [35] Y. P. Soulé, *Manuel technique des aciers inoxydables*,
- [36] <http://lemntech.com/stainless-steel>
- [37] Wang L., Kim D.S, Kim M., Nam K. S., Chang D., Kwon S. C., Microstructure of electroplated hard chromium coatings after plasma nitrocarburizing, *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003) 650-654.
- [38] Nam K-S., Lee K-H., Kwon S-C., Lee D-Y., Song Y-S., Improved wear and corrosion resistance of chromium (III) plating by oxynitrocarburising and steam oxidation, *Materials Letters* 58 (2004) 3540-3544.

- [39] Salauze J., *Traité de Galvanoplastie*, Dunod, Paris (1969).
- [40] Wang H, Turner, J.A., Li X. N., Bhattacharya R, SnO₂ :F coated austenite stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates, *J. Power Sources*, 171 (2007) 567-574.
- [41] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical methods. Principles and applications*, Wiley and Sons, New York (1979).
- [42] Boillot M., *Thèse de doctorat, INPL Nancy* (2005).
- [43] Obradovic, M. D., Bosnjadov G. Z., Stevanovic R. M., Maksimovic M. D., Despic A. R, Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 4201-4207
- [44] Brenner, A, “*Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*”, Academic Press, New York (1963).
- [45] Obradovic, M.D., Stevanovic R.M., Despic A.R., Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 552 (2003) 185-196.
- [46] Robertson A., Erb U., Palumbo G., Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials, *Nanostructured Materials*. 12 (1999) 1035–1040.
- [47] Mizushina, I., Hang P.T., Hansen H.N., Somers M.A.J., Residual stress in Ni-W electrodeposits, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 6128-6134.
- [48] Eliaz, N., Sridhar T.M., Gileadi E., Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893-2904.
- [49] Yamasaki, T., Schlossmacher P., Ehrlich K., Ogino Y., Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization, *Nanostructured materials*, 10 (1998) 375-388.
- [50] Srimanan
- [51] PWA 36975: Electroplated NiW—thin deposit (Alloy Ni-500). <http://www.enthone.com>.
- [52] Schloßmacher P., Yamasaki T., *Microchimica Acta* 132 (2000) 309.
- [53] Clark, D., Wood D., Erb U., Industrial applications of electrodeposited nanocrystals, *Nanostructured Materials*, 9 (1997) 755.
- [54] Ma M, Donepudi, V.S., Sandi, G., Sun, Y.K., Prakash J., Electrodeposition of nanostructured nickel-21% tungsten alloy and evaluation of oxygen reduction reaction in a 1% sodium hydroxyde solution, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4411-4416.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Les travaux décrits dans le présent mémoire de thèse ont montré l'influence de l'humidité, de certaines caractéristiques des plaques bipolaires telle que design et nature du matériau, et de l'épaisseur de la membrane dans la cellule, sur les performances de la pile.

Dans une première partie, nous avons réalisé de nombreuses expériences sur une cellule de 25 cm² munie des plaques en graphite, d'une part sur la membrane en Nafion 112, 115 et 117, avec deux géométries de canaux d'alimentation : les conclusions obtenues sont en bonne cohérence avec celles dégagées de la littérature.

Durant ces travaux nous avons dégagé l'importance d'une bonne maîtrise de la gestion de l'eau dans les piles à combustible à distribution de gaz par canaux. L'eau doit être en quantité suffisante en entrée de pile pour éviter que les gaz sous-saturés ne viennent assécher la membrane et réduire sa conductivité protonique. Par ailleurs, si en sortie de pile, l'eau produite par la pile n'est pas évacuée de manière efficace, elle peut gêner la diffusion des gaz vers la zone active des électrodes, voire même endommager la structure carbonée de l'électrode.

Alors que les baisses de performances de la pile liées à la conductivité de la membrane ont longuement été étudiées et mises en évidence expérimentalement par de nombreux auteurs, l'étude bibliographique a révélé un réel manque de connaissances des problèmes d'engorgement en eau des électrodes et des canaux de distribution des gaz. Pour répondre à ce manque de connaissance, un banc expérimental a été construit. Son but principal était de permettre la visualisation des écoulements diphasiques dans les gravures des plaques bipolaires pour les deux designs de plaques afin de comprendre les problèmes d'engorgement en eau. Nous avons pu voir des difficultés d'évacuation d'eau pour le cas des plaques en serpentin pour les humidités élevées ce qui a provoqué la formation de bouchons d'eau. Ce phénomène est moins flagrant pour les plaques plot ; en revanche nous avons constaté une mauvaise distribution de l'eau au sein de la plaque.

