

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sylvain PASSOT

Thèse dirigée par **Christel FAURE**

codirigée par **Olivier LEMAIRE** et **Alejandro FRANCO**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants pour Piles à combustibles et Electrolyseurs et de Modélisation (CEA LITEN)** dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Etude expérimentale et par modélisation de l'impact d'impuretés de l'hydrogène sur le fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Thèse soutenue publiquement le **9 octobre 2012**,
devant le jury composé de :

Christian JALLUT

Professeur, LAGEP, Lyon

Rapporteur

François LAPICQUE

Directeur de Recherche CNRS, LRGP, Nancy

Rapporteur

Patrick GELIN

Directeur de Recherche CNRS, IRCE Lyon

Examineur

David CARTEAU

Coordinateur de projets, Air Liquide

Examineur

Eric CLAUDE

Directeur technique, Axane/Air Liquide

Examineur

Olivier LEMAIRE

Ingénieur-chercheur, CEA LITEN, Grenoble

Encadrant

Christel FAURE

Adjointe au directeur Europe, CEA DRT Grenoble Directrice de thèse



« Tout est poison, rien n'est poison. La dose fait le poison. »

Paracelse (1493 - 1541)

REMERCIEMENTS

Ce travail est issu d'une collaboration entre le Laboratoire des Composants pour Piles à combustible et Electrolyseurs et de Modélisation (LCPEM) du CEA LITEN (Grenoble), Air Liquide et sa filiale Axane. Je tiens donc à remercier ma directrice de thèse Christel Faure, pour ses conseils, sa confiance et son soutien, Olivier Lemaire pour ses encouragements, sa disponibilité et ses remarques et commentaires lors de la préparation de ce manuscrit et Alejandro Franco. J'exprime également toute ma reconnaissance envers Eric Claude (Axane), Audrey Montaut et Françoise Barbier (Air Liquide) pour le suivi de ce travail et les multiples échanges au cours de ces trois années.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs Christian Jallut, Professeur à l'Université Lyon 1 et François Lopicque, Directeur de Recherche CNRS au LRGP de Nancy, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je tiens à remercier Mr Patrick Gélin, Directeur de Recherche CNRS à l'IRCE Lyon pour avoir présider ce jury. Je remercie enfin Mr David Carteau, coordinateur de projets chez Air Liquide pour avoir participé à l'évaluation de ce travail.

Ce travail n'aurait pas été le même sans l'aide particulière de Benoît Barthe et ses talents pour dompter les caprices du banc d'essais, de Rémi Vincent et Denis Tremblay pour la fabrication et l'approvisionnement en AME, de Pascal Schott pour son aide précieuse et son efficacité en modélisation, de Yoshinori Suzue pour ses discussions au sujet de électrochimie et enfin de Valentina Vetere pour son soutien au sein de l'équipe modélisation. Une pensée également pour les assistantes du laboratoire qui se sont succédées, Géraldine, Aline et Charlène.

Je remercie enfin à tous les autres membres du laboratoire en commençant par mon coloc de bureau Eric ainsi que Nicolas, Pierre-André, Christine, Sylvie, Arnaud, Joël, Angèle, Dominique, Samira. Un grand merci aussi à tous les « déjà docteurs » du labo : Guillaume, Galdric, Romain, Mohamed, Samir, Seng Kian, Nassim et Jenny, qui ont su montrer l'exemple ainsi qu'aux autres « futurs docteurs » : Anne-Gaëlle, Zhé, Daiane, Luiz, Caroline et Matthieu. Une pensée enfin pour celles et ceux qui sont passés par le laboratoire et qui ont apporté de la bonne humeur : Thomas, Alison, Virginie, Léo, Benjamin, Rostand, Julien, Marion, Boris, Karine, Yannick, Iñaki, Mélanie et toutes celles et ceux qui me pardonneront d'avoir oublié de les citer ici...

Mes remerciements s'adressent enfin à ma famille et mes amis.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	i
ABREVIATIONS	v
SYMBOLES	vi
CHAPITRE I – CONTEXTE	1
PARTIE 1 INTRODUCTION	1
PARTIE 2 PRODUCTION ET UTILISATION DE L’HYDROGENE	3
PARTIE 3 PILES A COMBUSTIBLE	5
PARTIE 4 NORMALISATION DE LA QUALITE DE L’HYDROGENE POUR LES APPLICATIONS PILES A COMBUSTIBLE	8
PARTIE 5 OBJECTIFS	9
CHAPITRE II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	12
PARTIE 1 ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA LITTERATURE	12
1.1 Impact du monoxyde de carbone	12
1.1.1 Durée d’empoisonnement	13
1.1.2 Concentration en CO et chargement en catalyseur	14
1.1.3 Température	16
1.1.4 Pression	16
1.2 Méthodes d’atténuation de l’empoisonnement par le CO	17
1.2.1 Nature du catalyseur	18
1.2.2 Ajout d’air à l’anode	19
1.3 Impact du sulfure d’hydrogène	20
1.3.1 Durée d’empoisonnement et récupération des performances	20
1.3.2 Concentration	22
1.3.3 Température	23
1.3.4 Humidité relative	24
1.3.5 Tension de cellule et densité de courant	24
1.4 Atténuation de l’empoisonnement par H ₂ S	25
1.4.1 Application des méthodes d’atténuation du CO	25
1.4.2 Stratégies de récupération des performances	25
1.5 Impact d’un mélange de polluants CO + H ₂ S	26
1.6 Impact d’autres mélanges de polluants	26
1.7 Bilan des travaux antérieurs et axes de recherche	27
PARTIE 2 ANALYSE DES RESULTATS DE MODELISATION DE LA LITTERATURE	28

2.1	Approches empiriques	28
2.2	Approches atomistiques	29
2.2.1	Rappels sur les calculs atomistiques	29
2.2.2	Application des calculs atomistiques	31
2.3	Modélisation de spectres d'impédance électrochimique par des circuits électriques équivalents	32
2.3.1	Rappel sur la modélisation par des circuits électriques équivalents	32
2.3.2	Application à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone	35
2.4	Modélisation basée sur l'équation de Butler-Volmer	36
2.4.1	Rappels sur l'approche Butler-Volmer	36
2.4.2	Application à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone	37
2.4.3	Application à l'empoisonnement par le sulfure d'hydrogène	43
2.5	Modélisation multi-échelles	45
2.5.1	Définition d'une approche multi-échelles	45
2.5.2	Rappel sur la double couche électrochimique	45
2.5.3	Modélisation multi-échelles développée au laboratoire	47
2.6	Bilan des travaux antérieurs en modélisation et axes de recherche	50
2.6.1	Bilan des travaux antérieurs en modélisation	50
2.6.2	Axes de recherche en modélisation	51
 CHAPITRE III - ETUDE EXPERIMENTALE		 56
PARTIE 1 DESCRIPTION EXPERIMENTALE		56
1.1	Conditions opératoires et protocoles d'essais	56
1.2	Gaz réactifs et pré-mélanges d'impuretés dans l'hydrogène	58
1.3	Assemblages membrane-électrodes	59
1.4	Moyens d'essais	59
1.5	Performances initiales des AME	61
PARTIE 2 ETUDE A COURANT CONSTANT		63
2.1	Essais de référence en hydrogène pur	64
2.1.1	Etude avec les AME du laboratoire	64
2.1.2	Etude avec les AME commerciaux	66
2.1.3	Discussions des essais en hydrogène pur	67
2.2	Impact du monoxyde de carbone	68
2.2.1	Etude avec les AME du laboratoire	68
2.2.2	Etude avec les AME commerciaux	76
2.2.3	Etude de l'effet du chargement en catalyseur à l'anode	81
2.2.4	Etude par courbes de polarisation	83
2.3	Impact du sulfure d'hydrogène	87

2.3.1	Etude avec les AME du laboratoire	87
2.3.2	Etude avec d'autres AME du laboratoire	95
2.4	Impact des mélanges monoxyde de carbone et sulfure d'hydrogène	96
2.4.1	Evolution de la tension de cellule	96
2.4.2	Analyse des spectres d'impédance	100
2.4.3	Discussions	104
2.5	Synthèse des essais à courant constant	105
2.5.1	Essais avec CO et H ₂ S individuellement	105
2.5.2	Essais avec CO et H ₂ S en mélange	106
PARTIE 3 ETUDE EN CYCLES DE COURANT		107
3.1	Essai de référence en hydrogène pur	107
3.1.1	Etude avec les AME du laboratoire	107
3.1.2	Etude avec les AME commerciaux	108
3.2	Impact du monoxyde de carbone	108
3.2.1	Etude avec les AME du laboratoire	108
3.2.2	Etude de l'effet du chargement en catalyseur à l'anode	112
3.3	Impact du sulfure d'hydrogène	112
3.3.1	Evolution de la tension de cellule	113
3.3.2	Evolution des potentiels anodique et cathodique	115
3.3.3	Evolution de la tension de cellule à l'échelle du cycle	116
3.4	Impact des mélanges monoxyde de carbone / sulfure d'hydrogène	117
3.5	Séquences de polluants	119
3.6	Synthèse des essais en cycles de courant	121
PARTIE 4 CONCLUSION		122
 CHAPITRE IV - MODELISATION		 125
PARTIE 1 LA METHODE		125
1.1	Les étapes	125
1.2	Limitations du modèle d'origine	127
1.3	Problématique et voies de développement	128
PARTIE 2 APPORTS AU MODELE		129
2.1	Structure de la couche active	130
2.2	Transport de matière	132
2.2.1	Canaux	133
2.2.2	Couches de diffusion	134
2.2.3	Couche active	136
2.2.4	Membrane	140
2.3	Théorie de la double couche électrochimique	142

2.3.1	Conditions aux limites	142
2.3.2	Couche diffuse	143
2.3.3	Couche compacte	144
PARTIE 3 MODELISATION DES CINETIQUES DE REACTION		145
3.1	Fonctionnement nominal	146
3.1.1	Oxydation de l'hydrogène	146
3.1.2	Réactions parasites à l'anode	147
3.1.3	Réduction de l'oxygène	148
3.2	Impact du monoxyde de carbone	149
3.3	Impact du sulfure d'hydrogène	150
PARTIE 4 CONCLUSION		152
CHAPITRE V – SIMULATIONS		156
PARTIE 1 SIMULATIONS DU FONCTIONNEMENT EN HYDROGENE PUR		156
1.1	Conditions de simulations	156
1.2	Sensibilité aux conditions opératoires	158
1.2.1	Humidité relative	158
1.2.2	Stœchiométries en air	159
1.3	Structure de la double couche électrochimique	160
1.4	Comparaison des simulations avec les essais	162
1.4.1	Courbe de polarisation	163
1.4.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique	163
PARTIE 2 FONCTIONNEMENT EN PRESENCE D'IMPURETES		166
2.1	Impact du monoxyde de carbone	166
2.1.1	Cinétiques d'empoisonnement	166
2.1.2	Courbes de polarisation	167
2.1.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	168
2.1.4	Evolution de la tension	170
2.2	Impact du sulfure d'hydrogène	170
2.3	Impact des mélanges monoxyde de carbone et sulfure d'hydrogène	172
PARTIE 3 CONCLUSION		173
CONCLUSION		175
PERSPECTIVES		177
PARTIE 1 PERSPECTIVES EXPERIMENTALES		177
PARTIE 2 PERSPECTIVES EN MODELISATION		179
ANNEXES		

