

# Analyse et modélisation du vieillissement d'un stack Pile à Combustible PEM H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Malik TOGNAN<sup>1,2</sup>, Christophe TURPIN<sup>1,2</sup>, Olivier RALLIERES<sup>1,2</sup>,  
Olivier VERDU<sup>3</sup>, Karine LOMBARD<sup>3</sup>, André RAKOTONDRAINIBE<sup>3</sup>

1 Université de Toulouse ; INPT, UPS ; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie) ; ENSEEIHT, 2 rue Charles Camichel, BP 7122, F-31071 Toulouse cedex 7, France.

2 CNRS ; LAPLACE ; F-31071 Toulouse, France.

3 Areva Stockage d'Énergie, Domaine du Petit Arbois, Bâtiment Jules Verne, Avenue Louis Philibert CS 10656, F-13547 Aix-en-Provence Cedex 4, France.

**RESUME** - Dans cet article, l'analyse de résultats d'une campagne d'endurance à courant fixe sur un stack pile à combustible PEM H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pour la synthèse d'un modèle de vieillissement est présentée. Après avoir fait un rapide état de l'art des modes et mécanismes de dégradation existant en pile et des approches pour les modéliser, l'évolution des pertes au cours du temps est scrutée tour à tour à l'échelle du stack et des cellules le constituant. Une réflexion est menée sur le critère d'arrêt de la campagne, i.e. le dépassement d'un seuil limite de taux de fuite interne du stack, et sur le découplage entre l'évolution des fuites et l'évolution des performances électriques du stack. Enfin, une synthèse de l'étude est proposée avec un premier niveau de modélisation pour le vieillissement du stack.

**Mots-clés**— Pile à combustible – Dégradation – Vieillesse – Etanchéité interne – Modélisation.

## 1. INTRODUCTION

La thématique de ce travail s'inscrit dans la prise en compte du vieillissement de composants de stockage pour le dimensionnement par une approche technico-économique d'un réseau insulaire à base d'énergies renouvelables (EnR). Parmi les différents stockeurs, une batterie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> constituée d'une pile à combustible (PàC) et d'un électrolyseur (ELYZ) de types PEM (Proton Exchange Membrane) est considérée pour le stockage énergétique de longue durée.

Le modèle de vieillissement d'une batterie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pour le dimensionnement à l'échelle système n'existe pas dans la littérature. Malgré tout, nous verrons en Section 2 qu'il existe des modèles décrivant localement certains mécanismes de dégradation à l'échelle des matériaux constituant l'assemblage membrane-électrodes (AME) des piles PEM et dans une moindre mesure des électrolyseurs PEM.

Ce papier se focalise sur la partie pile à combustible de la batterie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à travers l'exploitation d'une campagne d'endurance d'un stack H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Areva Stockage d'Énergie. La section 3 propose d'abord une analyse globale de la perte de performance au cours de la campagne via des caractéristiques V(I) en début et fin de vie. La section 4 se concentrera sur l'analyse fine de l'évolution temporelle des tensions du stack et des cellules. La Section 5 traitera du suivi des fuites internes du

stack qui constituent le critère d'arrêt de la campagne : la quantité d'H<sub>2</sub> passant par crossover dans le compartiment O<sub>2</sub>, en effet, dépassé une valeur critique pour l'intégrité du stack (risque de surchauffe voire de départ de combustion suite à la présence d'H<sub>2</sub> dans l'O<sub>2</sub>). A partir de toutes ces analyses, la Section 6 proposera un premier niveau de modélisation pour le vieillissement d'un stack pile PEM.

## 2. MECANISMES DE DEGRADATION ET MODELES EXISTANTS

### 2.1. Mécanismes de dégradation en pile PEM

Les différentes couches de l'AME sont chacune touchées de manière plus ou moins sévère par des mécanismes d'origine électrochimique, mécanique, thermique ou fluïdique comme décrit de manière exhaustive dans [1].

#### 2.1.1. Dégradations irréversibles

Les dégradations irréversibles touchent les propriétés intrinsèques des différentes couches de l'assemblage membrane-électrodes ainsi que de leurs interfaces.

Citons en premier lieu un des mécanismes les plus recensés dans la littérature : la dégradation de la membrane via le couplage de l'usure mécanique due aux cycles hygrothermiques et de la dégradation chimique par l'attaque du polymère constituant la membrane par des radicaux libres OH<sup>•</sup> et OOH<sup>•</sup> ([2]). La dégradation de la membrane entraîne un accroissement des fuites internes entre les compartiments H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et peut être une cause d'arrêt du système.

La couche active se détériore également au cours du temps via d'une part la dégradation du support carboné du catalyseur et d'autre part la migration/agglomération des nanoparticules de platine qui constituent justement le catalyseur. Plusieurs modes de fonctionnement favorisent ces mécanismes : tension à vide (OCV), appauvrissements ponctuels en gaz actifs (starvation H<sub>2</sub>...). Ils sont également fonction des matériaux et techniques d'assemblages des AMEs employés.

Les couches de diffusion, les joints d'étanchéité et les plaques bipolaires sont également sujets aux phénomènes d'usure dans une moindre mesure. Leurs dégradations peuvent en outre avoir un impact négatif sur l'évolution des autres

couches de l'AME : ainsi la migration de certains ions métalliques issus de la corrosion des plaques bipolaires jusque dans la membrane peut fortement catalyser la formation de radicaux libres et par conséquent la dégradation chimique du polymère constitutif de la membrane ([2]).

D'amples informations sont disponibles dans [1], [2] sur les mécanismes de vieillissement. Leurs conséquences vont aller de la perte de performances électriques du stack (dégradation des interfaces entre couches, perte de surface active, perte d'hydrophobicité des couches de diffusion...) jusqu'à, dans certains cas, la destruction du stack via la détérioration de l'étanchéité interne entre les compartiments H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Le critère de fin de vie est ainsi défini tantôt par une baisse trop importante des performances du stack (en général entre 10 et 20% de la tension à courant nominal), tantôt par le dépassement d'un seuil limite de taux de fuite interne entre les compartiments H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (la limite du courant de crossover est en général fixée entre 10 et 20mA/cm<sup>2</sup>).

### 2.1.2. Dégradations réversibles

Certaines pertes apparaissant lors de longues phases d'opération peuvent être recouvrées suite à une interruption ou une phase de caractérisation particulière du stack : de ce constat apparaît la notion de dégradations réversibles ([3], [4], [5]).

Par ce terme, on entend donc la part recouvrable des pertes cumulées lors de longues phases de fonctionnement du stack : la part non-recouvrable étant liée aux dégradations irréversibles du composant. Lors de ces longs temps de fonctionnement, les inhomogénéités surfaciques de natures fluidiques (distribution des gaz), hydriques et thermiques vont s'aggraver occasionnant une dérive lente des conditions opératoires locales. La perte consécutive à cette dérive va en partie être récupérée lors d'interruptions du fonctionnement du stack (arrêt, caractérisation...) qui vont « effacer » certaines de ces inhomogénéités notamment par l'évacuation de l'eau liquide lentement accumulée en opération ([2]).