Il serait intéressant de tester des nouvelles formes de canaux et de les comparer aux formes existantes. Ces nouvelles géométries de canaux permettent de localiser l'eau préférentiellement au fond du canal. Maintenant que la localisation préférentielle de l'eau dans les canaux de distribution des gaz est un peu mieux connue, l'étude sur les solutions technologiques pour améliorer la gestion de l'eau (humidification interne, élimination de l'eau liquide en excès) pourra être reprise. Par ailleurs, la détection de bouchons ou de gouttelettes dans les canaux fait l'objet d'une thèse au laboratoire au moyen d'une technique électrochimique avec une paire d'électrodes très minces fixées sur les parois opposées d'un canal, en plus des essais de visualisation.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons étudié la tenue électrochimique de différents aciers et alliages dans l'objectif de trouver un matériau candidat pour la production de plaques bipolaires métalliques pour piles à combustible à membrane. Les résultats nous ont conduit à choisir l'inox 316L et l'alliage nickel tungstène déposé sur du cuivre comme candidat vues leurs bonnes résistances à la corrosion dans un milieu liquide simulant l'environnement de la pile. Par ailleurs, les essais réalisés avec des plaques en acier

inoxydable 316 ou bien en cuivre revêtu d'alliage nickel tungstène selon un modèle de gravure (serpentin) ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- l'utilisation de plaques métalliques entraîne une certaine diminution de la tension disponible.
- la tension mesurée à courant fixé est relativement stable dans le temps (plusieurs centaines d'heures), ce qui montre que le vieillissement de l'assemblage membrane-électrodes est relativement faible.
- L'acier inox 316L résiste mieux que le cuivre revêtu d'alliage nickel tungstène dans la pile, en accord avec ce que l'on avait observé en solution.

L'avenir de cette technique repose vraisemblablement sur des matériaux-substrats possédant une bonne résistance à la corrosion, mais également une dureté limitée afin de rendre possible les opérations mécaniques lors de la production de plaques telles que gravure ou emboutissage. Cette plaque substrat, après opération mécanique, devra être revêtue d'une fine couche d'un matériau plus dur, plus résistant, probablement produit par des techniques non électrolytiques, mais des techniques telles que CVD ou ion-sputtering. Un projet sur ce thème a démarré récemment à Nancy, avec l'aide de l'INPL et la participation de deux autres laboratoires dont le Laboratoire de Science et Génie des Surface à Nancy pour les aspects « matériaux ».

Annexe

Résultats de l'interprétation des spectres d'impédance du fonctionnement de la pile Electrochem selon l'humidification des gaz et l'épaisseur de la membrane et le design de la plaque bipolaire

Annexes

1- Résistance de transfert de charge

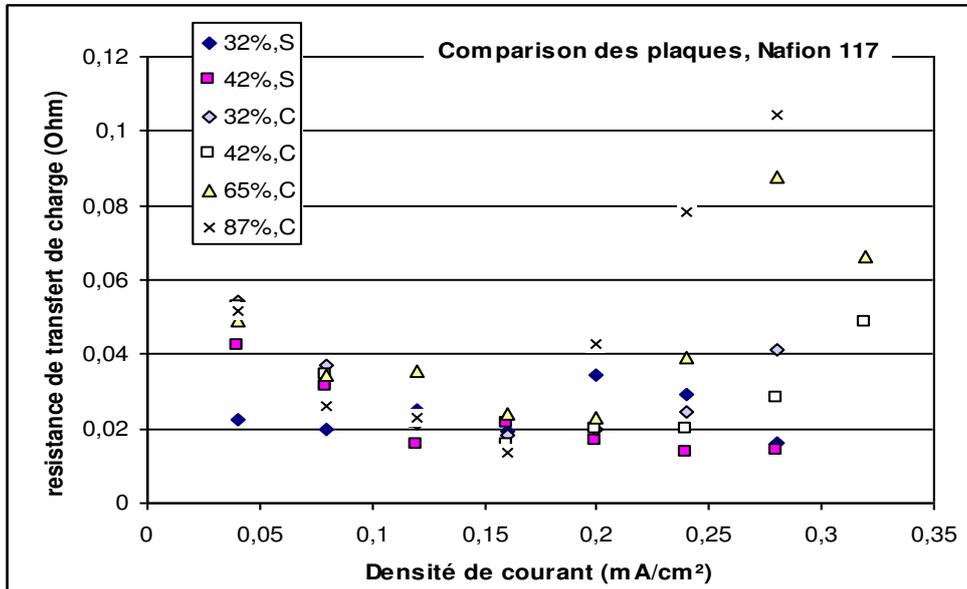


Figure 1 : Comparatifs des valeurs de la résistance de transfert de charge à la cathode pour la membrane 117