Abréviations

AFC	Pile à combustible alcaline	<i>(Alkaline Fuel Cell)</i>
AME	Assemblage Membrane-Electrodes	
BTX	Benzène Toluène Xylène	
CCB	Dépôt du catalyseur sur la couche de diffusion	<i>(Catalyst Coating Backing)</i>
CCM	Dépôt du catalyseur sur la membrane	<i>(Catalyst Coating Membrane)</i>
CPE	Element à phase constante	<i>(Constant Phase Element)</i>
CV	Voltamétrie ou Voltampérométrie cyclique	<i>(Cyclic Voltammetry)</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité	<i>(Density Functional Theory)</i>
DIS	Projet de norme internationale	<i>(Draft International Standard)</i>
DMFC	Pile à combustible au méthanol	<i>(Direct Methanol Fuel Cell)</i>
ERH	Electrode Réversible à Hydrogène	
ESH	Electrode Standard à Hydrogène	
ESM	Electrode au Sulfate Mercureux	
FDIS	Projet final de norme international	<i>(Final Draft International Standard)</i>
GDE	Couche de diffusion des gaz + catalyseur	<i>(Gas Diffusion Electrode)</i>
GD	Couche de diffusion des gaz	<i>(Gas Diffusion Layer)</i>
GGA	Approximation des gradients généralisée	<i>(Generalized Gradient Approximation)</i>
GIEC	Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat	
HR	Humidité Relative	
HOR	Réaction d'oxydation de l'hydrogène	<i>(Hydrogen Oxidation Reaction)</i>
IMR-SM	Spectrométrie de masse par réaction d'un molécule avec un ion	<i>(Ion/Molecule Reaction in Mass Spectrometry)</i>
ISO	Organisation internationale de normalisation	<i>(International Organization for Standardization)</i>
LDA	Approximation de la densité locale	<i>(Local-Density Approximation)</i>
MCFC	Pile à combustible aux carbonates fondus	<i>(Molten Carbonate Fuel Cell)</i>
OCV	Tension à circuit ouvert	<i>(Open Circuit Voltage)</i>
ORR	Réaction de réduction de l'oxygène	<i>(Oxygen Reduction Reaction)</i>
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique	<i>(Phosphoric Acid Fuel Cell)</i>
PBI	PolyBenzimidazole	
PEM	Membrane échangeuse de protons	<i>(Proton Exchange Membrane)</i>
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	<i>(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)</i>
PSA	Adsorption modulée en pression	<i>(Pressure Swing Adsorption)</i>
PTA	Acide phosphotungstique	<i>(PhosphoTungstic Acid)</i>
PZFC	Potentiel de charge libre nulle	<i>(Potential of Zero Free Charge)</i>
PZTC	Potentiel de charge totale nulle	<i>(Potential of Zero Total Charge)</i>
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide	<i>(Solid Oxide Fuel Cell)</i>

Symboles

Dans ce manuscrit, les concentrations de polluant sont exprimées en ppm ou ppb bien qu'il s'agisse de rapports de quantité de matière.

ppm	partie par million (= $\mu\text{mol mol}^{-1}$)
ppb	partie par milliard (= nmol mol^{-1})

Lettres latines

C_i	concentration en espèce i	mol m^{-3}
d	épaisseur de la couche compacte	m
D	coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_{Pt}	diamètre d'un atome de platine	m
E	champ électrique ou potentiel d'électrode	V m^{-1} V
F	constante de Faraday	C mol^{-1}
I	courant	A
J_i	densité de flux de matière de l'espèce i	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
j	densité de courant	A cm^{-2}
K_{PC}	coefficient de perte de charge	
K	perméabilité	m^2
L	épaisseur de la couche diffuse	m
m_C	masse de carbone	kg
n_S	nombre de sites libres par unité de surface	m^{-2}
n^{max}	nombre maximum de sites actifs par unité de surface	m^{-2}
n	nombre de moles	mol
P	pression	Pa
Q	débit	$\mu\text{mol h}^{-1}$ ou mol s^{-1}
R	résistance ou constante des gaz parfaits	Ohm ou mOhm cm^2
s	saturation en eau (fraction volumique d'eau liquide)	
S	surface	cm^2 ou m^2
St	rapport à la stoechiométrie	
T	température	K
U	tension	V

ΔU	surtension	V
V_{PP}	vitesse de perte de performance	$\mu\text{V h}^{-1}$
$V_{agrégat}$	volume des agrégats de carbone	m^3
V_{CA}	volume de la couche active	m^3
V_{canal}	volume des canaux	m^3
V_{GDL}	volume de la GDL	m^3
V_m	volume molaire de l'eau liquide	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_{pore}	volume des pores	m^3
x_{H_2O}	fraction molaire d'eau	
X	solution de l'équation transcendante	
y	fraction molaire de polluant dans le combustible	
z_i	charge de l'ion i	
Z	impédance	Ohm ou mOhm cm^2

Lettres grecques

ε	permittivité électrique ou porosité	F m^{-1}
$\varepsilon_{ionomère}$	fraction volumique d'ionomère dans la couche active	
λ	quantité d'eau par site sulfoné	$\text{mol}_{H_2O}/\text{mol}_{RSO_3^-}$
ϕ	potentiel dans l'électrolyte	V
η^M	tension aux bornes de la couche compacte	V
ψ	potentiel d'électrode	V
σ	densité surfacique de charge ou la tension de surface	C m^{-2} N m^{-1}
ρ	masse volumique	kg m^{-3}
μ	moment dipolaire de l'eau ou viscosité dynamique	C m Pa s
θ_i	taux de recouvrement de l'espèce i ou l'angle de mouillage	°
τ	tortuosité	

Chapitre I - Contexte

Après une présentation générale du contexte énergétique mondial, ce premier chapitre détaille la production et l'utilisation de l'hydrogène. Nous nous focalisons ensuite sur les systèmes piles à combustible et plus particulièrement la pile à combustible basse température, puis sur les travaux de normalisation de la qualité de l'hydrogène pour les applications stationnaires et transport automobile. Enfin, la dernière partie du chapitre présente les objectifs ainsi que l'organisation de l'étude.

Partie 1 INTRODUCTION

Notre société actuelle est le fruit des révolutions industrielles successives qui se sont basées sur différentes formes de combustibles fossiles. Au XVIII^{ème} siècle, l'invention de la machine à vapeur marque le début de la première révolution industrielle. L'exploitation du charbon se développe alors partout dans le monde. Au charbon succède le pétrole et l'invention du moteur à combustion interne. Ces phases d'industrialisation ont considérablement bouleversé le cours de l'Histoire transformant notamment l'agriculture, l'économie et l'environnement. A la fin du XX^{ème} siècle, la prise de conscience environnementale se renforce et dès 1990, les experts internationaux du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) confirment le lien entre les activités humaines et l'accroissement de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère [1]. Les émissions de dioxyde de carbone (CO₂), principal gaz responsable de l'augmentation de l'effet de serre, ne cessent d'augmenter (Figure 1). En 1997, le protocole de Kyoto fixe une diminution de 5% des émissions de six gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, méthane, dioxyde d'azote et trois substituts des chlorofluorocarbones) par rapport à 1990 sur la période 2008-2012 [2].

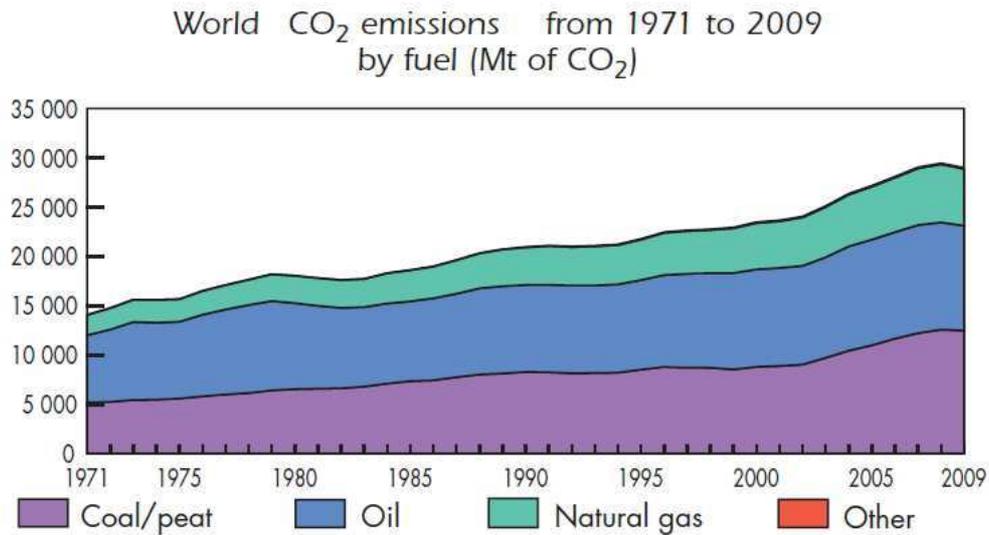


Figure 1 : Emissions annuelles mondiales de CO₂ par type de combustible de 1971 à 2009 en mégatonnes de CO₂ [3].

Cette augmentation des émissions de CO₂ est directement liée à l'augmentation de la consommation d'énergie. En effet, les combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel), émetteurs de CO₂, représentent les deux tiers de l'énergie totale consommée.

En parallèle, la production d'électricité a triplé en moins de quarante ans mais son origine reste principalement liée aux ressources fossiles qui sont à l'origine des deux tiers de la production d'électricité (Figure 2) [3]. La production d'électricité à partir des énergies renouvelables autres que l'hydroélectricité, telles que la géothermie, le solaire ou l'éolien, ne représentait que 3% en 2009 dans le monde.

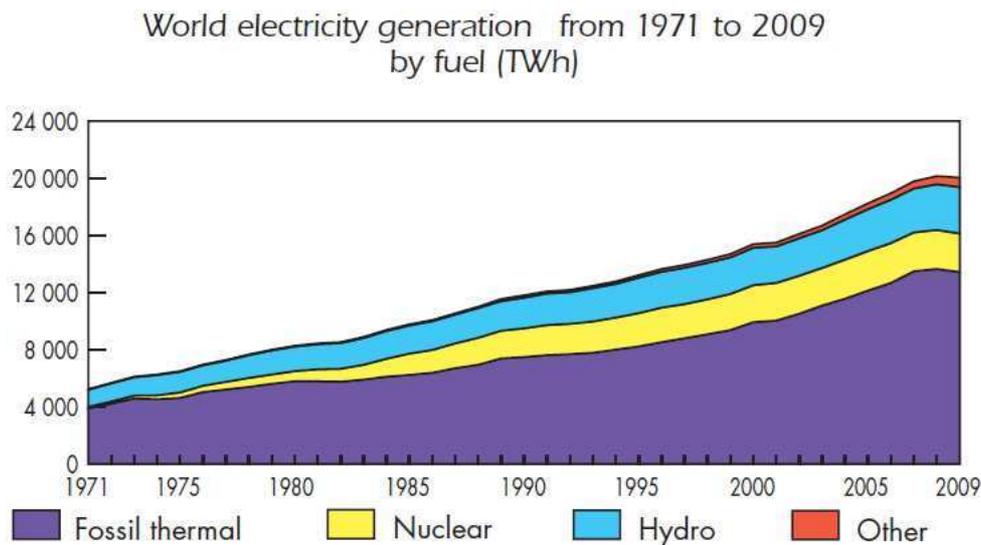


Figure 2 : Répartition par origine de la production annuelle mondiale d'électricité entre 1971 et 2009 en térawatt heure [3].

L'Europe a adopté un objectif dit des 3x20 consistant à réduire les émissions de gaz à effet de serre de 20%, accompagnée d'une augmentation de la part des énergies renouvelables à 20% et d'une réduction de la consommation d'énergie de 20%, d'ici 2020.

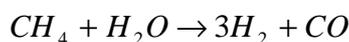
Pour atteindre cet objectif, le vecteur hydrogène (H_2) peut jouer un rôle important pour décarboner notre énergie *via* par exemple le déploiement :

- des énergies renouvelables intermittentes (solaire, éolien) et le lissage de leur production électrique grâce à une chaîne de l'hydrogène (électrolyseur + stockage + pile à combustible), permettant de stocker l'électricité aux heures de production et de la réinjecter sur le réseau aux heures de forte consommation (plateforme MYRTE par exemple [4]),
- des transports électriques avec des véhicules équipés d'une pile à combustible en prolongateur d'autonomie (« range extender ») ou en pleine puissance (« full power »),
- de la cogénération d'électricité et de chaleur pour l'habitat et les bâtiments en général.