La séparation des dégradations constatées sur les performances électriques entre les dégradations réversibles et celles irréversibles est ainsi délicate à effectuer : quand/où n'observe-t-on que des dynamiques irréversibles et réversibles ? Est-on certain d'avoir « effacé » toutes les pertes réversibles après un arrêt du stack et de ne retrouver que l'image des dégradations irréversibles ?

## 2.2. Modélisation des dégradations

Cette partie a pour but de donner une idée générale des différentes approches proposées dans la littérature pour la modélisation du vieillissement des piles à combustible PEM. Pour un grand nombre de ces approches, le paramètre clé considéré pour le vieillissement du stack est l'évolution de ses performances électriques plus que l'évolution de son étanchéité interne pourtant souvent cause d'arrêt prématuré.

### 2.2.1. Modèles « mécanistiques »

L'objectif de ces modèles est de décrire le plus finement possible en partant de l'échelle la plus petite (micro/nano) la physique des différentes dégradations et de leurs couplages. On peut citer dans cette catégorie les travaux d'A. A. Franco et al. qui font référence ([6], [7] entre autres) ainsi que [8].

En termes de points forts, ces modèles reposent sur une forte connaissance et maturité scientifique avec une prise en compte d'une multiplicité importante de facteurs. La littérature propose une exhaustivité de descriptions des mécanismes de vieillissement. Le principal point faible de ces approches est la difficulté pour reconstituer le lien entre ces approches locales et

les performances globales du composant. Toutefois dans [9], un couplage indirect de deux modèles est proposé en se basant sur des simulations obtenues via le modèle développé dans [6]. En estimant des dynamiques de dégradation pour un mécanisme isolé (perte de surface active par dissolution du Pt), le lien avec les performances est alors réalisé via un modèle statique de courbe de polarisation et un optimum est défini pour certaines conditions opératoires (pressions, humidités, densité de courant...) au regard de la durée de vie du stack.

### 2.2.2. Modèles semi-empiriques

Ces modèles tentent d'intégrer sur un modèle de performance plus ou moins physique la variable temps en évaluant l'évolution des paramètres de leurs modèles au cours d'une campagne de vieillissement. La campagne est ponctuée de phases de caractérisation (courbe de polarisation, spectroscopies d'impédance...) qui permettent d'extraire les paramètres du modèle et in fine d'obtenir les dynamiques de leurs évolutions. Citons [10], [11], [12] à titre d'exemple pour l'application de cette méthodologie.

Parmi leurs points forts, ces approches proposent des dynamiques d'évolution des différentes pertes au cours du vieillissement, ainsi que des lois empiriques d'évolution de paramètres physiques du modèle. En termes de points faibles, le lien causal direct entre les différents stress appliqués durant la campagne et l'impact sur les performances et les variations des paramètres du modèle n'est pas toujours explicite, rendant parfois délicate l'extrapolation vers des tendances générales.

### 2.2.3. Modèles empiriques

Des approches récentes ([13], [14]) dédiées à l'estimation de la durée de vie restante d'un stack par des méthodes par apprentissage (filtre particulaire) proposent l'utilisation d'un modèle de vieillissement à l'échelle système représentatif des comportements caractéristiques de dégradation de la tension sur des profils de courants fixes. Avantagusement, cette approche explicite la dépendance au temps des paramètres clés que sont la puissance délivrée et prend en compte perturbations et phases de recouvrement de performances (« effacement » des pertes réversibles) au cours de la vie du stack. En revanche, l'impact des modes de fonctionnement et des dynamiques de dégradation de la puissance (variation des paramètres du modèle avec une puissance différente, impact des transitoires d'arrêts/démarrages...) n'est pas décrit.

Une autre approche empirique ([15]) propose la recombinaison du taux de dégradation de la tension du stack (à courant nominal) en fonction de son utilisation. Pour quatre modes de fonctionnement (charge importante, charge fluctuante, proche de l'OCV, arrêt/démarrage), les auteurs estiment les taux de dégradation associés (relatifs à la chute moyenne de la tension au cours du temps et s'exprimant en  $\mu\text{V/h}$ ) en réalisant des campagnes d'endurance dédiées à chacun des quatre modes. Un taux de dégradation global est extrait par recombinaison linéaire des quatre taux en faisant une hypothèse de linéarité. Le point fort de cette approche est la mesure explicite et directe de la sensibilité du vieillissement au mode de fonctionnement via une campagne d'endurance spécifique pour chacun des modes. Malgré tout, l'aspect temporel est réduit à l'emploi de taux de dégradations fixes et l'hypothèse de linéarité néglige les potentiels couplages issus du mélange des différents stress.

## 3. CARACTERISTIQUES V(I) EN DEBUT ET FIN DE VIE DU STACK PILE A COMBUSTIBLE ETUDIE

La pile à combustible étudiée ici, fabriquée par la société Areva Stockage d'Énergie, est un empilement de 10 cellules de

130cm<sup>2</sup>, fonctionnant en gaz purs H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et d'une puissance de 1kW environ. Cette partie réalise une comparaison des courbes de polarisation V(I) en début de vie (BOL : Beginning of Life) et en fin de vie (EOL : End Of Life) au niveau du stack d'une part et à celui des 10 cellules le constituant d'autre part. Les déviations entre les deux courbes BOL/EOL seront ensuite analysées à travers un modèle simple de courbe de polarisation.

### 3.1. Dérive de la courbe V(I) du stack

Fig. 1 présente les courbes de polarisation mesurées en début et fin de vie, ainsi que l'écart de tension ΔV(I) (V<sub>BOL</sub>(I) – V<sub>EOL</sub>(I)) entre les deux courbes. Si l'on suppose avoir « effacé » les pertes réversibles lors des tracés des V(I) (cf. 2.1.2), les déviations observées sont directement une image des pertes dues au vieillissement « réel » du composant.

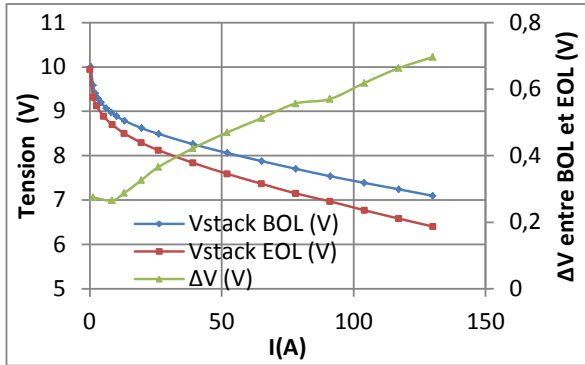


Fig.1 Comparaison des V<sub>BOL</sub>(I) et V<sub>EOL</sub>(I) pour le stack pile à combustible 1kW (point nominal de la campagne à I=130A)

On constate que l'écart de tension ΔV(I) entre les deux courbes comporte une part indépendante du courant (0.26V environ) et une part linéaire avec le courant (pente de 3.5mΩ environ). La performance en fin de vie est un peu moins de 10% inférieure à celle en début de vie au courant nominal.