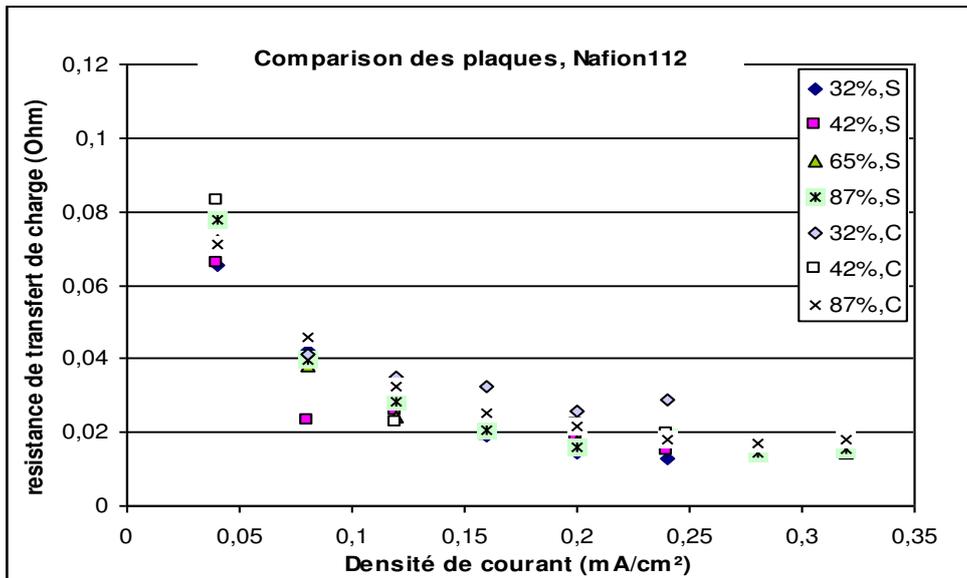


Figure 2 : Comparatifs des valeurs de la résistance de transfert de charge à la cathode pour la membrane 112

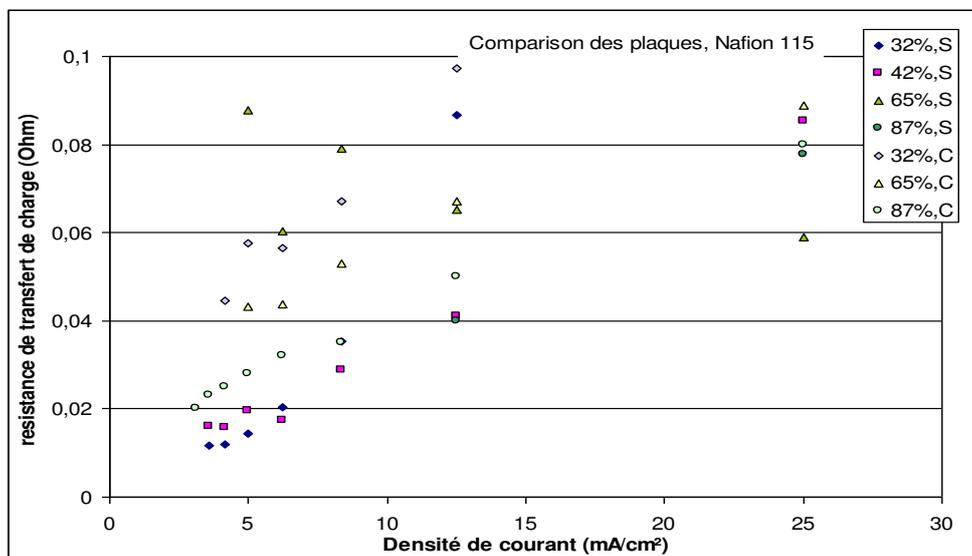


Figure 3 : Comparatifs des valeurs de la résistance de transfert de charge à la cathode pour la membrane 115

2- Résistance de diffusion

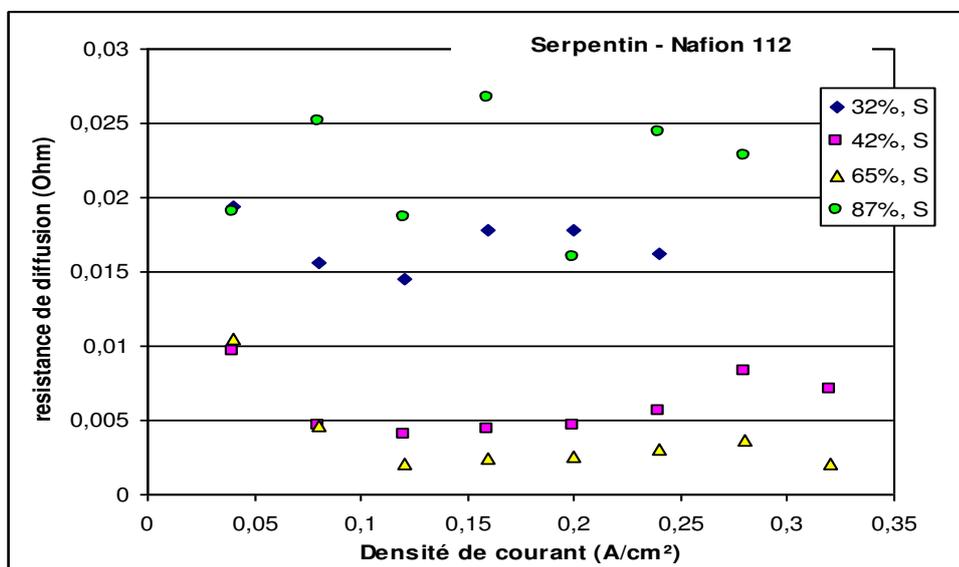


Figure 4 : Comparatifs des valeurs de la résistance de diffusion à la cathode pour la membrane 112 pour une plaque en serpentin