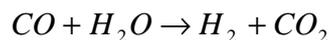
Néanmoins, le changement de paradigme énergétique d'une société basée sur le pétrole vers une société basée sur les énergies renouvelables et l'hydrogène ne peut se faire sans transition. L'enjeu actuel vise donc à utiliser les modes de production actuels de l'hydrogène pour en développer les usages et les réseaux de distribution.

Partie 2 PRODUCTION ET UTILISATION DE L'HYDROGENE

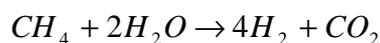
Actuellement, la production industrielle de l'hydrogène est assurée principalement par deux filières : le craquage des hydrocarbures et l'électrolyse de l'eau. Le vaporeformage du méthane représente 95% de la production d'hydrogène. Dans ce procédé, le méthane issu du gaz naturel réagit sur un catalyseur de nickel à haute température avec de la vapeur d'eau pour former un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (CO), appelé gaz de synthèse (Équation 1). Le CO réagit ensuite encore avec l'eau pour former de l'hydrogène et du dioxyde de carbone (CO_2) (Équation 2). Le bilan de la réaction est donc la formation de 4 moles d'hydrogène et d'une mole de dioxyde de carbone par mole de méthane CH_4 (Équation 3).



Équation 1 : Réaction du méthane avec l'eau pour former le gaz de synthèse



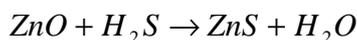
Équation 2 : Réaction du gaz à l'eau



Équation 3 : Equation bilan du vaporeformage du méthane

Une autre voie consiste à former le gaz de synthèse par l'oxydation du méthane avec de l'oxygène ou de l'air. Ce procédé produira cependant une mole d'hydrogène de moins par mole de méthane. De plus, l'utilisation d'air ou d'oxygène ajoute des gaz inertes (azote, argon) qui se retrouvent dans l'hydrogène produit. Le dernier procédé est la gazéification du charbon qui réagit avec la vapeur d'eau pour produire du gaz de synthèse.

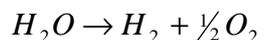
L'hydrogène issu des hydrocarbures est ensuite purifié par des unités d'adsorption modulées en pression, communément appelées PSA pour Pressure Swing Adsorption [5,6]. Les principales impuretés dans l'hydrogène sont le CO, le sulfure d'hydrogène (H₂S), l'ammoniac (NH₃) et les gaz inertes (N₂, Ar). La purification par adsorption modulée en pression repose sur la différence d'adsorption des composés gazeux sur les matériaux très poreux (silice, alumine, charbon actif, tamis moléculaire). Certaines molécules comme H₂S et NH₃ sont facilement éliminées au cours des différentes étapes du processus de production et de purification de l'hydrogène. Par exemple, des unités de désulfurisation utilisent un lit d'oxydes de zinc pour transformer H₂S en sulfure de zinc ZnS (Équation 4).



Équation 4 : Réaction du sulfure d'hydrogène sur l'oxyde de zinc.

L'efficacité d'une unité de purification est mesurée par la concentration de CO dans l'hydrogène en sortie. Il faut en effet remarquer que la présence de CO affecte directement l'élimination des autres impuretés. La présence de CO est donc un indicateur de la présence des autres impuretés. L'adaptation des procédés de purification pour chaque impureté impacte le rendement et donc le coût de production.

Bien que le vaporeformage du méthane soit la méthode la moins coûteuse, elle a l'inconvénient de rejeter du CO₂ dans l'atmosphère. Pour pallier à ce problème, de nombreuses études proposent des procédés de séquestration du CO₂. Dans le but de satisfaire la production d'hydrogène tout en limitant la pollution, d'autres procédés plus propres se développent comme par exemple l'électrolyse de l'eau. Ce procédé électrochimique utilise un courant électrique pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau (Équation 5).



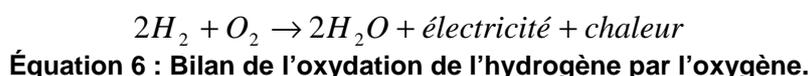
Équation 5 : Bilan de l'électrolyse de l'eau.

Plusieurs technologies d'électrolyse existent : alcaline, haute température et à membrane échangeuse de protons. L'hydrogène produit par électrolyse contient peu d'impuretés, principalement des traces d'oxygène et d'eau. L'électrolyse présente néanmoins des coûts de production élevée. Enfin, pour que l'hydrogène produit par électrolyse présente un bilan carbone faible, l'électricité utilisée doit être d'origine renouvelable. D'autres procédés de production sont au stade de la recherche comme par exemple la production par photosynthèse.

La production d'hydrogène en 2010 est estimée à 53 millions de tonnes. Les raffineries de pétrole sont le plus grand consommateur d'hydrogène (46%), suivies par la production d'ammoniac (45%) et la production d'autres produits de la chimie comme le méthanol.

Partie 3 PILES A COMBUSTIBLE

Depuis la découverte de leur principe de fonctionnement à la fin du XIX^{ème} siècle, les piles à combustible ont subi un développement cyclique. La technologie a notamment connu un développement important dans les années 1970 avec les missions spatiales de la NASA. Le principe de fonctionnement est simple : la pile à combustible permet la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique par réaction de l'hydrogène à l'anode et de l'oxygène à la cathode (Équation 6). La réaction produit également de l'eau et de la chaleur.



Plusieurs types de piles à combustible existent, elles se différencient principalement par leur domaine de température de fonctionnement et leur électrolyte (Tableau 1).

Pile à combustible	Electrolyte	Température de fonctionnement
alcaline (AFC)	Hydroxyde de potassium	60°C – 90 °C
à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	Membrane polymère	T _{ambiante} – 220 °C
à acide phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique	150°C – 210°C
à carbonates fondus (MCFC)	Carbonates fondus	600°C – 700°C
à oxyde solide (SOFC)	Céramique	800°C – 1000°C

Tableau 1 : Les principales technologies de piles à combustible.

Au-delà des piles à combustible à hydrogène, de très nombreuses déclinaisons existent avec différents combustibles (méthanol, éthanol, acide formique, gaz naturel...). La plus étudiée est la pile à combustible à méthanol direct (DMFC) qui présente un grand intérêt pour les applications portables. Cependant, les développements les plus importants au cours de ces dernières années ont porté sur les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Elles peuvent être utilisées pour l'application automobile comme source d'énergie principale ou en prolongateur d'autonomie. Dans le second cas, la pile à combustible est associée à une batterie Li-ion ou directement couplées au moteur électrique (Figure 3).



Figure 3 : Véhicules à piles à combustible devant une station de distribution d'hydrogène. De gauche à droite : Hyundai ix35 FCEV, Intelligent Energy Taxi Black Cab, Suzuki Burgman Fuel-Cell, Honda Clarity, Opel Hydrogen4 et Peugeot 307CC FiSyPAC [7].

Les PEMFC peuvent également être utilisées pour les applications stationnaires pour la production d'électricité (groupe de secours, sites isolés) ou la production d'électricité et de chaleur, en mode cogénération. La plus grande pile à combustible du monde fournit 1 MW de puissance [8]. Les PEMFC pour l'application stationnaire ont plus généralement des puissances allant de 0,5 kW à 10 kW. Elles présentent de nombreux avantages par rapport aux groupes électrogènes diesel car elles sont silencieuses, propres et ont un meilleur rendement.

Une pile à combustible est un empilement (« stack ») d'assemblages membrane-électrodes (AME) et de plaques bipolaires (Figure 4).

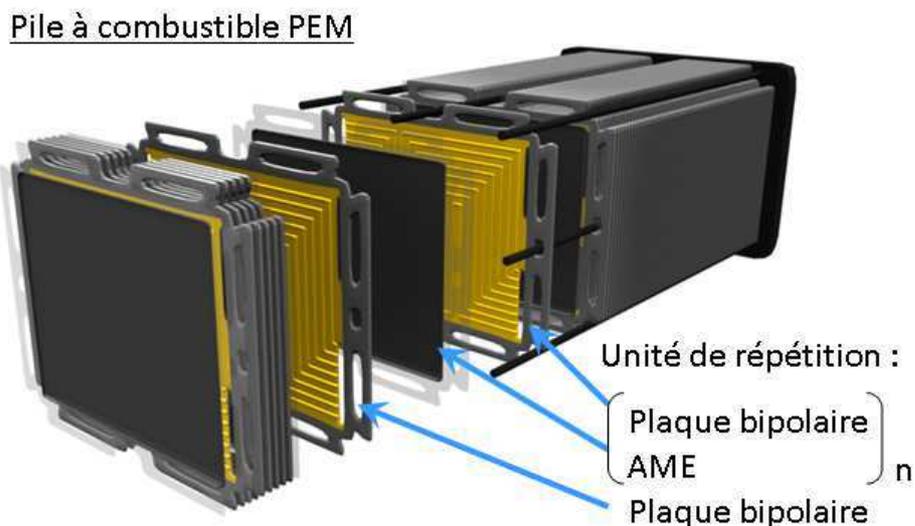


Figure 4 : Schéma d'une pile à combustible.

Les plaques bipolaires assurent la distribution des gaz réactifs vers le cœur de la pile à combustible, l'évacuation de l'eau produite, la conduction thermique et électrique. Le cœur de la pile à combustible est l'assemblage membrane-électrodes (AME). L'ensemble des réactions électrochimiques

interviennent dans l'AME qui est alimenté à l'anode par de l'hydrogène et à la cathode par de l'air ou de l'oxygène pour produire de l'eau, un courant électrique et de la chaleur (Figure 5).

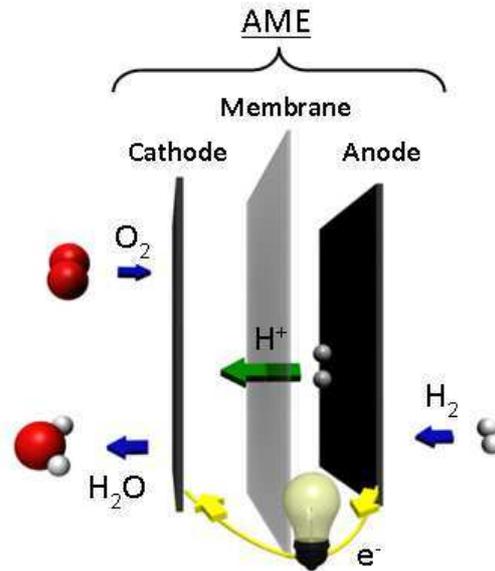
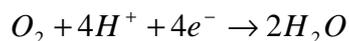


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Les électrons échangés entre l'oxydation de l'hydrogène (Équation 7) et la réduction de l'oxygène (Équation 8) circulent par un circuit externe fournissant le courant électrique. La réduction de l'oxygène est une réaction exothermique qui produit de l'eau.



Équation 7 : Oxydation de l'hydrogène.



Équation 8 : Réduction de l'oxygène.

Les gaz et l'eau produite diffusent à travers les couches de diffusion des gaz (GDL, pour Gas Diffusion Layer en anglais) hydrophobes et conductrices. Entre les deux électrodes, une membrane polymère électriquement isolante et imperméable aux gaz, généralement un polymère acide perfluoré, conduit les protons de l'anode vers la cathode. Les gaz sont généralement humidifiés avant leur entrée dans la pile pour permettre une bonne hydratation de la membrane et donc une bonne conductivité protonique. Le type de membrane peut être différent selon la température de fonctionnement de la pile et son application. L'assemblage des électrodes et de la membrane forme l'AME. Les performances d'un AME sont communément caractérisées par une courbe de polarisation, c'est-à-dire l'évolution de la tension de cellule en fonction de la densité de courant. Ces performances sont dépendantes de plusieurs paramètres de fonctionnement telles que la température, la pression

des gaz, l'humidité relative des gaz ainsi que le rapport à la stœchiométrie. Le terme rapport à la stœchiométrie est défini par le rapport du débit appliqué sur le débit dans les conditions stœchiométriques nécessaire pour établir le courant.