### 3.2. Dérive des courbes V(I) pour les 10 cellules

Fig. 2 présente les mêmes grandeurs que Fig. 1, mais cette fois-ci pour chacune des 10 cellules du stack. Les cellules étaient plutôt très homogènes en début de vie du stack, mais au cours du temps, les déviations n'ont pas été homogènes avec une augmentation de l'écart-type à courant nominal des 10 cellules qui passe de 5.5mV en début de vie à 20mV en fin de vie. Les performances au courant nominal des 10 cellules se sont dégradées entre 7% et 17% entre le début et la fin de vie.

Les déviations entre les deux courbes présentent des allures linéaires avec le courant à l'échelle des 10 cellules du type : ΔV(I) = c + r \* I. Les variations des paramètres c et r peuvent être observées sur Fig.3.

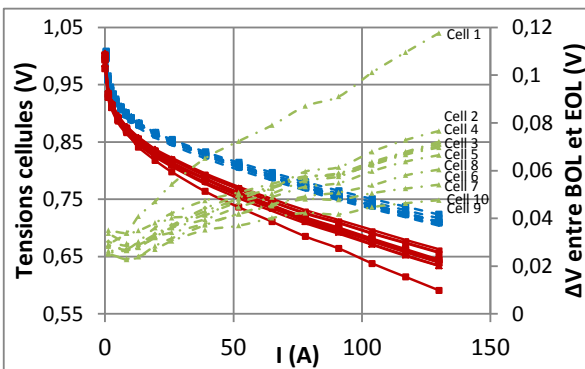


Fig.2 Comparaison des V<sub>BOL</sub>(I) et V<sub>EOL</sub>(I) pour les 10 cellules du stack (V<sub>BOL</sub>(I) : bleu ; V<sub>EOL</sub>(I) : rouge ; ΔV(I) : vert)

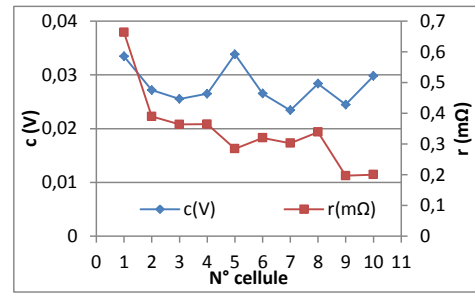


Fig.3 Paramètres c et r extraits des régressions linéaires des déviations des courbes de polarisation entre BOL et EOL en fonction des 10 cellules et de leurs positions (10 : plus proche des entrées de gaz / 1 : plus loin des entrées de gaz)

Un effet de la position de la cellule sur le paramètre r semble se dégager alors qu'il est plus délicat de se prononcer sur une éventuelle influence de la position sur le paramètre c. Effectivement, plus les cellules sont éloignées de l'entrée des gaz, plus elles ont vieilli de manière accélérée.

### 3.3. Exploitation du modèle quasi-statique

Le recours à un modèle quasi-statique peut nous permettre d'identifier l'origine de certaines des déviations des courbes V(I) moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices sur les paramètres susceptibles de varier dans le temps. Cette approche est directement inspirée de la grille d'analyse de l'évolution des courbes de polarisation dans le temps développée dans [16].

#### 3.3.1. Description du modèle

La tension de la pile en fonctionnement peut se décomposer en plusieurs termes illustrant la tension théorique et les pertes de différentes natures (cinétiques, ohmiques, diffusives) qui vont se soustraire quand la pile va débiter un courant (nous raisonnerons ici avec la densité de courant J) :

$$V_{mod}(J) = E_{réversible} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{ohm} \quad [V] \quad (1)$$

La tension E<sub>réversible</sub> est calculée classiquement par la formule de Nernst (fonction de la température et des pressions partielles d'H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). Les différentes pertes s'expriment en fonction de la densité de courant débitée selon :

$$\eta_{act}(J) = \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln \left( \frac{J(+J_n)}{p_{SEA} * J_0} \right) \quad (2)$$

$$\eta_{diff}(J) = \frac{R * T}{\beta * n * F} * \left| \ln \left( 1 - \frac{J(+J_n)}{J_{lim}} \right) \right| \quad (3)$$

$$\eta_{ohm}(J) = R_{ohm} * (J(+J_n)) \quad (4)$$

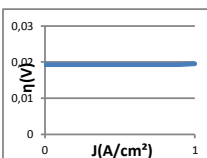
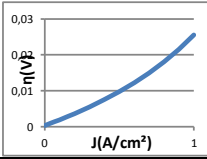
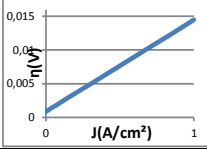
Certains des paramètres présents dans ces équations sont des constantes (R, F, n) ou bien des conditions opératoires (T). D'autres sont intrinsèques à la constitution de l'AME et varient également avec les conditions opératoires. Ils peuvent être directement mesurables par ailleurs (R<sub>ohm</sub> : extractible par une spectroscopie d'impédance ciblée) ou pas (J<sub>0</sub>, β...).

Bien que ce modèle quasi-statique soit très performant en termes de fitting, une difficulté récurrente est qu'il est délicat d'extraire par optimisation (à partir de données mesurées) une unique solution pour le paramétrer. Il en existe souvent une multiplicité qu'il est difficile de départager entre elles. L'adjonction de caractérisations de différentes natures (spectroscopies d'impédance, voltammétries cycliques...) peut par ailleurs limiter l'espace de convergence via notamment des approches multi-spectres comme développé dans [17].

Tableau 1. Liste des paramètres du modèle quasi-statique

Symbole	Paramètre	Unité
R (8.314)	Constante des gaz parfaits	J/K/mol
F (96485)	Constante de Faraday	C/mol
n (2)	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction	-
T	Température	K
$\alpha$ (0.5)	Coefficient de transfert de charge global	-
$J_n$	Densité de courant de crossover (image du passage d'H <sub>2</sub> vers l'O <sub>2</sub> )	A/cm <sup>2</sup>
$J_0$	Densité de courant d'échange	A/cm <sup>2</sup>
$p_{SEA}$	Fraction de surface active disponible par rapport à la surface active initiale ( $p_{SEA}(BOL) = 1$ )	-
$\beta$	Coefficient de diffusion	-
$J_{lim}$	Densité de courant limite de diffusion	A/cm <sup>2</sup>
$R_{ohm}$	Résistance ohmique : somme de la résistance de membrane, des résistances de contact et des électrodes	$\Omega.cm^2$

Tableau 2. Signatures d'évolution des pertes dans le plan tension-courant (graphes de principe)

Evolution perte	Signature dans le plan V(I)	Cause
$+\Delta\eta_{act}$		Perte de surface active : on pourrait remonter d'après l'équation (5) à la fraction de surface active restante à partir du paramètre c identifié aux paragraphes 3.1 et 3.2.
$+\Delta\eta_{diff}$		Dégradation des conditions de transport des espèces dans les couches actives et de diffusion, perte du caractère hydrophobe.
$+\Delta\eta_{ohm}$		Dégradation de la conductivité ionique de la membrane et/ou augmentation des résistances électroniques interfaciales entre couches.