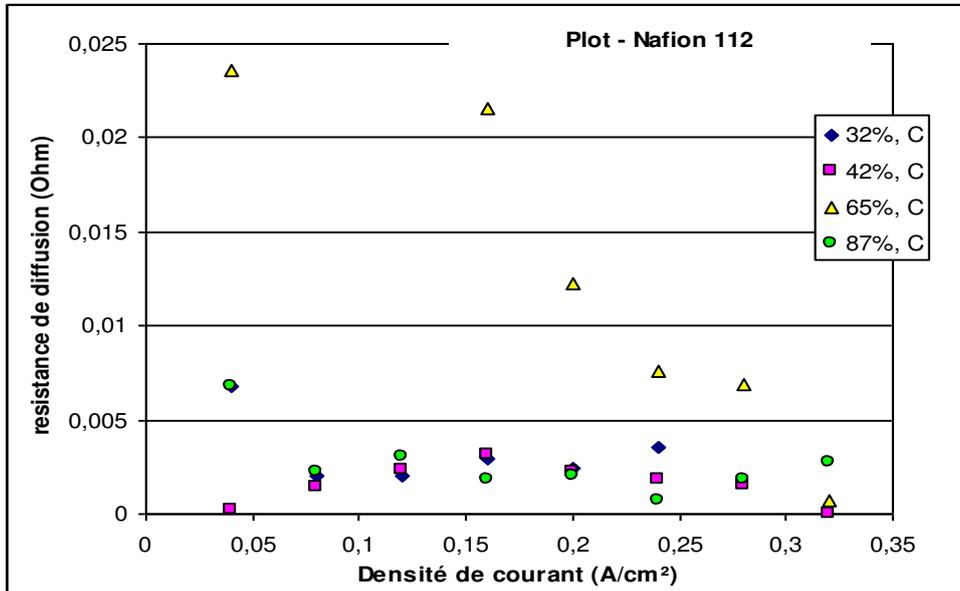


Figure 5 : Comparatifs des valeurs de la résistance de diffusion à la cathode pour la membrane 112 pour une plaque plot

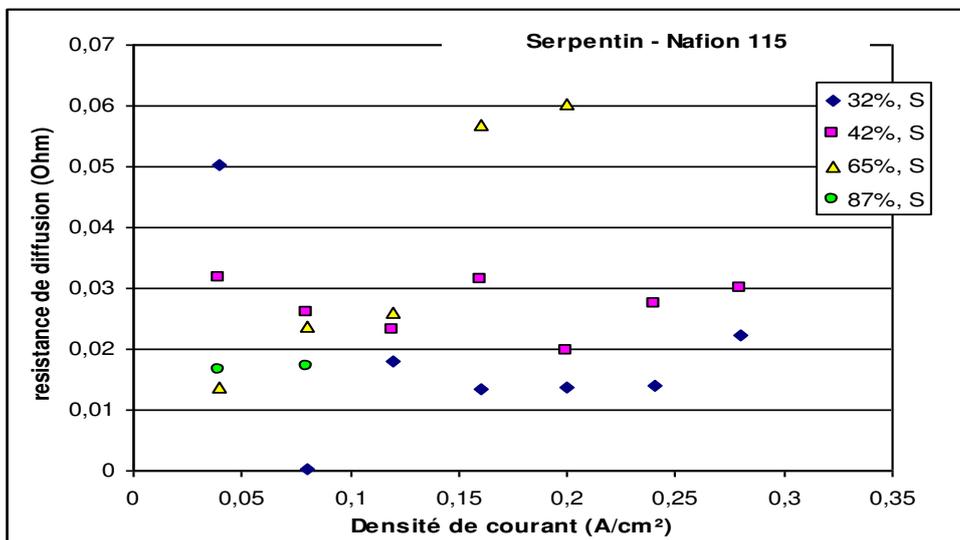


Figure 6 : Comparatifs des valeurs de la résistance de diffusion à la cathode pour la membrane 115 pour une plaque en serpentin