Ces réactions sont généralement catalysées à chaque électrode par des nanoparticules de platine supportées sur des agrégats de carbone. Du fait de l'adsorption de polluants sur le catalyseur, la pile à combustible peut être sensible aux impuretés de l'hydrogène (CO, H₂S...) ainsi qu'à celles présentes dans l'air (NO₂, SO₂...). **La qualité des gaz réactifs pour alimenter la pile à combustible est donc un élément clé pour le bon fonctionnement des piles. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de doctorat.** Nous allons maintenant présenter les enjeux à l'échelle internationale puis les objectifs plus détaillés de la thèse.

Partie 4 NORMALISATION DE LA QUALITE DE L'HYDROGENE POUR LES APPLICATIONS PILES A COMBUSTIBLE

L'hydrogène est utilisé industriellement dans un grand nombre d'applications. Ces applications ayant des exigences différentes, plusieurs qualités d'hydrogène sont commercialisées. Cependant, il n'existe à ce jour aucune qualité d'hydrogène définie pour les applications aux piles à combustible. C'est pourquoi une coopération internationale est en cours pour établir une norme de la qualité de l'hydrogène comme combustible pour les applications automobile ou stationnaire. Ces actions sont menées dans le comité technique ISO 197 « Technologies de l'hydrogène » [9] et plus particulièrement dans deux groupes de travail :

- Qualité de l'hydrogène pour les applications automobiles (ISO TC 197 WG 12),
- Qualité de l'hydrogène pour les applications stationnaires (ISO TC 197 WG 14).

Chaque projet de norme suit le processus d'élaboration décrit en annexe 1. A ce jour, les deux groupes de travail sont au stade de Projet de Norme Internationale (DIS pour Draft International Standard). Les étapes suivantes sont le passage au stade de Projet Final de Norme Internationale (FDIS pour Final Draft International Standard) puis de Norme Internationale. Chaque norme doit être revue à intervalle de cinq ans minimum pour tenir compte des évolutions technologiques. De nouveaux travaux peuvent alors être nécessaires pour actualiser les teneurs maximales en impuretés dans les gaz réactifs des piles à combustible. Les impuretés ainsi que leur concentration maximale retenue dans le DIS [10] du groupe de travail 12 sont présentées dans le Tableau 2. Dans ce tableau, un abus de langage est fait en nommant les valeurs maximales concentrations alors qu'il s'agit de fractions molaires ou massiques.

Composés	Concentration maximale
Eau (H ₂ O)	5 µmol mol ⁻¹
Hydrocarbures totaux (en équivalent C ₁)	2 µmol mol ⁻¹
Oxygène (O ₂)	5 µmol mol ⁻¹
Hélium (He)	300 µmol mol ⁻¹
Azote (N ₂) et argon (Ar)	100 µmol mol ⁻¹
Dioxyde de carbone (CO ₂)	2 µmol mol ⁻¹
Monoxyde de carbone (CO)	0,2 µmol mol ⁻¹
Composés soufrés	0,004 µmol mol ⁻¹
Formaldéhyde (HCHO)	0,01 µmol mol ⁻¹
Acide formique (HCOOH)	0,2 µmol mol ⁻¹
Ammoniac (NH ₃)	0,1 µmol mol ⁻¹
Composés halogénés	0,05 µmol mol ⁻¹
Particules	1 mg kg ⁻¹

Tableau 2. Concentrations limites des impuretés dans l'hydrogène proposées par l'ISO TC 197 pour les applications des piles à combustible à membrane échangeuse de protons pour les véhicules routiers [10].

Les impuretés inertes (He, N₂, Ar) n'impactent pas le catalyseur mais peuvent être problématiques pour la mesure des débits. La teneur limite en CO est un compromis entre son impact sur les performances de la pile et le coût de production de l'hydrogène. Les composés soufrés sont connus pour avoir un impact fort et irréversible, leur concentration maximale est donc fixée très basse pour limiter l'impact sur les performances électriques de la pile à combustible. Néanmoins, la normalisation à une concentration encore plus faible (0,001 µmol mol⁻¹) poserait des problèmes pour l'analyse et la certification de cette qualité.

Dans le Projet de Norme Internationale du WG 12 [Partie 410], l'expression « espèces indicatrices » (« canary species » en anglais) a été définie comme telle : les espèces indicatrices peuvent signaler la présence d'autres composés chimiques car ils ont la plus forte probabilité de présence dans le combustible pour un procédé donné. Dans le cas de la production d'hydrogène par vaporeformage du méthane et de la purification par adsorption modulée en pression, le CO peut servir d'espèce indicatrice pour les autres impuretés listées dans le Tableau 2. La confirmation que le CO est en quantité inférieure à la concentration maximale indique que les autres impuretés, à l'exception de l'eau et des inertes, sont présentes en quantité inférieure à la concentration maximale.

Partie 5 OBJECTIFS

Ce travail de thèse a pour but de comprendre l'impact des impuretés des gaz réactifs sur les performances électriques des piles à combustible. Il a été réalisé en partenariat avec Air Liquide et sa filiale Axane. Nous avons choisi d'étudier les impuretés de l'hydrogène et notamment le CO car c'est l'impureté ayant la plus forte probabilité de présence. Il sera donc le polluant de référence. Nous étudierons également H₂S dans l'hydrogène car ce polluant fait l'objet de nombreuses discussions

dans le cadre des projets de norme et il a été à ce jour très peu étudié. De plus, ces deux impuretés de l'hydrogène sont connues pour être des poisons des catalyseurs à base de platine. De fortes concentrations peuvent diminuer les performances de la pile, de manière réversible ou non, dans le cas de l'utilisation d'un hydrogène pollué.

L'étude de ces deux impuretés a donc pour objectif de mieux comprendre leur impact sur les performances de la pile à combustible, et s'inscrit également dans le contexte de la normalisation de la qualité de l'hydrogène.

Dans le but de comprendre en détail les phénomènes d'empoisonnement et leurs implications sur la performance et la durabilité des piles, ce travail est réalisé avec la double approche expérience et modélisation. Le développement d'un modèle multi-échelles simulant l'impact des impuretés individuelles ou en mélange permettra également à plus long terme une approche prédictive pour simuler les performances de différents AME dans une plus large gamme de conditions de fonctionnement.

Dans le **Chapitre II**, une étude bibliographique de l'impact des impuretés de l'hydrogène sur le fonctionnement des piles PEM est présentée. Cette étude porte d'abord sur le CO puis le H₂S et enfin les mélanges CO/H₂S, à la fois sur les travaux expérimentaux et de modélisation.

Le **Chapitre III** présente l'étude expérimentale réalisée avec le CO et H₂S, individuellement et en mélange, dans les différentes conditions de fonctionnement.

Le **Chapitre IV** décrit le travail de développement du modèle multi-échelles. Une première partie présente globalement l'approche puis le modèle développé est détaillé.

Les simulations issues de ce modèle sont présentées dans le **Chapitre V**. Ces simulations servent dans un premier temps à valider le modèle. La convergence entre l'expérience et la théorie est ensuite exploitée pour comparer les simulations aux essais.

Enfin, les principaux résultats sont rappelés en **conclusion**. Des suggestions d'expériences pour améliorer la compréhension ainsi que des pistes d'améliorations du modèle sont notamment présentées en **perspectives**.

Références :

- 1 Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), Aperçu général du GIEC, 1990. Disponible en ligne : http://www.ipcc.ch/ipccreports/1992%20IPCC%20Supplement/IPCC_1990_and_1992_Assessments/French/ipcc_90_92_assessments_far_overview_fr.pdf
- 2 Nations Unies, Protocole de Kyoto à la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, 1998, Article 3. Disponible en ligne : <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpfrench.pdf>
- 3 International Energy Agency (IEA), Key World Energy Statistics 2011, p28.
- 4 Université de Corse Pasquale Paoli, Plateforme MYRTE. Disponible sur : http://myrte.univ-corse.fr/La-plateforme_a4.html
- 5 M. Carré, *International Workshop on the Effects of Fuel & Air Quality to the Performance of Fuel Cells, projet FCTEDI*. 9-11 septembre 2009.
- 6 B.M. Besancon, V. Hasanov, R. Imbault-Lastapis, R. Benesch, M. Barrio, M.J. Mølnvik, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2350-2360 (2009).
- 7 Air Liquide, Dossier de presse : Premiers tests exclusifs en France de véhicules électriques à hydrogène. Marcoussis, 4-5 octobre 2011. Disponible en ligne : <http://mobilite.planete-hydrogene.com/wp-content/uploads/2011/11/DP-Marcoussis-oct.-11-FR.pdf>
- 8 Solvay, Dossier de presse : Solvay has successfully commissioned the largest PEM fuel cell in the world at Solvin's Antwerp plant. Antwerp, 6 février 2012. Disponible sur : http://www.solvay.com/EN/NewsPress/Documents/2012/20120206_Lillo_EN.pdf
- 9 ISO, Comité technique 197, Technologies de l'hydrogène. http://www.iso.org/iso/iso_technical_committee?commid=54560
- 10 ISO/DIS 14687-2, Hydrogen fuel – product specification – part 2 : proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles, 2011.

Chapitre II - Etude bibliographique

Ce chapitre présente une étude bibliographique des principaux résultats expérimentaux sur l'empoisonnement par CO et H₂S, individuellement et en mélange. Une seconde partie se focalise sur les travaux de modélisation et une description des différentes approches.

Partie 1 ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA LITTERATURE

La littérature rapporte de nombreux travaux sur l'impact des polluants de l'hydrogène sur les performances des PEMFC [1,2]. Les études portent principalement sur le CO, H₂S et NH₃ dans l'hydrogène. Pour les raisons indiquées dans le chapitre I, nous nous focaliserons sur les polluants CO et H₂S.

1.1 Impact du monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est néfaste pour les performances des piles PEM même à faible concentration. Cette molécule se lie très fortement aux sites du platine, empêchant ainsi l'oxydation de l'hydrogène. A partir d'une certaine concentration de monoxyde de carbone dans le combustible, la courbe de polarisation (Figure 1) adopte une forme en Z divisible en trois zones [3]. A faible densité de courant, il y a suffisamment de sites libres de platine pour permettre l'oxydation de l'hydrogène sans effet significatif de l'empoisonnement par le CO. Quand la densité de courant augmente, le nombre de sites de platine nécessaires pour l'oxydation de l'hydrogène devient limité par l'adsorption du monoxyde de carbone, ce qui se traduit par une perte de performances, c'est-à-dire une diminution de la tension de cellule. A densité de courant élevée, le potentiel de l'anode devient suffisamment haut pour promouvoir une oxydation du CO et ainsi avoir une surtension constante.

Dans cette partie, les études de l'effet des différents paramètres sur l'impact du CO vont être présentées.

1.1.1 Durée d'empoisonnement

La Figure 1 présente plusieurs courbes de polarisation pour différents délais entre le début d'injection du CO et la mesure. Les auteurs ont observé une superposition des courbes de polarisation à 120 min et 210 min après l'injection des 100 ppm de CO [4].