### 3.3.2. Hypothèses simplificatrices et variations relatives des pertes avec le temps

Plusieurs hypothèses simplificatrices sont ici appliquées concernant les paramètres pouvant évoluer au cours du temps :

- $E_{réversible}$  : invariant avec le temps.
- $\eta_{act}$  : les seuls paramètres évoluant au cours du temps sont la surface active (SEA) et la densité de courant de crossover ( $J_n$ ). Cette hypothèse est également reprise dans [5] et [16]. Le paramètre  $J_0$  est donc considéré comme invariant avec le temps et propre à la nature du catalyseur.
- $J_n$  : bien qu'augmentant avec le temps, on considère que l'impact de son augmentation sur la signature en tension va être négligeable sur une grande partie des courants considérés ( $J + J_n \sim J$ ).

Sous ces hypothèses, il est possible en regardant la déviation entre les courbes BOL et EOL de faire certaines simplifications et d'identifier des signatures caractéristiques :

$$\Delta\eta_{act}(EOL - BOL) = \frac{R * T}{\alpha * n * F} * \ln\left(\frac{1}{p_{SEA}^{EOL}}\right) \quad (5)$$

$$\Delta\eta_{ohm}(EOL - BOL) = (R_{ohm}^{EOL} - R_{ohm}^{BOL}) * J \quad (6)$$

L'expression du  $\Delta\eta_{diff}(EOL - BOL)$ , plus lourde, ne sera pas donnée ici ; cependant, on peut observer dans le tableau 2 une allure caractéristique de déviation de  $\eta_{diff}$  pour des variations des paramètres  $J_{lim}$  et  $\beta$ .

S'appuyant sur ces équations, la grille d'analyse présentée au tableau 2 permet, à défaut de donner les valeurs absolues des paramètres entre BOL et EOL, d'identifier des tendances caractéristiques sur les déviations entre les deux courbes de polarisation en faisant l'hypothèse que les pertes irréversibles n'ont pu qu'augmenter au cours du temps.

### 3.3.3. Interprétation des $\Delta V(I)$ du stack

#### 3.3.3.1 Identification des signatures

Au regard des parties 3.1 et 3.2, quelques premières conclusions peuvent être faites sur la nature des dégradations vécues par le stack au cours de la campagne :

- La part constante avec le courant des  $\Delta V(I)$  (paramètre c Fig. 3) est assimilable à une augmentation des pertes de type  $\Delta\eta_{act}$  et serait donc l'indice d'une diminution de la surface active de l'ordre de 50 à 60%.
- La part linéaire (paramètre r Fig. 3) est quant à elle assimilable à une augmentation des pertes ohmiques et également de pertes diffusives (dont l'allure peut être pseudo-linéaire si les densités de courants considérées sont encore éloignées de la densité de courant limite  $J_{lim}$ ).
- A l'échelle des 10 cellules, la perte de surface active ne serait donc que peu dépendante de la position relative dans le stack (paramètre c (Fig. 3) peu variable en fonction de la cellule). En revanche, la dégradation de la résistance et/ou des phénomènes de diffusion semblerait corrélée avec la position (paramètre r (Fig. 3) décroissant en fonction de la position de la cellule au sein du stack).

#### 3.3.3.2 Mesures du $R_{ohm}$

Via une spectroscopie d'impédance, la résistance ohmique du stack a été mesurée en fin de vie (EOL). En outre, on dispose d'une valeur standard pour une cellule saine (même type d'AME) dans les mêmes conditions opératoires. En faisant l'hypothèse que les écarts sont négligeables entre des cellules saines constituées des mêmes AMEs, on peut estimer l'évolution moyenne des  $R_{ohm}$  exclusivement entre le début (BOL) et la fin (EOL) de vie (Tableau 3).

Tableau 3. Valeurs de  $R_{ohm}$  @BOL et @EOL

$R_{ohm}$ moyen @ EOL ( $\Omega.cm^2$ ) [mesuré]	$R_{ohm}$ cellule saine « BOL » ( $\Omega.cm^2$ ) [estimé]	Augmentation relative
0.0949	0.0814	+16,5%

Ces valeurs nous permettent de séparer l'accroissement des pertes par diffusion  $\Delta\eta_{diff}(I)$  de la partie linéaire du  $\Delta V(I)$  en retranchant la part due à l'augmentation des pertes ohmiques.

#### 3.3.3.3 Bilan des évolutions des pertes au courant nominal

Comme par ailleurs nous avons identifié  $\Delta\eta_{act}$  comme étant la part constante avec le courant des  $\Delta V(I)$ , on connaît désormais la proportion de chacune de ces augmentations de pertes de différentes natures sur la perte totale du stack au cours de la campagne (visible au point du courant nominal sur Fig. 4).

La part d'augmentation des pertes par diffusion est assez importante et plaiderait pour un scénario de type dégradation du transport d'O<sub>2</sub> dans les couches active et diffusive due à une capacité s'étant réduite à évacuer l'eau liquide de la réaction (à relier avec une perte d'hydrophobicité du matériau).

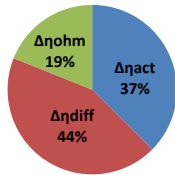


Fig. 4 Parts des évolutions des différentes pertes sur la perte totale en tension du stack à 1A/cm<sup>2</sup> durant la campagne

Ne disposant pas des mesures de  $R_{ohm}$  cellule par cellule en fin de vie, on ne peut malheureusement pas décomposer la partie linéaire des  $\Delta V(I)$  entre  $\Delta\eta_{diff}$  et  $\Delta\eta_{ohm}$  et pousser la réflexion entamée au paragraphe 3.2 sur l'effet de la position de la cellule sur le paramètre  $r$ .

#### 4. EVOLUTION DES TENSIONS AU COURS DE LA CAMPAGNE

Après cette analyse de la déviation des performances entre le début et la fin de vie, cette partie détaille les évolutions temporelles des tensions du stack et celles des 10 cellules.

##### 4.1. Evolution de la tension du stack au cours du temps

La campagne de vieillissement s'est décomposée en 37 plages de fonctionnement de durées variables (4h à 554h) pour un temps total de 8000h à courant nominal (1A/cm<sup>2</sup>). Ces 37 périodes sont chacune encadrées d'un arrêt et d'un démarrage après un temps de stockage sous gaz inerte (N<sub>2</sub>), le compartiment inerté étant le compartiment H<sub>2</sub>.

Fig. 5 présente l'évolution reconstituée de la tension du stack au cours du temps à 1A/cm<sup>2</sup> (les plages à 1A/cm<sup>2</sup> sont accolées les unes aux autres pour n'avoir plus que l'image de l'évolution de la tension à ce courant).