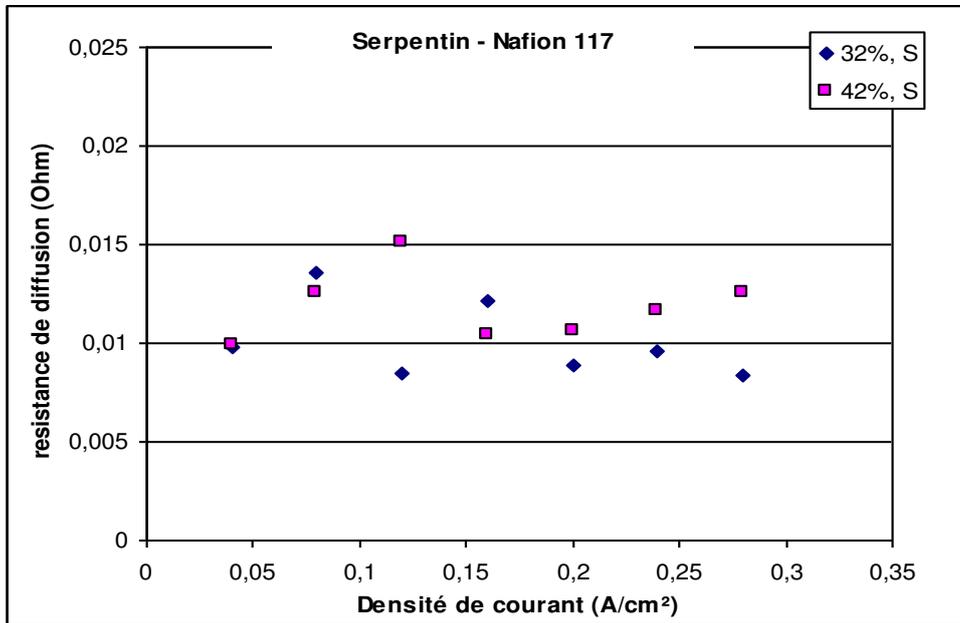


Figure 7 : Comparatifs des valeurs de la résistance de diffusion à la cathode pour la membrane 117 pour une plaque en serpentin

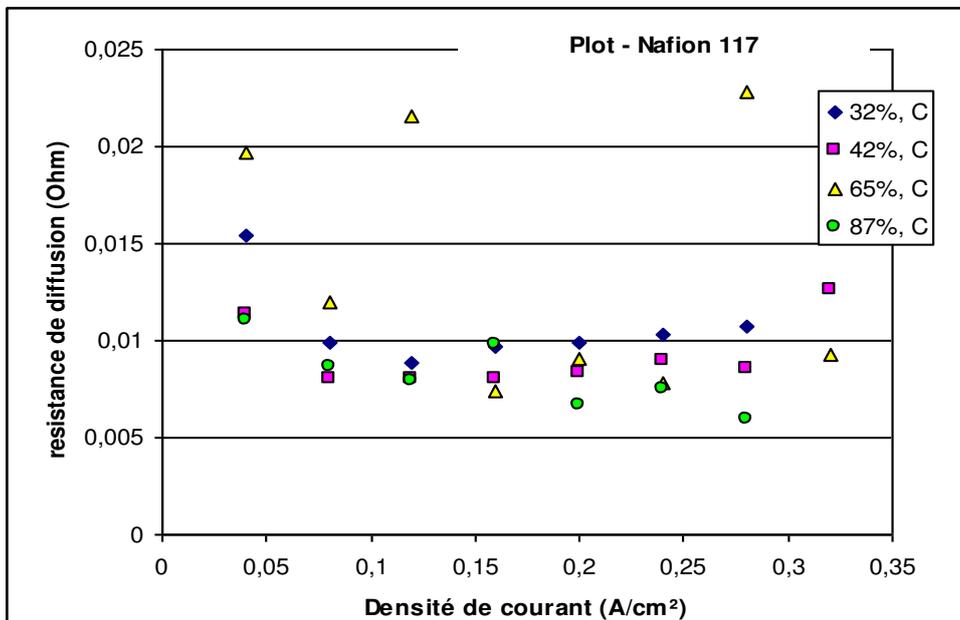


Figure 8 : Comparatifs des valeurs de la résistance de diffusion à la cathode pour la membrane 117 pour une plaque plot

3- Temps de diffusion

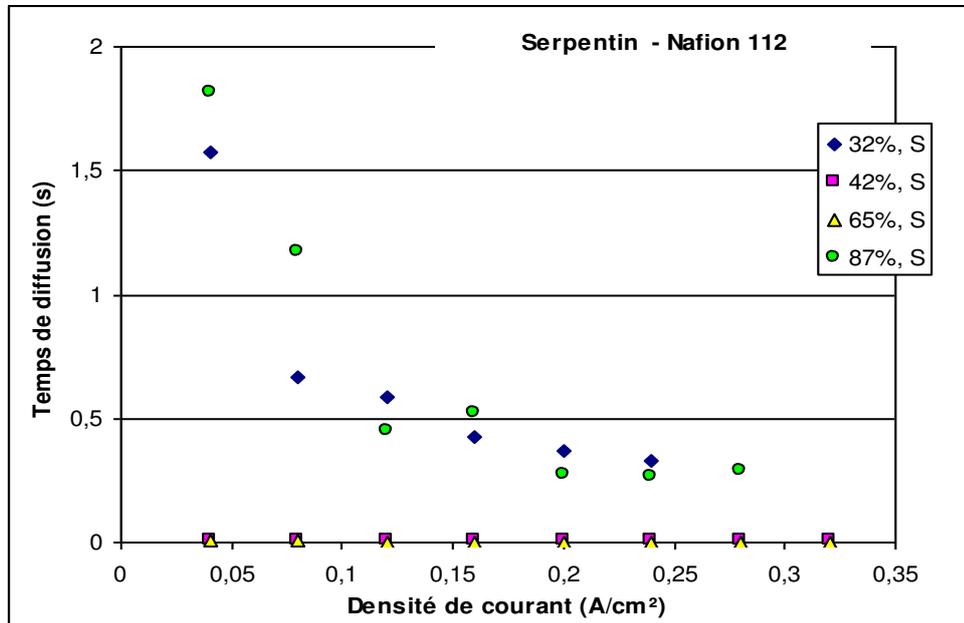


Figure 9 : Comparatifs des valeurs du temps de diffusion à la cathode pour la membrane 112 pour une plaque en serpentin