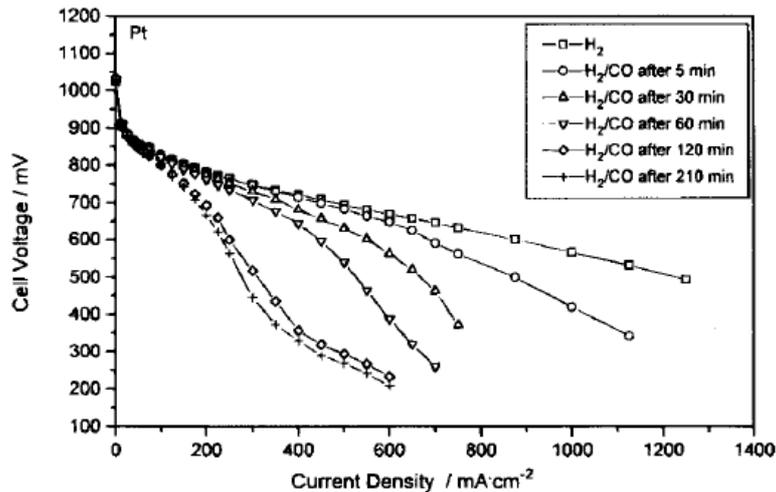


Figure 1 : Courbe de polarisation après différentes durées d'exposition à 100 ppm de CO [4].

Cette observation montre que les pertes de performances se stabilisent suite à l'empoisonnement. **Cet état stationnaire est atteint lorsque la vitesse de conversion du CO et de désorption du CO₂ est égale à la vitesse d'adsorption du CO sur le catalyseur** : un délai est nécessaire avant que le potentiel anodique atteigne cet état stationnaire.

Jiménez *et al.* ont étudié l'impact du CO par des mesures transitoires et des mesures en continu pendant 6 heures [5]. Les mesures en régime transitoire montrent qu'il faut une concentration supérieure à 100 ppm de CO pour observer un effet sur 5 min. La phase transitoire de contamination est plus longue que la phase de retour des performances en hydrogène pur (Figure 2).

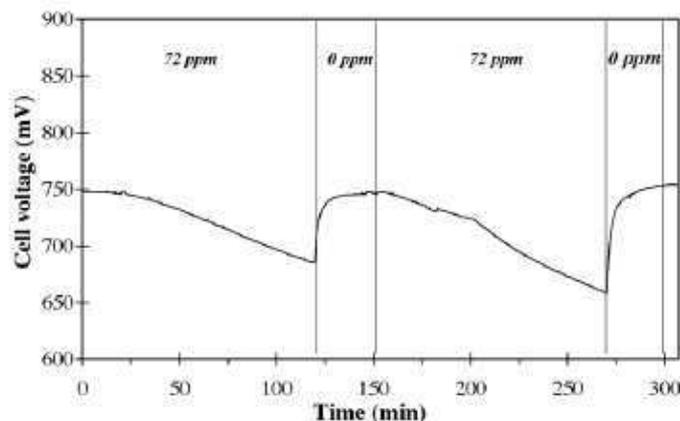


Figure 2 : Cycles d'exposition à 72 ppm de CO dans l'H₂ et de dépollution en H₂ pur [5].

Selon les auteurs, la quantité d'oxygène qui traverse la membrane est suffisante pour oxyder une partie du CO et donc permettre une récupération des performances.

La plupart des groupes de recherche ont étudié la pollution par le CO sur des durées courtes, par conséquent, aucun effet n'est décelé pour de faibles concentrations. Très peu de chercheurs ont travaillé sur l'empoisonnement sur de longues durées pour de faibles concentrations. Franco *et al.* ont étudié l'impact de 5 ppm de CO sur la tension de cellule en cyclant le courant pendant plus de 500 heures [6]. Ils ont ainsi montré que l'empoisonnement par le CO génère une perte de performances à court terme mais qu'il ralentit également la dégradation à long terme due à la corrosion du carbone support à la cathode et à la dégradation de l'ionomère [7]. Angelo *et al.* ont montré l'impact du cycle pollution (12h avec 2 ppm de CO) – dépollution (10 min avec 6% d'air dans H₂) sur les performances d'une pile PEM pendant 1000 heures [8]. Ces travaux montrent que le CO induit une diminution nette et rapide de la surface active. De plus, après 1000 heures, la perméation de l'hydrogène à travers la membrane a significativement augmenté, alors qu'aucun changement n'est observé après le test de référence sans CO. Enfin, la valeur de tension à courant nul (couramment appelée OCV pour Open Circuit Voltage) a diminué de 85 mV à la fin du test par rapport à la référence.

Ces différents résultats montrent que le temps est un paramètre clé pour la caractérisation de l'impact du polluant CO sur les performances des PEMFC. Les caractéristiques importantes sont les suivantes : vitesse de pollution, vitesse de retour des performances en hydrogène pur, délai avant stabilisation, impact à court et long termes. Chacune de ces caractéristiques varie en fonction de nombreux paramètres comme par exemple, la concentration en CO et le chargement en catalyseur. L'effet de ces paramètres sur les performances de la pile est présenté dans la suite de cette partie.

1.1.2 Concentration en CO et chargement en catalyseur

La Figure 3 montre des courbes de polarisation en hydrogène pur et pour quatre concentrations de CO dans H₂. La forme en Z précédemment décrite est visible à partir de 50 ppm. Plus la concentration en CO est élevée, plus la perte de performances de la cellule est importante.

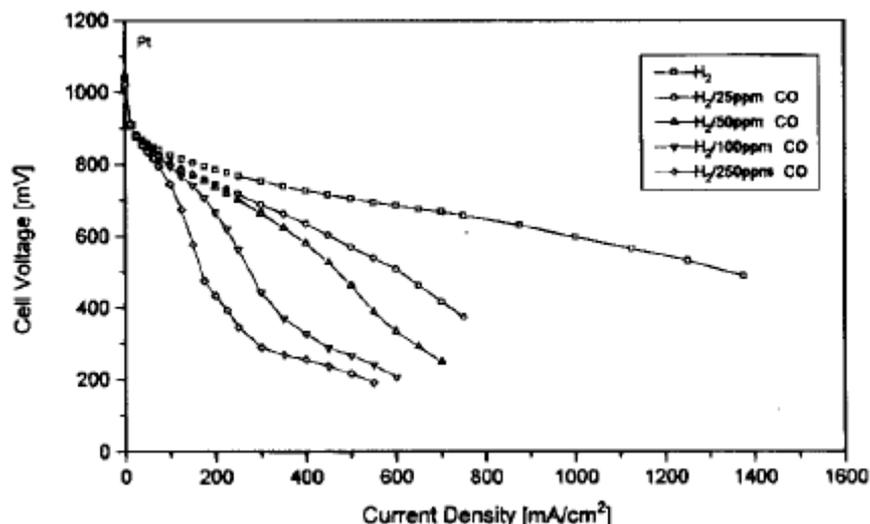


Figure 3 : Courbes de polarisation stabilisées pour différentes concentrations de CO [4].

L'effet de l'injection en continu de CO dans H₂ a été étudié [9,10] et est présenté sur la Figure 4.

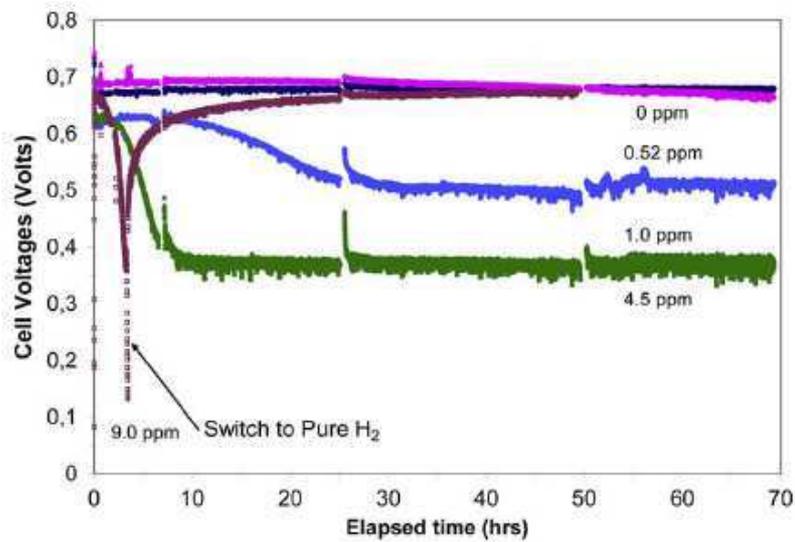


Figure 4 : Evolution de la tension de cellule à 0,5 A cm⁻² pour plusieurs concentrations de CO. AME : Gore PRIMEA Series 5510, 100 cm², anode et cathode à 0,4 mg_{Pt}/cm² [9].

La chute de potentiel et la vitesse d'empoisonnement dépendent de la concentration en polluant.

Hashimasa *et al.* ont étudié l'effet du chargement en catalyseur avec 1 ppm de CO dans H₂ (Figure 5, (a)) [11]. Plus le chargement en platine est faible, plus la perte de tension est rapide et importante. **Un chargement important en catalyseur (*ie.* beaucoup de sites catalytiques) peut donc tolérer une plus grande concentration de polluant.**

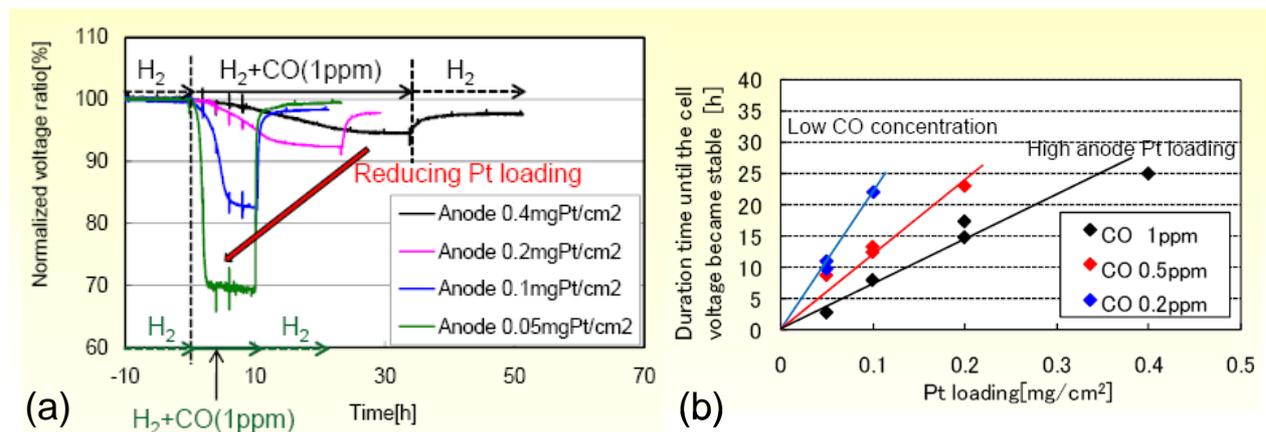


Figure 5 : (a) Evolution de la tension normalisée (%) à 1 A cm⁻² pour différents chargements de platine à l'anode avec 1 ppm de CO. (b) Effet du chargement sur le temps de stabilisation [11].

La Figure 5 (b) montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre le temps de stabilisation et le chargement en platine anodique pour trois concentrations de CO.

Ces travaux semblent indiquer que l'étude de l'impact du CO en fonction du chargement en Pt ou de la concentration revient à étudier le **rapport entre la quantité de CO et le nombre de sites de platine**. Ainsi, la variation de la tension de cellule pour différents chargements de platine et pour différentes concentrations de CO serait donc semblable.

Notons également que l'étude par voltampérométrie cyclique d'une surface de platine totalement recouverte de CO permet de mesurer le pic d'oxydation du CO (entre 0,6 et 0,9 V) dont l'aire est proportionnelle à la surface active occupée sur le catalyseur [12]. C'est la méthode du **CO stripping**.

