

# Analyse et modélisation du vieillissement d'un stack de 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'Energie) ; ENSEEIHT, 2 rue Charles Camichel, BP 7122, F-31071 Toulouse cedex 7, France.

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

3 Areva Stockage d'Energie, 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 de 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 occurrents 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) PEM est considérée pour le stockage énergétique de longue durée.

Le modèle de vieillissement d'une batterie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à l'échelle système n'existe pas dans la littérature, bien que par ailleurs l'on trouve en nombre des modèles décrivant localement certains mécanismes de dégradation à l'échelle des matériaux constituant l'assemblage membrane-électrodes (AME) des piles PEM (Section 2) et dans une moindre mesure des électrolyseurs PEM.

Le travail présenté ici 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'Energie (ASE). Une vision d'ensemble de la perte de performance du système sur la campagne est proposée à travers l'exploitation des caractéristiques V(I) en début et fin de vie (Section 3). L'évolution des courbes de puissance/tension permet de mieux saisir la complexité des phénomènes de dégradation au cours du temps (Section 4). La Section 5

introduit le suivi des fuites internes du stack (critère d'arrêt de la campagne).

A partir de cette analyse, l'objectif est de proposer un premier niveau de modélisation pour un stack pile PEM (Section 6) avant d'ouvrir certaines perspectives en conclusion sur le développement du modèle.

## 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 fluide comme décrit de manière exhaustive dans [1].

Citons, a minima dans ce résumé, un des mécanismes les plus recensés dans la littérature : la dégradation de la membrane via le couplage de l'usure mécanique due au cycles hydrothermiques et de la dégradation chimique par l'attaque du polymère constituant de la membrane par des radicaux libres OH° et OOH°. 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.

### 2.2. Modélisation des dégradations

Plusieurs auteurs ([2], [3]) proposent des modèles très fins et riches en termes de compréhension des phénomènes, mais peu transposables pour une approche de modélisation du vieillissement du système « vue des bornes ». Toutefois, certains travaux tentent de cerner la dégradation du stack à l'échelle macroscopique via différentes approches :

- [4] propose un couplage indirect de deux modèles en se basant sur des simulations obtenues via le modèle développé dans [2] en estimant des dynamiques de dégradation pour un mécanisme isolé (la perte de surface active par dissolution du Pt).
- [5] propose l'utilisation d'un modèle empirique de dégradation de la puissance sur un profil de courant fixe via une structure à filtre particulière estimant la durée de vie restante du dispositif à chaque instant.

La plupart du temps, le paramètre clé considéré pour estimer la durée de vie d'un stack est son taux horaire de dégradation en tension à puissance nominale exprimé en  $\mu\text{V/h}$ .

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

Comparaison des courbes de polarisation BOL (Beginning of Life) et EOL (End Of Life) sur stack (Fig.1) : analyse des déviations à travers un modèle simple de courbe de polarisation.

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

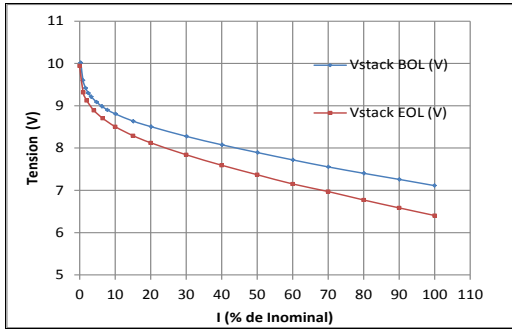


Fig.1 Comparaison des  $V_{BOL}(I)$  et  $V_{EOL}(I)$  : point nominal de la campagne à  $I=I_{nom}$  (100%)

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

La comparaison cellule par cellule amène un deuxième niveau d'analyse en projetant la dispersion des dégradations à l'intérieur du stack.

#### 3.3. Exploitation du modèle quasi-statique

$$V_{mod}(I) = E_{théorique} - \eta_{act} - \eta_{diff} - \eta_{elec} [V] \quad (1)$$

Analyse des différences entre les courbes de polarisation : évolution qualitative des pertes d'activation, de diffusion et ohmiques.

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

#### 4.1. Evolution de la tension du stack et des tensions cellule

L'observation de la tension du stack, puis des tensions cellules dans un second temps, permet de donner les taux de dégradation horaire réels sur l'ensemble de la campagne.

On note la présence de discontinuités correspondant aux arrêts/démarrages du système. Le caractère fortement non-linéaire de la dégradation est mis ici en avant ainsi que la réversibilité de certaines pertes.

#### 4.2. Répartition des taux de dégradation cellule par cellule

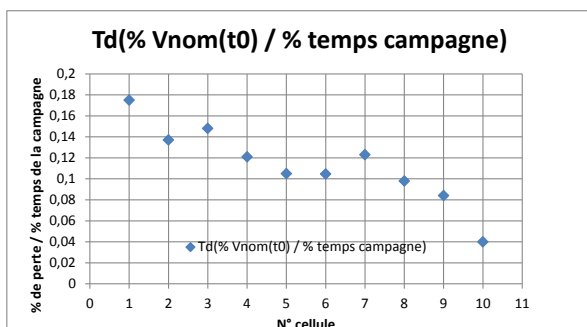


Fig.3 Pseudo-linéarité des taux de dégradation (Td) en fonction de la position de la cellule dans le stack

Les cellules sont numérotées en sens inverse par rapport aux arrivées de gaz (cell n°10 au plus proche et cell n°1 au plus loin des entrées de gaz H2 et O2).

### 5. EVOLUTION DES FUITES INTERNES

#### 5.1. Suivi des fuites internes du stack

Par des mesures régulières effectuées pendant la campagne, on observe que les dynamiques d'accroissement des fuites et de dégradation de la tension sont clairement distinctes.

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

Une forte disparité des fuites à l'intérieur du stack est constatée, et la dispersion est différente de celle vue Fig.3, confirmant le découplage entre taux de fuites et performances.

### 6. SYNTHÈSE ET MODELISATION

#### 6.1. Dégradation des performances électriques

Un taux de dégradation moyen du stack modulable cellule par cellule est déterminé pour moyenniser l'augmentation des pertes en tension.

#### 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 :

$$Qf_{modèle} = Q_0 + Q_1 * Q_2^{t-t_{lim}} [\mu\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2] \quad (2)$$

### 7. CONCLUSIONS

Dans ce travail, une proposition d'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 faite. L'observation des courbes de polarisation de BOL et EOL a mis en évidence certaines signatures de dégradation, alors que le suivi 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.

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 des fuites étaient indépendantes. La répartition des fuites 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 durant la campagne.

En se basant sur le suivi de ces deux paramètres, un modèle simple de vieillissement pour les dégradations a été proposé.

### 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'Énergie (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] A. A. Franco, M. Tembely, « Transient Multiscale Modeling of Aging Mechanisms in a PEFC Cathode », *ECS* 154 (7), B712-B723, 2007.
- [3] K. H. Wong, E. Kjeang, « Macroscopic In-Situ Modeling of Chemical Membrane Degradation in PEFCs », *ECS* 161 (9), F823-F832, 2014.
- [4] 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.
- [5] 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.