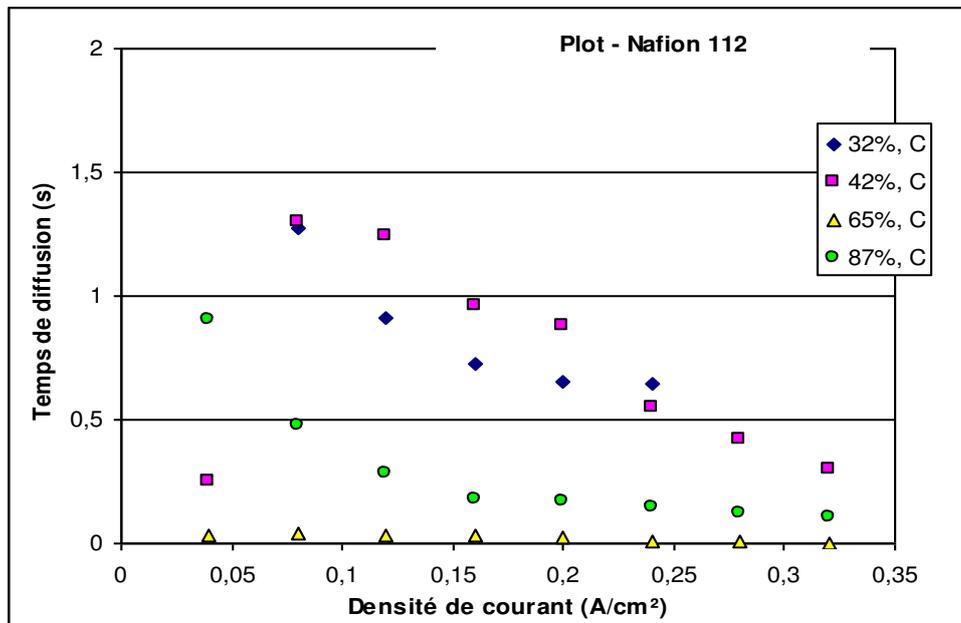


Figure 10 : Comparatifs des valeurs du temps de diffusion à la cathode pour la membrane 112 pour une plaque plot

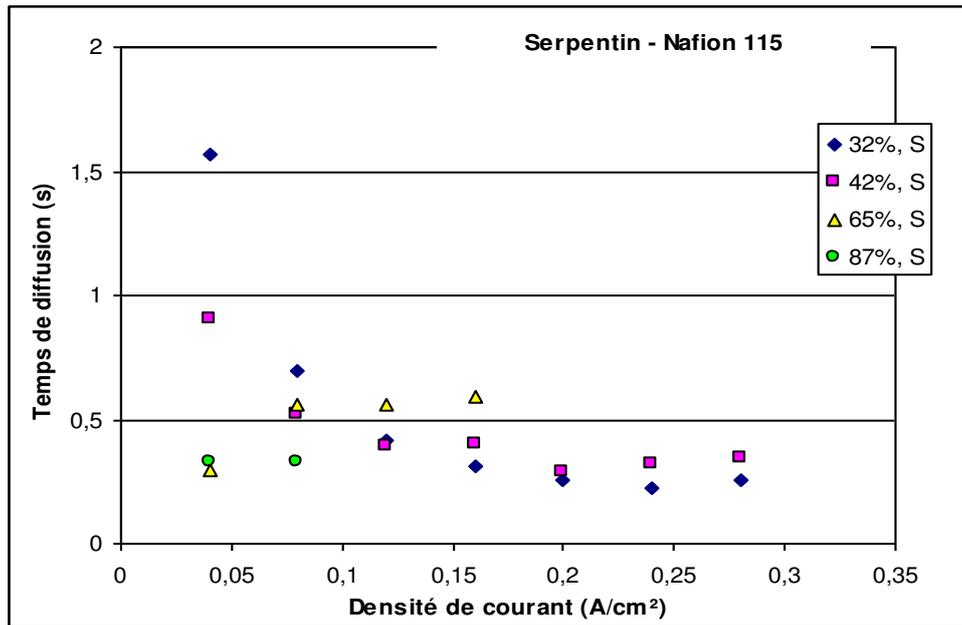


Figure 11 : Comparatifs des valeurs du temps de diffusion à la cathode pour la membrane 115 pour une plaque en serpentin