1.1.3 Température

Murthy *et al.* [13-14] ont étudié l'effet de la température sur les performances en présence de CO. Une augmentation de température de 70°C à 90°C améliore les performances. Les auteurs ont également remarqué que les performances à 90°C avec 3000 ppm étaient les mêmes qu'avec 500 ppm à 70°C (Figure 6). Li *et al.* ont utilisé une membrane PBI (polybenzimidazole) comme électrolyte et ont rapporté une tolérance au CO améliorée avec des températures de 125°C à 200°C [3].

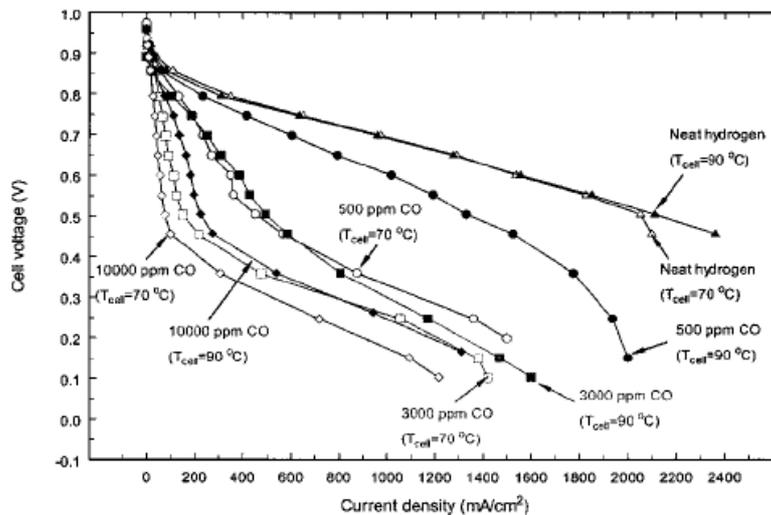


Figure 6 : Effet de la température sur les performances pour différentes températures et concentrations en CO [13].

Une température plus élevée facilite l'oxydation du CO en CO₂ en augmentant la vitesse de la réaction. Comme dans tout processus physico-chimique, la température joue donc un rôle essentiel sur la tolérance au CO. Les pertes de performances générées par le CO sont moins importantes à plus haute température.

1.1.4 Pression

Murthy *et al.* ont étudié l'impact de la pression des gaz réactifs sur l'empoisonnement [13,14]. L'augmentation de la pression de 101 à 202 kPa n'a pas d'effet sur la courbe de polarisation avec 500 ppm et 3000 ppm de CO (Figure 7). Néanmoins, la surtension anodique diminue légèrement. Les

auteurs expliquent cette observation par une **augmentation de la perméabilité de l'oxygène de la cathode vers l'anode**. Ils concluent également que les vitesses d'empoisonnement diminuent lorsque la pression augmente.

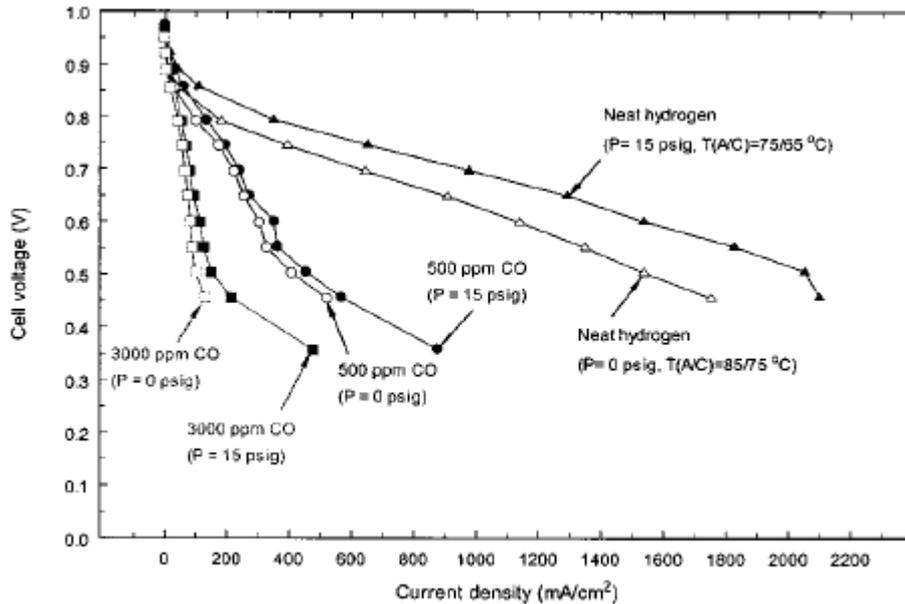


Figure 7 : Effet de la pression sur les performances à 70°C pour différentes pressions et concentrations en CO [14].

Narusawa *et al.* ont noté que l'augmentation de la pression améliore fortement les performances en hydrogène pur mais très faiblement en présence de CO [15]. L'augmentation de la pression conduit à une diminution significative de la surtension cathodique, ce qui atténue l'augmentation de la surtension à l'anode liée à l'adsorption du CO sur le catalyseur. L'augmentation de la pression à la cathode permet d'augmenter l'accès de l'oxygène sans augmenter l'accès du monoxyde de carbone.

1.2 Méthodes d'atténuation de l'empoisonnement par le CO

Nous avons déjà vu que l'augmentation de la température améliorerait la tolérance au CO. D'autres stratégies peuvent être mises en place pour atténuer l'empoisonnement par le CO en agissant sur le cœur de pile, sur le fonctionnement du système ou sur l'architecture du système. Par exemple, Balasubramanian *et al.* ont mis en place un filtre électrochimique qui permet de réduire la quantité de CO de 1000 ppm à 10 ppm [16]. Les deux stratégies les plus utilisées aujourd'hui sont présentées dans cette partie.

1.2.1 Nature du catalyseur

De nombreux alliages de platine ont été étudiés pour améliorer la tolérance au CO. Les principaux sont Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Mo, Pt-WO_x et des alliages ternaires. Pt-Sn et Pt-WO₃ sont préférés pour faciliter l'oxydation du CO alors que Pt-Ru est choisi pour diminuer son adsorption.

Schmidt *et al.* ont montré que l'utilisation de Pt-Ru permet d'améliorer la tolérance au CO par rapport au platine pur [17]. Ces deux alliages permettent la stabilisation du potentiel après 100 min à 85% (Pt_{0.7}Ru_{0.3}) et 90% (Pt_{0.5}Ru_{0.5}) de la valeur initiale, alors qu'avec le platine pur, le potentiel se stabilise après 125 min à 40% de la valeur initiale. En étudiant différentes proportions de Pt-Ru, les auteurs ont montré que **la composition idéale pour limiter l'effet du CO à l'anode est Pt_{0.5}Ru_{0.5}.**

L'étude avec le catalyseur Pt-Mo a permis de montrer que le CO s'oxyde à une tension plus faible (0,1 V contre 0,6 V pour le Pt pur) [18]. Une comparaison des courbes de polarisation d'une cellule alimentée par 100 ppm de CO dans l'hydrogène avec du Pt, Pt-Ru et Pt-Mo comme catalyseur anodique, est présentée à la Figure 8. Une courbe de polarisation en hydrogène pur est également présentée pour comparaison.

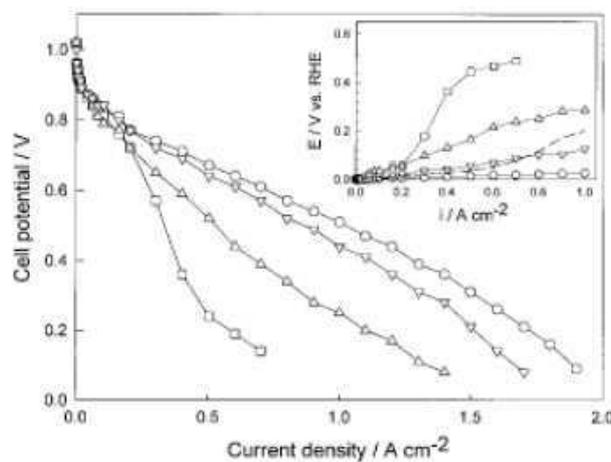


Figure 8 : Courbes de polarisation avec H₂ + 100 ppm de CO ; Anode : Pt/C (□), PtRu/C (Δ), 4:1 PtMo/C (∇) ; Pour comparaison : Pt/C (H₂/O₂) (O). Insert : polarisation de l'anode [18].

Les catalyseurs à base de platine et de tungstène ont également été étudiés pour comparer leur tolérance au CO avec celle du platine pur. Pereira *et al.* [19] ont travaillé sur les performances et la durabilité de plusieurs catalyseurs à base de tungstène et de PTA (PhosphoTungstic Acid). Comme illustré à la **Figure 9**, les auteurs ont noté une bonne tolérance au CO mais une faible durabilité : les performances chutent rapidement à cause d'une dégradation de la membrane par des espèces à base de tungstène.

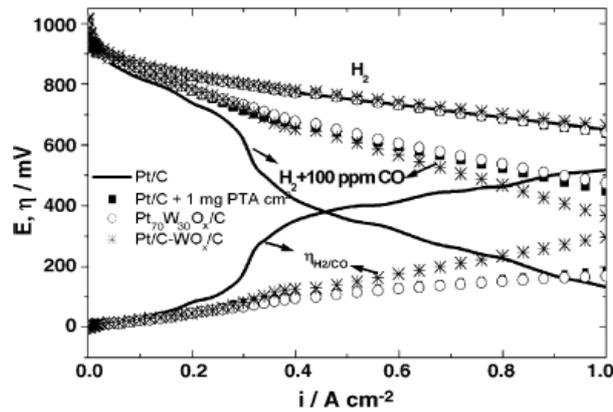


Figure 9 : Courbes de polarisation avec différents catalyseurs anodiques [19].

L'alliage Pt-Sn est également tolérant au CO. Ce matériau a une meilleure activité catalytique que Pt-Ru pour l'oxydation de CO à forte concentration. Ceci est supposé être dû à la différence dans les chemins mécanistiques pour les deux catalyseurs. Lee *et al.* ont étudié les différences de mécanismes, comme nous le verrons dans la Partie 2 [20]. Enfin, certains chercheurs ont combiné l'utilisation de catalyseurs plus tolérants au CO avec l'injection d'oxygène à l'anode [21,22].

1.2.2 Ajout d'air à l'anode

L'impact de la présence d'oxygène en mélange dans le combustible (communément appelé « **air bleeding** ») sur l'impact du CO a été étudié [23-24]. La Figure 10 montre l'effet de l'oxygène dans le combustible contaminé par 100 ppm de CO (à gauche : pas d'oxygène, à droite : 4,5% d'oxygène dans le combustible).

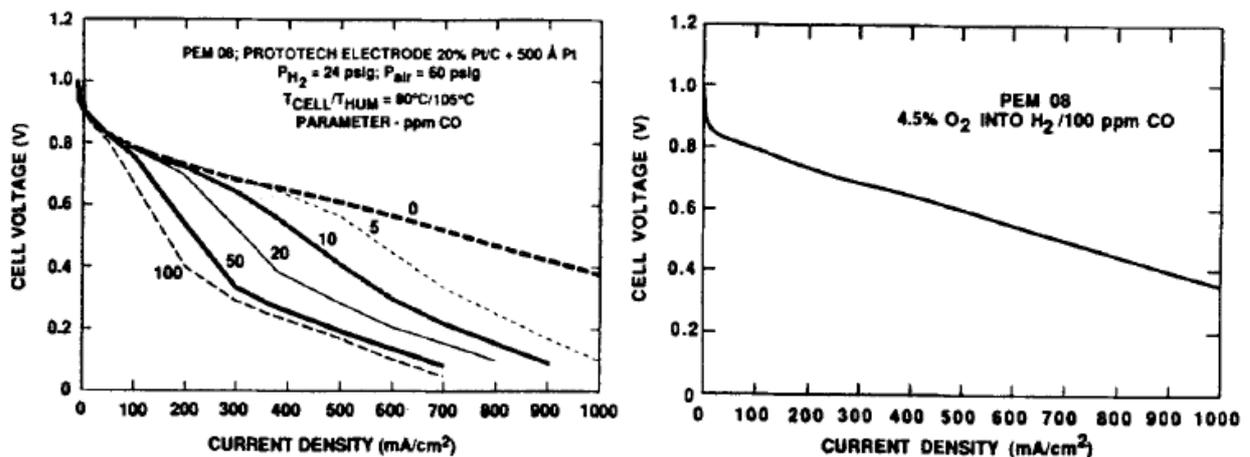


Figure 10 : Gauche/ Courbes de polarisation en présence de CO dans H₂. Droite/ Courbes de polarisation avec 4,5% O₂ dans l'hydrogène contaminé par 100 ppm de CO [23].