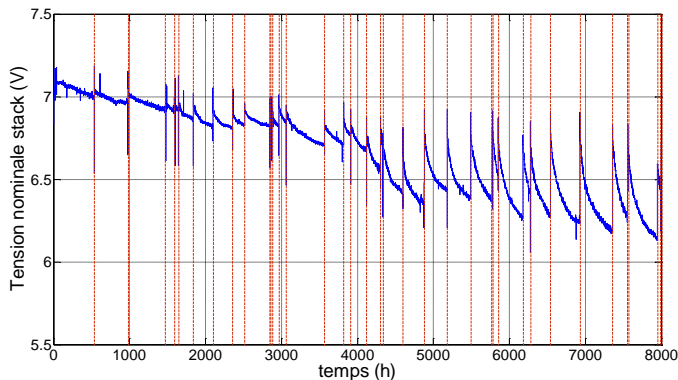


Fig. 5 Dégradation de la tension  $V_{stack}$  au courant nominal durant la campagne

Les barres rouges situées au niveau des discontinuités de la courbe correspondent aux arrêts/démarrages du stack. La présence des pertes réversibles mentionnées au paragraphe 2.1.2 est ici illustrée en particulier sur les discontinuités entre plages : le stack récupère quasi systématiquement des performances qu'il avait perdues après chaque arrêt/démarrage.

##### 4.2. Evolution des tensions des cellules du stack

Il est également intéressant de regarder (Fig. 6) la disparité des évolutions des tensions au sein du stack pour confirmer la forte hétérogénéité du vieillissement parmi les cellules, hétérogénéité déjà entrevue au 3.2.

Un effet de la position des cellules au sein du stack se dégage sur leur vieillissement avec une dérive plus importante des tensions des cellules les plus éloignées des entrées de gaz : l'ordre des tensions des 10 cellules va lentement se rapprocher de leur ordre géométrique. Une telle dérive qui voit la tension des cellules se dégrader avec plus de sévérité quand on s'éloigne des entrées/sorties de gaz irait dans le sens d'un

engorgement progressif du stack durant la campagne. Les cellules les plus éloignées des entrées et sorties de gaz sont les plus susceptibles d'accumuler de l'eau en opération et donc de voir leurs performances diminuer du fait des limitations dans le transport des gaz jusqu'aux sites actifs ( $\eta_{diff}$ ). Pour autant, l'effet de la position sur l'évolution des performances n'apparaît pas durant les premières 1000h de la campagne mais se manifeste progressivement par la suite. Ceci laisse supposer l'apparition de changements irréversibles dans les propriétés d'évacuation de l'eau liquide des sites actifs jusqu'aux canaux durant la campagne. Cette explication va dans le sens des conclusions de l'analyse  $V(I)$  proposée dans la partie 3 qui estimait que l'augmentation durant la campagne des pertes par diffusion représentait 44% de l'augmentation des pertes totales.

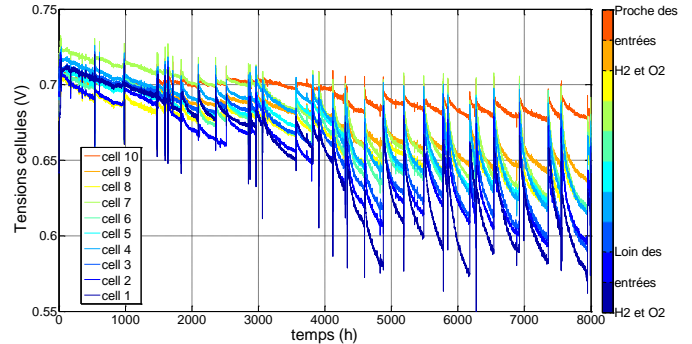


Fig. 6 Dégradation des tensions des 10 cellules au cours de la campagne

##### 4.3. Taux de dégradation des tensions ( $T_d$ )

###### 4.3.1. $T_d$ tous points confondus

Les taux horaires de dégradation globaux des cellules du stack peuvent être extraits par régression linéaire sur les courbes de Fig. 5 et Fig. 6 (pente moyenne). Ils nous donnent l'information, moyennée sur les 37 plages et 8000h de fonctionnement, de la dégradation des tensions à 1A/cm<sup>2</sup> en incluant les discontinuités lors des arrêts/démarrages occasionnées par l'évolution des pertes réversibles. Ces taux de dégradation concatènent de ce fait l'information de la performance obtenue en termes de vieillissement pour toute la campagne, mais sans entrer dans le détail des dynamiques entre le début et la fin de vie du composant. Ils ont cependant le mérite de donner des valeurs emblématiques de la campagne en termes de dynamiques de pertes de performance globale vécue par le stack et ses cellules. Ils sont exposés Fig. 7.

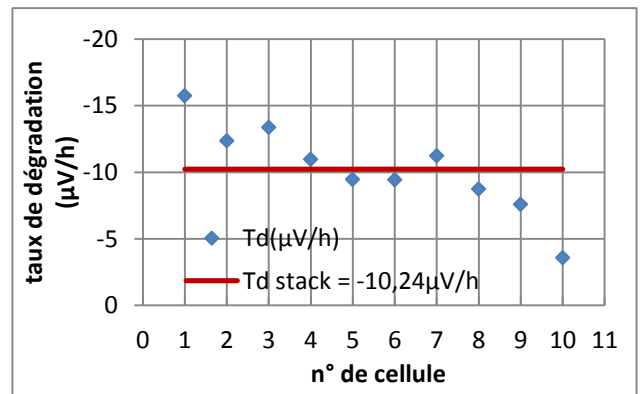


Fig. 7 Taux de dégradation tous points confondus du stack et des 10 cellules

Les taux de dégradation globaux présentent une pseudo-linéarité avec la position des cellules par rapport aux entrées de gaz avec une dispersion allant de -3.6μV/h à -15.7μV/h pour les cellules aux extrémités. L'hétérogénéité du vieillissement



dans le stack est ainsi assez spectaculaire avec un écart de plus de 400% entre taux de dégradation globaux des cellules 10 et 1.

#### 4.3.2. Suivi de points particuliers sur chaque plage

En remplaçant l'évolution de la tension en fonction exclusivement du temps passé à 1A/cm<sup>2</sup>, l'objectif est de chercher une causalité directe entre le temps cumulé sur ce point fixe et la dégradation des performances :  $V_{stack} = f(t_{Inom})$ . La limite de cette approche est amenée par la présence des pertes réversibles qui apportent un degré de difficulté supplémentaire : comment découpler les deux types de dégradation (réversible/irréversible) ? Afin de tenter d'investiguer dans ce sens, il peut être intéressant de regarder l'évolution de  $V_{stack}$  en prenant en compte sa position dans le temps par rapport au démarrage le plus récent, ce qui revient à considérer :  $V_{stack} = f(t_{Inom}, t_{Inom} - t_0^{Plage n})$  avec  $t_0^{Plage n}$  le  $t_0$  de la nième plage sur le repère considérant le temps cumulé à 1A/cm<sup>2</sup>. Cette perspective vise à recréer une certaine continuité dans le suivi temporel des tensions en prenant en compte le fait que le stack vit plusieurs arrêts/démarrage durant la campagne. Ainsi, la reconstitution d'évolution de points ayant le même historique à l'échelle de chaque plage peut potentiellement permettre de détacher les changements de dynamiques de dégradation au cours de la campagne. Fig. 8 illustre cette approche avec une incrémentation de 5h partant de 5h et allant jusqu'à 250h après le début de chaque période.