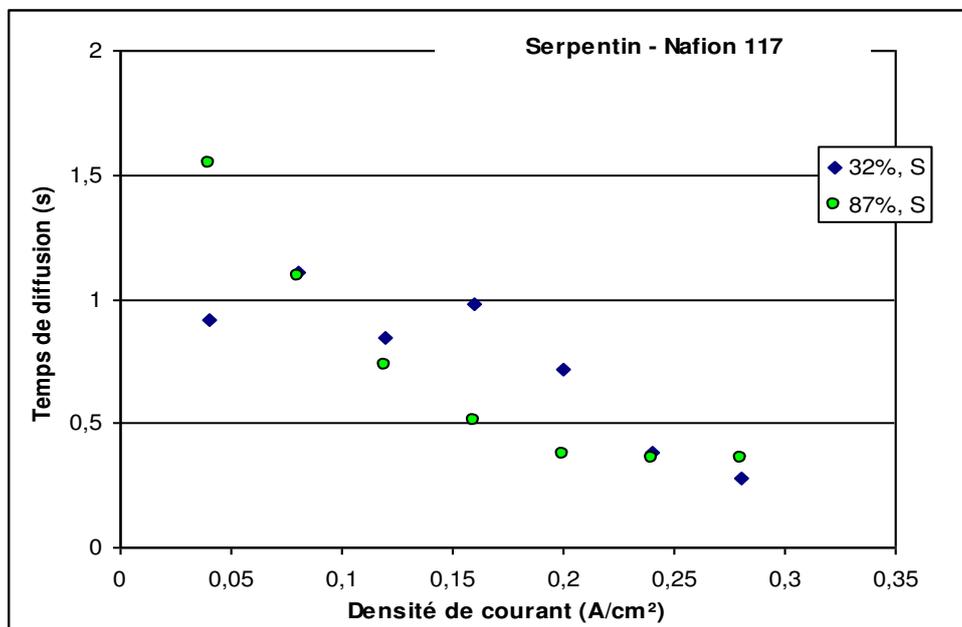


Figure 12 : Comparatifs des valeurs du temps de diffusion à la cathode pour la membrane 117 pour une plaque en serpentin

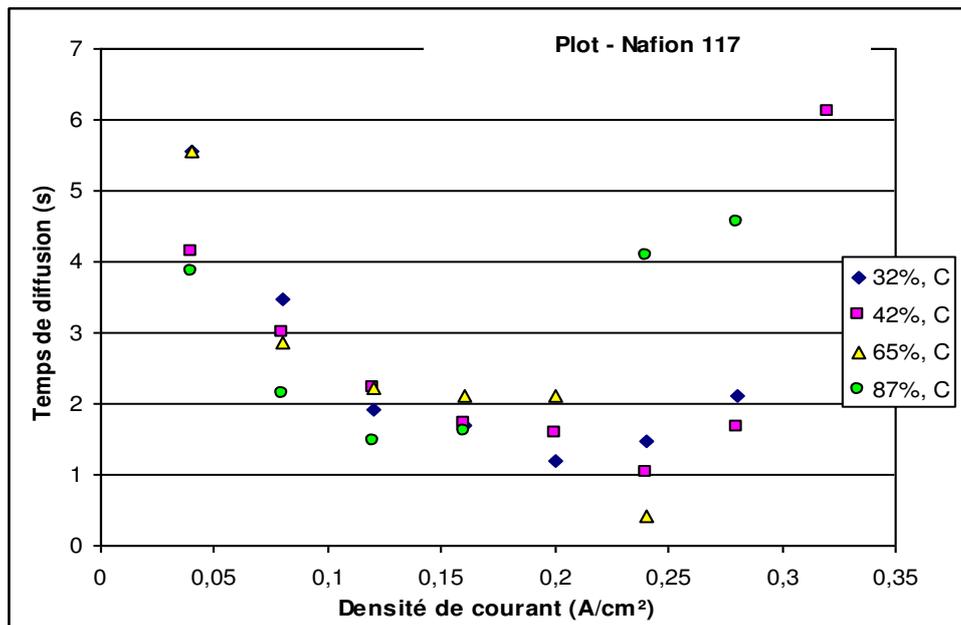


Figure 13 : Comparatifs des valeurs du temps de diffusion à la cathode pour la membrane 117 pour une plaque plot