La présence d'oxygène supprime totalement l'effet des 100 ppm de CO. L'ajout d'oxygène dans l'hydrogène ne doit cependant pas dépasser la limite d'explosivité (25% d'air dans H₂). Comme évoqué dans les paragraphes précédents, la perméation de l'oxygène à travers la membrane depuis

la cathode permet l'oxydation d'une partie du CO adsorbé à l'anode. Ce phénomène est communément appelé « **internal air bleeding** ».

Plusieurs publications associent l'ajout d'oxygène à l'anode avec des catalyseurs à oxydation préférentielle [25,26], comme les oxydes de cuivre ou de fer.

1.3 Impact du sulfure d'hydrogène

Comme tous les composés soufrés, H_2S s'adsorbe fortement sur le platine ce qui diminue les performances de l'AME. Dans cette partie, les études de l'effet de plusieurs paramètres sur l'impact de H_2S sont présentées.

1.3.1 Durée d'empoisonnement et récupération des performances

La Figure 11 présente des courbes de polarisation avec 1 ppm de H_2S dans le combustible [27]. Les courbes (b) et (c) enregistrées respectivement 4 et 21 heures après l'injection de H_2S , montrent que l'impact de H_2S sur les performances n'est pas immédiat.

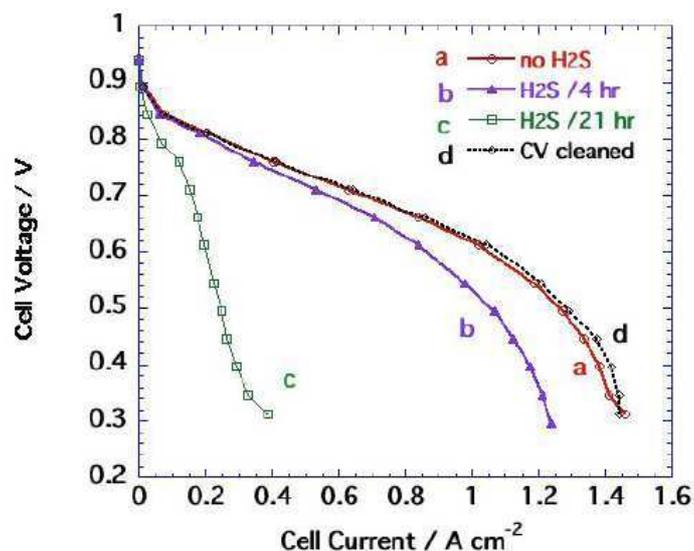


Figure 11 : Courbes de polarisation avec 1 ppm H_2S dans H_2 [27].

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés toutes les 30 min pendant la pollution par H_2S à l'OCV (Figure 12), montrent une augmentation importante de la résistance de transfert de charge [28]. Cette augmentation est supposée être due à un recouvrement du platine par H_2S qui inhibe l'adsorption/désorption de l'hydrogène.

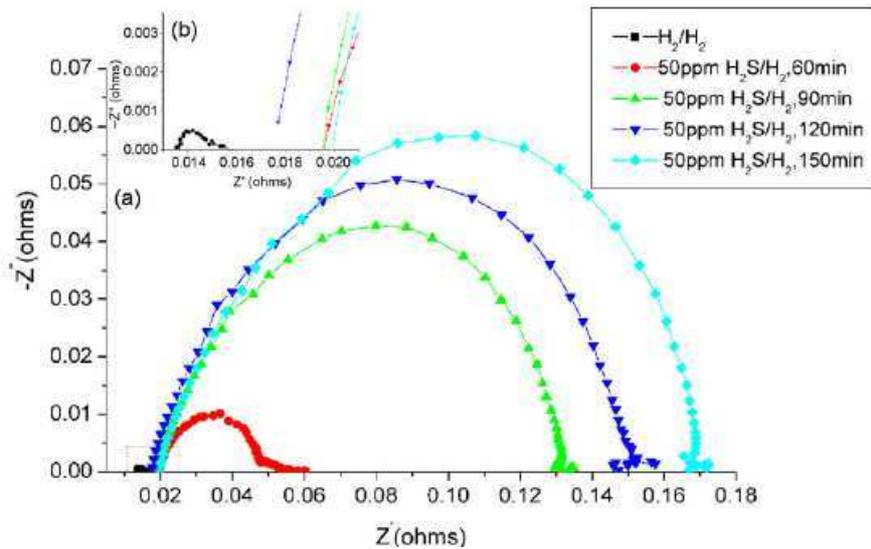


Figure 12 : (a) Spectre d'impédance (non orthonormé) après exposition à 50 ppm de H₂S pendant plusieurs durées ; (b) Spectre d'impédance grossi aux basses fréquences. [28].

La Figure 13 montre qu'il y a accumulation du sulfure d'hydrogène à la surface de platine [9,29,30]. L'alimentation de la pile en hydrogène pur permet une amélioration des performances mais le retour des performances n'est que partiel.

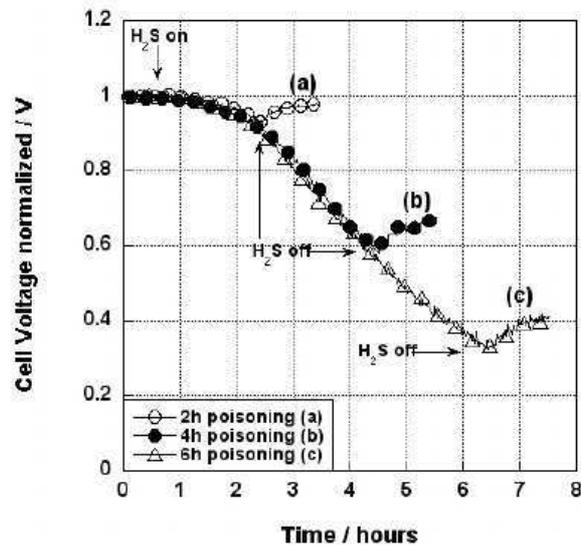


Figure 13 : Evolution de la tension de cellule normalisée, avec 1,5 ppm de H₂S pendant différentes durées à 0,80 A cm⁻² ; 80°C [29].

Selon Garzon *et al.*, l'irréversibilité du processus d'empoisonnement est due aux potentiels anodiques qui ne sont pas suffisamment élevés pour permettre la désorption électrochimique des espèces sulfurées [27]. Ces potentiels ont été mesurés par voltampérométrie cyclique autour de 0,8 à 1,3 V, valeurs qui ne sont pas atteintes par une anode de pile PEM en fonctionnement normal.

L'empoisonnement par le sulfure d'hydrogène dans le combustible semble être lent à faible concentration. Cependant, l'impact est plus important que celui du monoxyde de carbone et le retour des performances n'est que partiel lors d'un retour en hydrogène pur.

Garzon *et al.* ont observé un plateau après 400 heures d'exposition à 50 ppb de H₂S [27]. Aucune figure n'est cependant montrée. Sethuraman *et al.* contestent néanmoins cette possibilité sur la base d'essais avec 50 ppm de H₂S et suggèrent que le recouvrement de la surface de Pt par les espèces sulfurées conduit à une tension nulle en mode galvanostatique ou à un courant nul en mode potentiostatique [31].

1.3.2 Concentration

La vitesse d'empoisonnement est fortement liée à la concentration en H₂S [32,28]. A concentration élevée, les performances se dégradent plus rapidement et plus fortement (Figure 14).

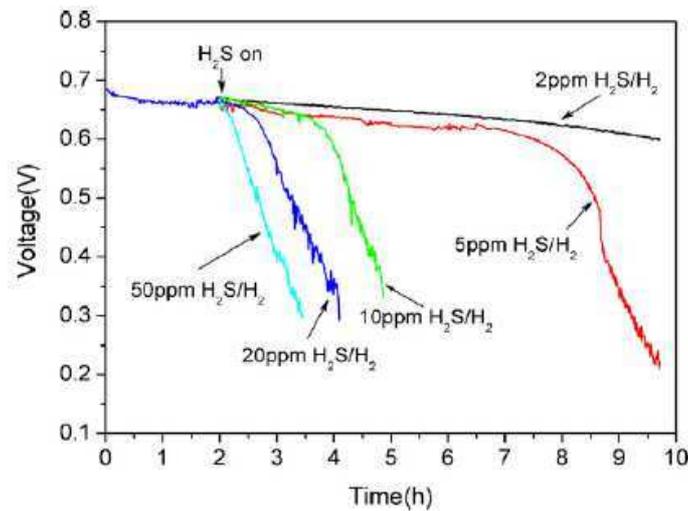


Figure 14 : Effet de la concentration de H₂S sur les performances de la pile à 500 mA/cm² [28].

En effet, le recouvrement de la surface de platine par le soufre est plus important lorsque la cellule est empoisonnée avec une concentration de H₂S plus élevée [32].

A forte concentration, H₂S peut être étudié par voltampérométrie cyclique. Cette méthode a mis en évidence la présence de deux pics d'oxydation distincts, à 0,9 et 1,1 V sur du platine pur [27,28,29,30,33] (Figure 15).

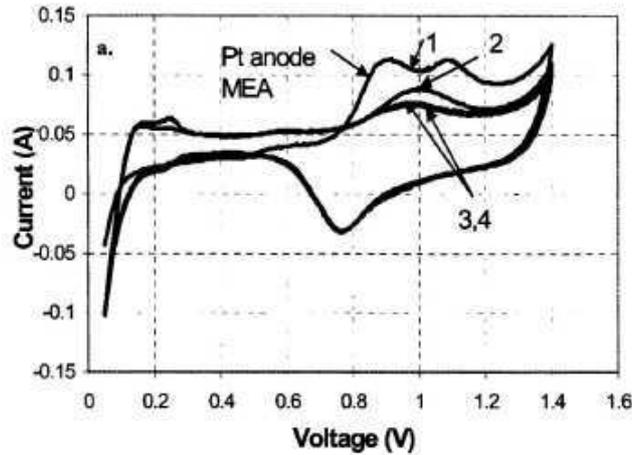


Figure 15 : Voltammogrammes après exposition à 50 ppm H₂S/H₂ [30].

Ces pics ont été attribués à la présence de deux formes de sulfures très fortement chimisorbés, sur un ou deux sites de platine.

1.3.3 Température

La température a un impact important sur l’empoisonnement. En effet, Shi *et al.* ont observé qu’une température plus élevée permet d’augmenter la tolérance à l’empoisonnement [28]. Lorsque la cellule fonctionne à 35°C, les performances diminuent plus rapidement qu’à 90°C (Figure 16, (a)).