Les courbes reconstituées, du point le plus proche du début de la plage (bleu foncé) jusqu'au point le plus éloigné (rouge foncé) mettent en évidence l'accélération de la dégradation au cours du temps une fois le « reset » de l'interruption effectué.

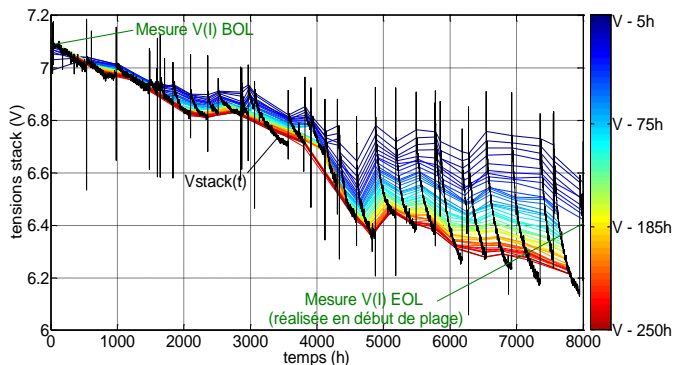


Fig. 8 Evolution de la tension pour plusieurs « ièmes heures » après le début de chaque période (plage) par incrémentation de 5h

#### 4.3.3. Td en fonction du point suivi

A ce stade de l'analyse, plusieurs informations concernant le vieillissement du stack peuvent être confrontées (Fig. 9) :

- A travers l'analyse des déviations des courbes de polarisation BOL/EOL (pour laquelle on a fait l'hypothèse que les variations n'étaient le fruit que des pertes irréversibles), on a un taux de dégradation moyen ( $Td_{V(I)} = (V_{EOL}(I_{nom}) - V_{BOL}(I_{nom})) / \Delta T_{campagne}$ ).
- La vitesse moyenne de dégradation tous points confondus nous a été donnée Fig. 7.
- Pour chaque point suivi sur la Fig. 8, on peut extraire une vitesse moyenne de dégradation avec le temps, ce qui revient à prendre la plage de fonctionnement continue comme repère et à ramener le Td à son échelle.

Comme attendu, la courbe bleue représentant les taux de dégradation Td en fonction du point temporel suivi se situe de part et d'autre du Td global de la campagne à courant nominal. Plus le point suivi est proche du début de la plage, plus le Td

associé va être atténué, et plus il est éloigné, plus il va s'accroître.

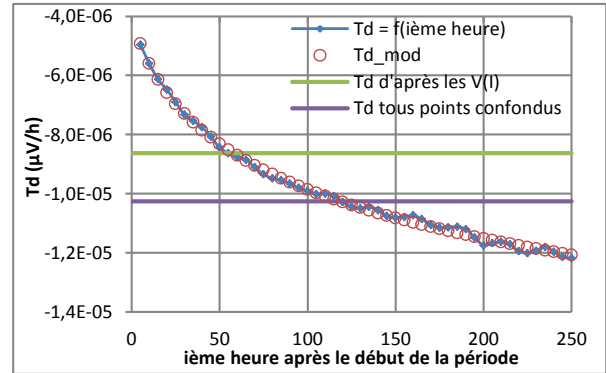


Fig. 9 Juxtaposition des taux de dégradations en fonction du point temporel suivi avec les taux de dégradation tous points confondus et issu des comparaisons entre V(I) BOL/EOL à 1A/cm<sup>2</sup>.

Les mesures de V(I) correspondent temporellement à des mesures en début de plage et sont effectuées pour la V(I) en début de vie après quelques heures de rodage au début de la campagne, et pour la V(I) en fin de vie après 3h de fonctionnement suivant une période d'arrêt. On peut donc s'étonner de voir que les taux de dégradations associés au point de début de plage et aux mesures de V(I) (censés représenter le vieillissement irréversible du stack) ne sont pas égaux (Fig. 9). Cette incohérence peut être expliquée par le fait que le Td calculé avec les V(I) n'estime la déviation qu'entre deux points (début et fin de vie) alors qu'on dispose de 37 points pour estimer le Td du point de début de plage (Fig. 8). Le comportement de la tension de début de plage n'est en effet pas linéaire en toute fin de vie ce qui pourrait expliquer cette incohérence : les deux points correspondant aux deux dernières plages de fonctionnement et le point correspondant à la mesure de la V(I) voient la tension chuter de manière accélérée. Le choix à questionner serait alors celui d'un Td fixe pour modéliser la perte de performance en début de plage, puisqu'un Td fixe ne peut pas contenir l'information de la perte accélérée des derniers points. Il faut cependant préciser que les temps de repos sous N<sub>2</sub> précédant les deux derniers démarrages et la mesure de V(I) ont excédé 200h, soit largement plus que les autres temps de repos (habituellement de l'ordre de 40h). L'impact des périodes de stockage sous gaz inerte sur les performances est en général négligé, cependant il n'est pas à exclure qu'un phénomène de type « rodage/réveil » se manifeste après des temps d'arrêts très longs (la dernière plage de fonctionnement de 8h voit d'ailleurs sa tension augmenter a contrario avec la tendance générale).

En résumé, il est difficile de conclure sur la raison du décalage entre taux de dégradations des performances de début de plage et taux de dégradation issu de la V(I) : est-ce le choix d'une pente moyenne qui est limitant car incapable de prédire l'effondrement des derniers points ? Ou bien est-ce la présence d'un autre phénomène de type rodage qui biaise la reconstitution de l'évolution de ce point particulier quand les temps d'arrêt sont trop longs ?

Si l'on passe à l'échelle des cellules du stack (Fig. 10), on s'aperçoit que cette vision pourrait valider la thèse de l'engorgement progressif du stack pendant la campagne. En admettant que ce graphe nous donne une idée de la progression des pertes réversibles au cours du temps, on a en effet la confirmation que plus la position des cellules est loin des entrées/sorties de gaz, plus la progression de ces pertes a été forte. Ainsi la cellule 1 voit son Td ne varier que très peu avec

le point temporel considéré, alors que plus on va vers la cellule 10, plus le Td varie fortement avec le temps.