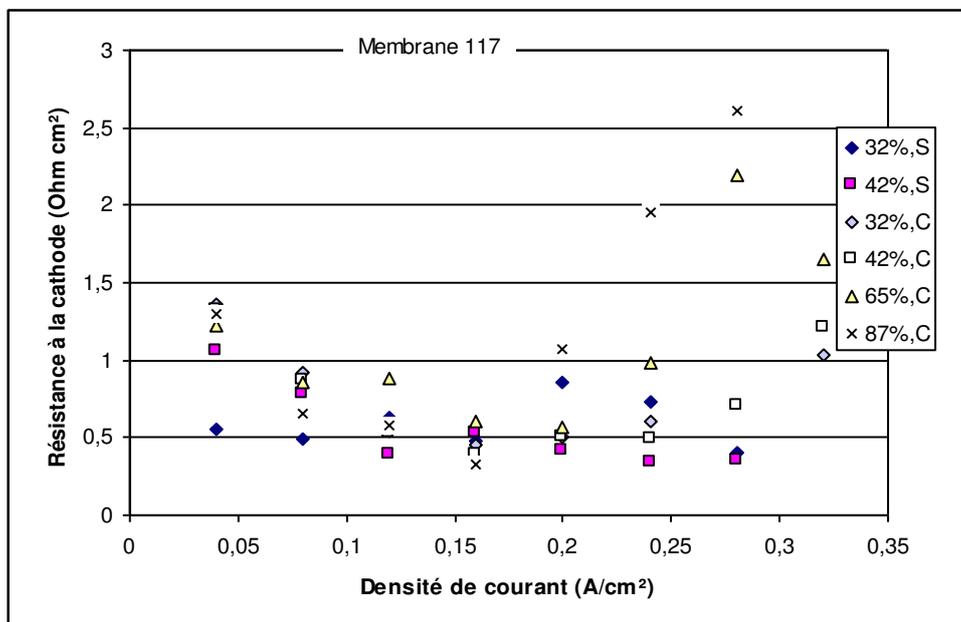


Figure 14 : Comparatifs des valeurs du temps de diffusion à la cathode pour la membrane 117 pour une plaque plot

4- Résistance ohmique à l'anode

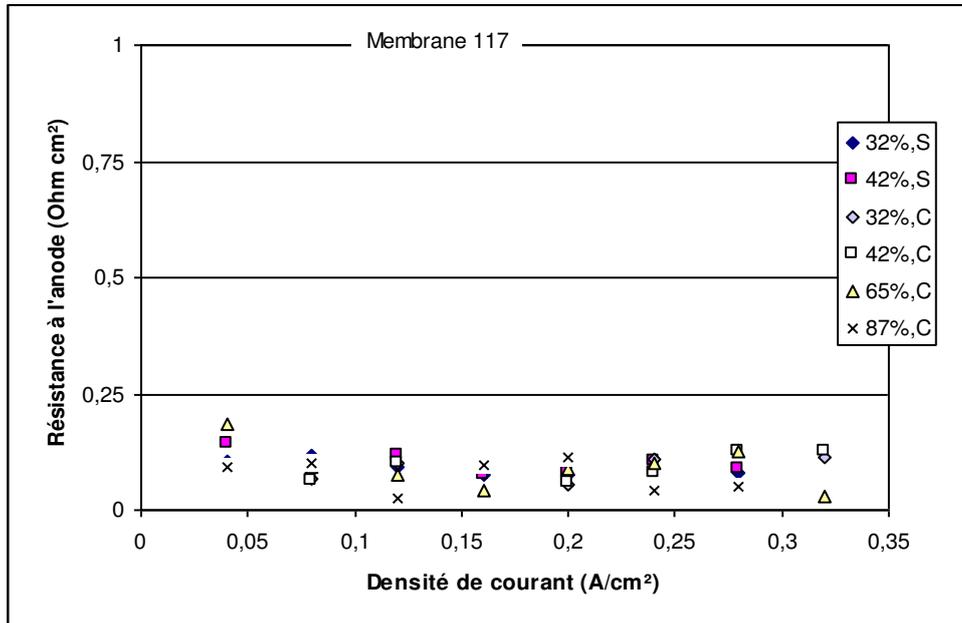


Figure 15 : Comparatifs des valeurs de la résistance ohmique à l'anode pour la membrane 117

5- capacité de double couche

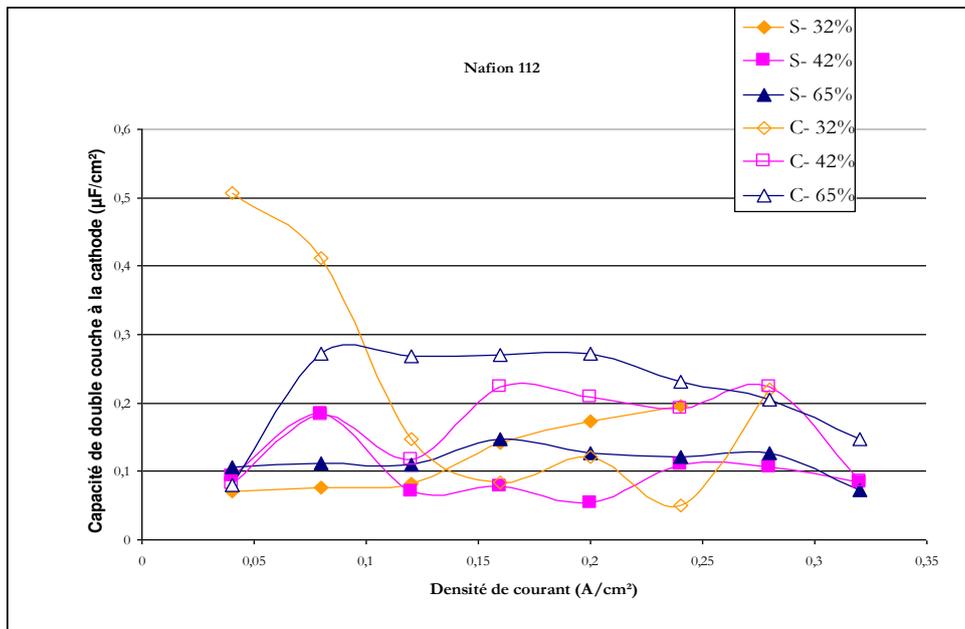


Figure 16 : Comparatifs des valeurs de la capacité de double couche à la cathode pour la membrane 112