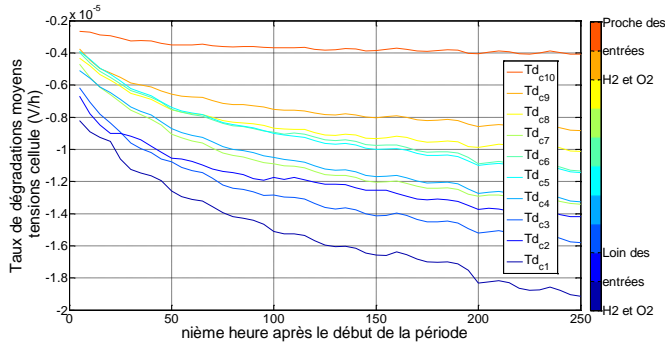


Fig.10 Taux de dégradation en fonction du point de tension i heures après chaque démarrage pour les 10 cellules du stack

## 5. EVOLUTION DES FUITES INTERNES

Après avoir analysé le vieillissement du stack à travers ses pertes électriques dans les sections 3 et 4, l'évolution de l'étanchéité interne va être scrutée à son tour.

### 5.1. Suivi des fuites internes du stack

L'étanchéité interne du stack occupe une place prépondérante concernant les aspects durabilité et vieillissement des piles PEM. L'évolution des fuites est un paramètre central à contrôler et c'est pourquoi un pan de recherche important est par ailleurs dédié à leur diagnostic ([18]). L'indicateur du taux de fuite interne pour notre campagne est à l'échelle du stack. Afin d'estimer le taux de fuite interne, on mesure, sous gaz inerte ( $N_2$ ), le passage de gaz d'une électrode à l'autre en maintenant un différentiel de pression entre les deux compartiments de 200mbar (de l' $H_2$  vers l' $O_2$ ). Le compartiment  $O_2$  est bouché en entrée et on mesure en sortie le débit correspondant à l'azote passé par crossover. Ce débit de fuite noté  $Q_f$  s'exprime en  $\mu L/min/cm^2$ .

Les mesures régulières effectuées pendant la campagne de vieillissement nous permettent d'observer que les dynamiques d'accroissement des fuites et de dégradation de la tension sont clairement distinctes (Fig. 11).

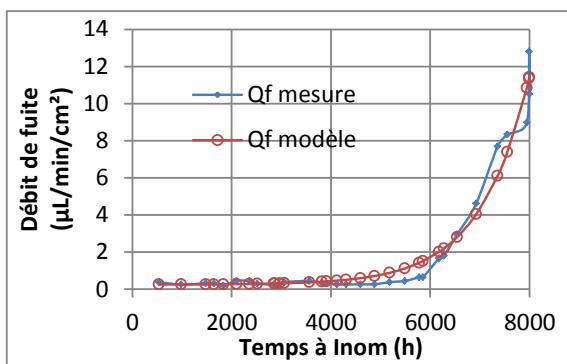


Fig. 11 Evolution du débit de fuites internes  $Q_f$  en fonction du temps cumulé à  $Inom$  pour le stack

### 5.2. Evaluation des fuites internes cellule par cellule par voltammétrie cyclique en fin de vie

La voltammétrie cyclique est une méthode de diagnostic in situ consistant à appliquer un balayage triangle en tension aller-retour sur la pile alors que celle-ci est alimentée en  $H_2/N_2$  humidifiés. Elle permet notamment de mesurer le courant de crossover noté  $In$  (courant électrique image du passage des molécules d' $H_2$  vers l' $O_2$  à travers la membrane). Une description détaillée de cette méthode peut être trouvée dans

[18]. Les mesures du courant de crossover  $In$  ont été extraites pour les 10 cellules du stack et sont présentées sur Fig. 12.

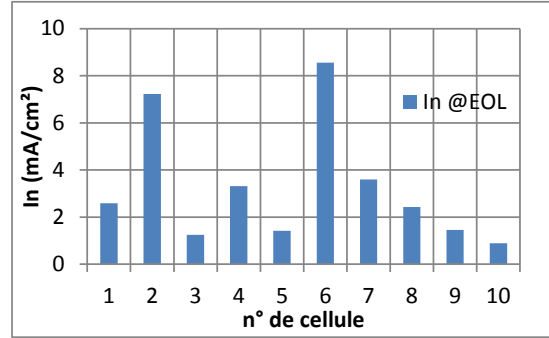


Fig. 12 Répartition des fuites internes au sein du stack (issue de voltammétries cycliques réalisées en fin de vie du stack)

Une forte disparité des fuites à l'intérieur du stack est constatée, et la dispersion est différente de celle vue Fig.3 et Fig.7, confirmant le découplage entre taux de fuites internes et performances électriques. En effet, la cellule 6 est par exemple la plus fuyarde en fin de vie, mais constitue la médiane en termes de dégradation de performances électriques, alors que la cellule 1 est médiane en termes de fuites internes, mais la plus dégradée des 10 pour les performances électriques.

Bien qu'il existe des couplages entre dégradations des performances électriques et de l'étanchéité interne en termes de mécanismes de dégradation, leurs évolutions respectives n'apparaissent pas couplées ici : d'une part en termes de dynamiques (la fuite interne évolue à partir de 6000h alors que les performances électriques se sont dégradées depuis le  $t_0$ ), et d'autre part en termes de disparité au sein des cellules du stack.

## 6. SYNTHÈSE ET MODELISATION

Cette partie propose quelques pistes pour passer de l'analyse du vieillissement à la construction d'un modèle de vieillissement d'une telle pile à combustible destiné au dimensionnement d'un système énergétique l'incluant.

### 6.1. Dégradation des performances électriques

En se basant sur Fig. 9, une loi logarithmique empirique peut être extraite pour exprimer la dépendance du Td au point temporel suivi par période et à n'importe quel instant  $t$  :

$$Td(t) = Td_0 - k * \ln\left(\frac{t - t_0^{Plage n} + a}{a}\right) \quad [V/h] \quad (7)$$

Avec  $t_0^{Plage n}$  le  $t_0$  du dernier démarrage effectué,  $Td_0$  (-4 $\mu V/h$ ) le taux de dégradation irréversible,  $k$  (2.6 $\mu V/h$ ) la pente logarithmique et  $a$  un facteur d'échelle (11.8h). La Fig. 9 illustre le très bon comportement de ce modèle.

A historique d'arrêts/démarrages donné en fonction de  $t$  (dates des  $t_0^{Plage n}$ ), la courbe de tension au cours du temps peut ainsi être recomposée. Fig. 13 permet de quantifier l'écart entre la courbe obtenue par cette approche de modélisation et la courbe mesurée. Globalement, ce modèle se comporte bien et semble utilisable pour une approche macroscopique de dimensionnement. En outre, ce formalisme particulier permet de découpler en fonctionnement les pertes réversibles et irréversibles (une représentation graphique de ces deux pertes proposées est donnée Fig. 14) :

$$\eta_{irréversible}(t) = Td_0 * t \quad [V] \quad (8)$$

$$\eta_{réversible}(t) = -k * \ln\left(\frac{t - t_0^{Plage n} + a}{a}\right) * t \quad [V] \quad (9)$$

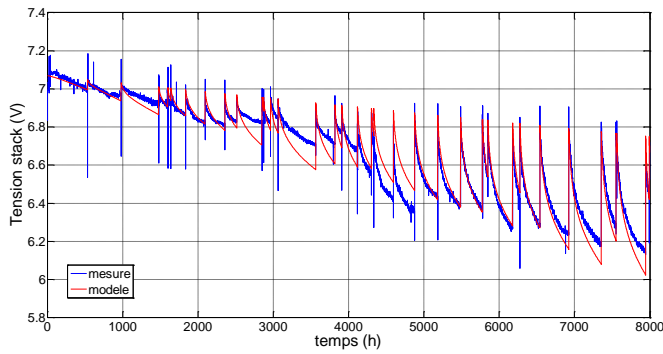


Fig. 13 Comparaison entre les évolutions temporelles mesurée et modélisée de la tension du stack au courant nominal (1A/cm<sup>2</sup>)

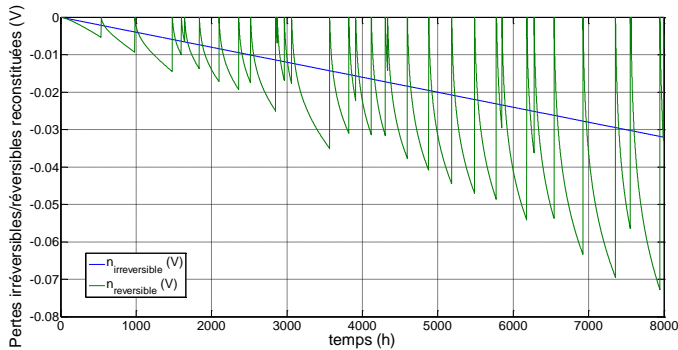


Fig. 14 Evolutions temporelles au courant nominal (1A/cm<sup>2</sup>) des pertes réversibles et irréversibles issues du modèle proposé

## 6.2. Dégradation de l'étanchéité interne

Une loi empirique est extraite à partir du suivi de l'étanchéité interne du stack durant la campagne :

$$Q_{f\text{modèle}} = Q_0 + Q_1 * (Q_2)^t \text{ [\mu L/min/cm}^2\text{]} \quad (10)$$

Avec  $Q_0$  (0.25 μL/min/cm<sup>2</sup>),  $Q_1$  (5.6·10<sup>-3</sup> μL/min/cm<sup>2</sup>),  $Q_2$  (1.001) les paramètres déterminés expérimentalement.

A ce stade nous n'avons pas de formulation plus fine à proposer pour modéliser la perte d'étanchéité interne au cours du temps à l'échelle d'un stack.

## 7. CONCLUSIONS

La majeure partie de cet article a porté sur l'analyse fine de l'évolution des performances électriques lors d'une campagne de vieillissement de 8000h avec un stack pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de 1kW. L'observation des courbes de polarisation en début et fin de vie a mis en évidence certaines signatures de dégradation, alors que le suivi temporel de la tension stack a montré le caractère non-linéaire du vieillissement et la complexité de l'analyse de la dégradation des performances dans le temps à travers la notion de pertes réversibles. L'extraction de taux de dégradation intégrant la position relative du point de tension par rapport au dernier démarrage a permis, dans une certaine mesure, un découplage des deux types de pertes (réversibles et irréversibles) en intégrant l'historique des interruptions dans le suivi des grandeurs.

Le suivi des fuites internes du stack, critère d'arrêt de la campagne, a montré que les dynamiques de dégradation des performances électriques et d'accroissement de ces fuites étaient indépendantes. De plus, la répartition des fuites internes au sein du stack en fin de vie a aussi confirmé que les cellules avec le taux de fuite le plus élevé n'étaient pas celles présentant le plus fort taux horaire de dégradation en tension.

En se basant sur l'évolution de ces deux paramètres (tension et taux de fuites internes), un premier niveau de modélisation pour le vieillissement d'un stack de piles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> a été formulé. Les étapes suivantes de développement du modèle devront s'inscrire dans une optique d'investigation de la sensibilité des dégradations au mode de fonctionnement du stack. Des travaux futurs devront être centrés en particulier sur la recherche de couplages plus fins entre historique de fonctionnement (en particulier les arrêts/démarrages et les phases à l'OCV) et accroissement des fuites internes.

## 8. REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le Fonds Unique Interministériel (FUI) en tant que support financier de ces travaux ainsi qu'Areva Stockage d'Energie (ASE) pour l'accès à la base de données de ses essais en endurance.

## 9. REFERENCES

- [1] J. Wu, et al. « A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies », *Journal of Power Sources* 184, pp. 104-119, 2008.
- [2] F. A. de Bruijn et al. « Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components », *Fuel Cells* 8(1), pp. 3-22, 2008.
- [3] S. Cleghorn, et al. « A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation », *Journal of Power Sources* 158, pp. 446-454, 2005.
- [4] M. Gerard, « Étude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible: interactions cœur de pile/compresseur--interactions cœur de pile/convertisseur », Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2010.
- [5] S. Kundu et al. « Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing », *Journal of Power Sources* 182, pp. 254-258, 2008.
- [6] A. A. Franco, M. Tembely, « Transient Multiscale Modeling of Aging Mechanisms in a PEFC Cathode », *ECS* 154 (7), B712-B723, 2007.
- [7] A. A. Franco, M. Gerard, « Multiscale Model of Carbon Corrosion in a PEFC : coupling with electrocatalysis and impact on performance degradation », *ECS* 155 (4), B367-B384, 2008.
- [8] K. H. Wong, E. Kjeang, « Macroscopic In-Situ Modeling of Chemical Membrane Degradation in PEFCs », *ECS* 161 (9), F823-F832, 2014.
- [9] C. Robin, M. Gerard, A. A. Franco, P. Schott, « Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction », *IJHE* 38, pp. 4675-4688, 2013.
- [10] L. Lu et al. « A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles », *Journal of Power Sources* 164, pp. 306-314, 2007.
- [11] D. Liu, S. Case, « Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cycling current profile », *Journal of Power Sources* 162, pp. 521-531, 2006.
- [12] M. W. Fowler and al. « Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell », *Journal of Power Sources* 106, pp.274-283, 2002.
- [13] M. Jouin, et al. « Prognostics of proton exchange membrane fuel cell stack in a particle filtering framework including characterization disturbances and voltage recovery. » *Prognostics and Health Management (PHM), 2014 IEEE Conference on*. IEEE, 2014.
- [14] M. Jouin et al. « Joint Particle Filters Prognostics for PEM Fuel Cell Power Prediction at Constant Current Solicitation », *IEEE Transactions on reliability*, vol. 65, no. 1, pp. 336-349, 2015.
- [15] P. Pei et al. « A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime », *IJHE* 33, pp. 3829-3836, 2008.
- [16] M. L. Perry, R. Balliet, R. M. Darling, « Experimental Diagnostics and Durability Testing Protocols », *Modern Topics in Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, Denmark : Elsevier, pp. 335-62, 2011.
- [17] O. Rallières, « Modélisation et Caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), 2011.
- [18] T. Génévé, « Méthodes de diagnostic des piles à combustibles », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), 2016.