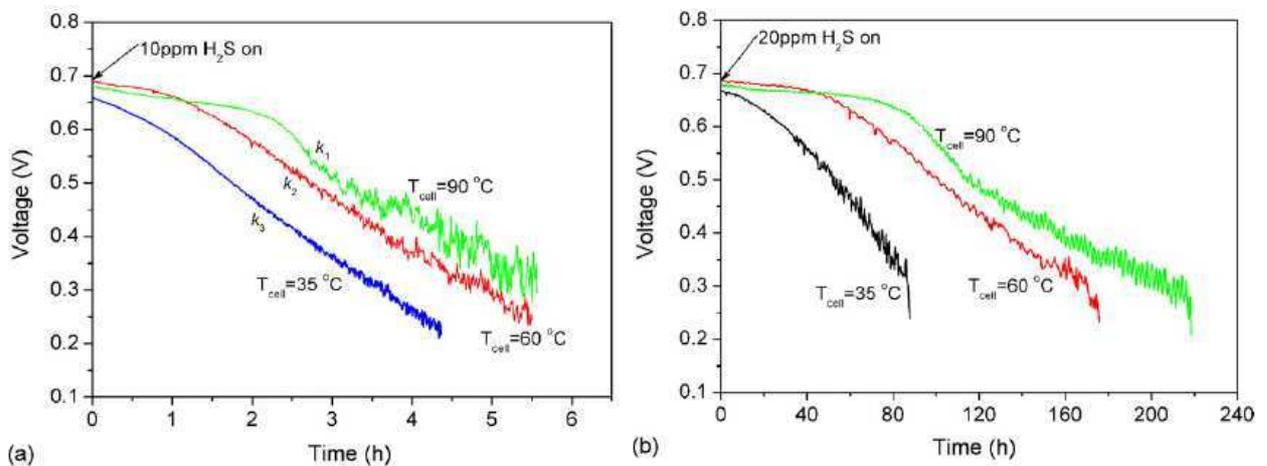


Figure 16 : Effet de la température sur les performances de la pile pendant une pollution à 10 ppm de H₂S (a) et 20 ppm de H₂S (b) à 500 mA/cm² [28].

Les auteurs ont observé que les pentes de pollution (k_1 , k_2 , k_3) étaient similaires pour les trois températures. Ceci est en désaccord avec les travaux d’Urdampilleta *et al.* (empoisonnement par 1,5 ppm de H₂S pendant 4 heures) qui montrent une différence de pente pour la tension de cellule normalisée en fonction du temps, avec différentes températures [32]. A plus basse température, la vitesse de perte de performance est constante alors qu’à plus haute température, elle augmente entre le début et la troisième heure d’empoisonnement. De plus, les auteurs ont remarqué une meilleure

tolérance à plus haute température à court terme (jusqu'à la troisième heure) et moins bonne à long terme.

La Figure 17 montre que l'augmentation de la température déplace les deux pics du soufre vers des potentiels plus bas [33]. Cela signifie que l'adsorption de H₂S est plus forte à basse température car le potentiel d'oxydation est plus élevé. De plus, l'électro-oxydation des composés sulfurés est plus facile à haute température.

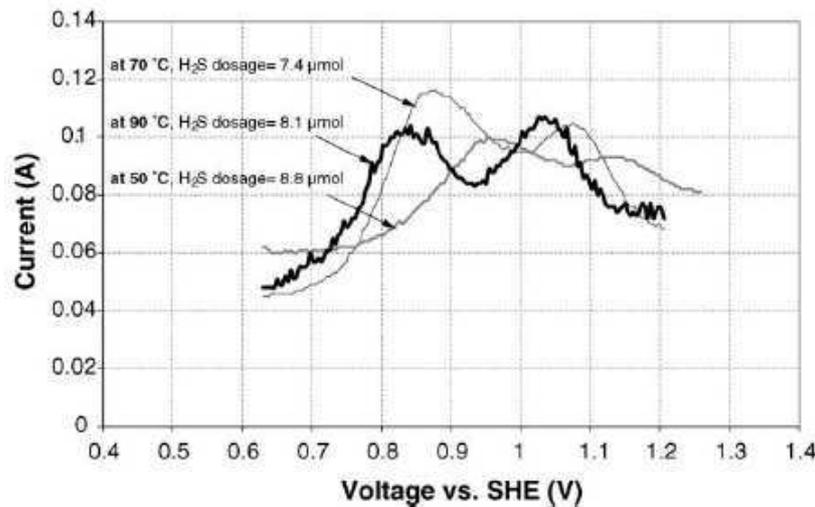


Figure 17 : Pics d'oxydation du soufre après pollution de l'AME avec 5 ppm de H₂S dans H₂, à trois températures différentes [33].

Mohtadi *et al.* montrent que la vitesse d'adsorption de H₂S sur le platine augmente lorsque la température augmente [33].

L'adsorption et l'électro-oxydation de H₂S sont plus rapides à plus haute température. Nous pensons donc que l'effet de la température sur l'empoisonnement par H₂S met en évidence la compétition entre adsorption et électro-oxydation.

1.3.4 Humidité relative

Urdampilleta *et al.* ont montré que l'impact de H₂S est moins important lorsque l'humidification est plus importante. Selon les auteurs, à 105°C (condition de super-saturation), la grande quantité d'eau dans le flux de gaz génère une condensation importante et donc une grande quantité d'eau liquide qui dissout le sulfure d'hydrogène et l'éloigne de la couche catalytique [32].

Shi *et al.* ont également travaillé sur l'humidité relative [28]. Ils montrent une meilleure tolérance à 10 ppm de H₂S sans humidification, et une meilleure tolérance à 20 ppm de H₂S avec humidification. Leurs résultats sont donc contradictoires.

1.3.5 Tension de cellule et densité de courant

Des essais en mode galvanostatique et potentiostatique ont été réalisés pour étudier l'empoisonnement par H₂S dans différentes conditions de fonctionnement [27,28]. Les deux études

montrent que plus la tension de cellule est basse (densité de courant élevée), plus l'impact est important. Les espèces soufrées se lient plus fortement quand H₂S est adsorbé à une tension de cellule basse.

1.4 Atténuation de l'empoisonnement par H₂S

1.4.1 Application des méthodes d'atténuation du CO

Les stratégies d'atténuation de l'impact du CO ont été testées dans le cas de H₂S. Des catalyseurs bimétalliques comme PtRu et PtCu ont été testés en présence de quelques ppm de H₂S. Cependant, ces catalyseurs ne permettent pas d'améliorer les performances lors d'une pollution par H₂S. L'utilisation de PtRu à l'anode montre même une diminution des performances plus rapide et un retour des performances en H₂ pur plus lent qu'avec du platine pur [30]. Un essai d'empoisonnement par 3 ppm de H₂S a été fait avec du PtCu (1:1) mais aucun avantage n'a été observé par rapport au platine pur [34]. Urdampilleta *et al.* ont testé un mélange composé de 8% d'air et de 1,5 ppm de H₂S dans H₂ mais aucun effet positif n'a été mesuré sur la dégradation ou le retour des performances de cellule [32].

1.4.2 Stratégies de récupération des performances

Shi *et al.* ont montré que la voltampérométrie cyclique permet un retour total des performances à leur valeur initiale [28]. Les auteurs ont également montré qu'une impulsion à 1,5 V permet aussi une récupération des performances [35].

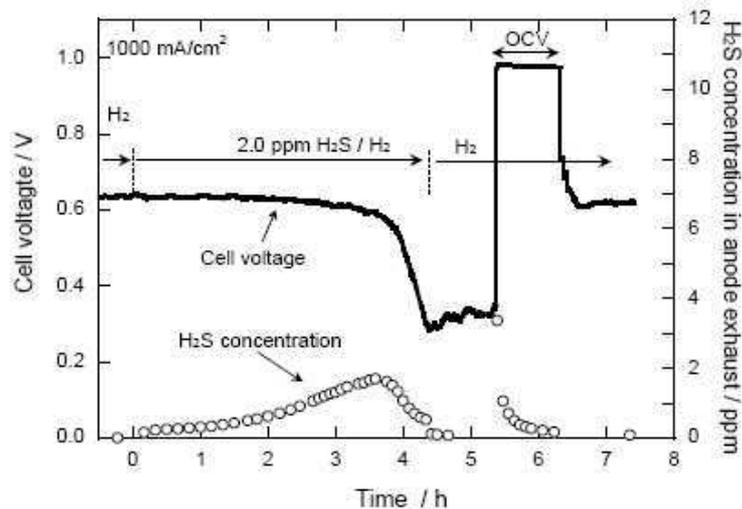


Figure 18 : Effet de H₂S sur les performances de la pile et résultats de l'analyse de gaz à la sortie [36].

La Figure 18 montre que le passage à l'OCV pendant plusieurs heures permet la récupération des performances lors du retour en H₂ pur [32,36].

1.5 Impact d'un mélange de polluants CO + H₂S

Très peu d'études ont été réalisées sur l'impact de ces mélanges. Shi *et al.* ont étudié l'effet d'un mélange CO/H₂S sur les performances d'une pile PEM [37]. Avec un mélange comprenant 25 ppm de chaque, les performances diminuent plus rapidement qu'avec 50 ppm de CO mais plus lentement qu'avec 50 ppm de H₂S. De plus, le retour des performances en hydrogène pur n'est que partiel.

L'effet de ces deux polluants n'est donc pas simplement additif.

Des mesures par voltampérométrie cyclique d'une anode avec 0,2 mg cm⁻² de platine exposée à 0,1 ppm de CO et 10 ppb de H₂S ont montré qu'il y avait des espèces soufrées absorbées et pas de CO. En augmentant le temps d'exposition du mélange CO (500 ppm) - H₂S (50 ppm), les voltampérométries cycliques ont montré une diminution de la charge associée à l'oxydation du CO et une augmentation de la charge associée à l'oxydation des espèces soufrées. Par conséquent, en présence de H₂S, le CO est remplacé à la surface par les espèces soufrées qui s'accumulent.

Au vue de ces premiers résultats, il est important de poursuivre l'étude de ces mélanges pour connaître les mécanismes de compétition ou de synergie de ces deux polluants.

1.6 Impact d'autres mélanges de polluants

D'autres mélanges plus complexes ont été étudiés. La comparaison des essais fait avec et sans ammoniac dans un hydrogène comportant des traces d'impuretés (mélange de 10 ppb H₂S, 0,1 ppm CO, 5 ppm CO₂, 1 ppm NH₃, 50 ppm éthylène) montre que l'ammoniac est fortement responsable des pertes de tension de cellule. Les pertes de performance sont principalement attribuées à H₂S et NH₃ [38].

Garzon *et al.* ont étudié l'impact d'un mélange d'H₂ pollué (0,1 ppm de CO, 5 ppm de CO₂, 10 ppb de H₂S et 1 ppm de NH₃) pendant 1000 heures. Une importante augmentation de la résistance ohmique a été observée et attribuée à la formation de cation ammonium NH₄⁺ à partir de l'ammoniac NH₃. Les voltamogrammes montrent l'absence de pic de CO et la présence de pics caractéristiques d'espèces soufrées [27].

D'autres mélanges de gaz comme N₂/H₂/CO ou H₂/toluène/CO ont été étudiés. L'impact de la dilution de l'hydrogène par l'azote sur l'empoisonnement a été étudié [39]. L'azote augmente l'impact du CO sur la tension de cellule d'une manière plus importante que le simple effet de la dilution. Des impuretés telles que des hydrocarbures aromatiques peuvent également être introduites dans le combustible lors du reformage ou de la manipulation des gaz. Dorn *et al.* ont étudié l'impact du toluène seul et en mélange avec le CO [40]. Une surtension de 8 mV seulement a été enregistrée avec 20 ppm de toluène. Lorsque le toluène est mélangé à 2 ppm de CO, la surtension mesurée est supérieure à la somme des surtensions de chaque polluant pris individuellement. Les auteurs attribuent ces observations à une compétition entre :

- l'oxydation du CO qui augmente lentement,
- l'hydrogénation du toluène en méthylcyclohexane qui démarre instantanément puis diminue, et
- l'oxydation de l'hydrogène.

1.7 Bilan des travaux antérieurs et axes de recherche

L'empoisonnement de l'anode par le CO diminue les performances de la pile mais est totalement réversible sous hydrogène pur. L'impact dépend de nombreux paramètres tels que la durée d'exposition au CO, la concentration de CO, le chargement en catalyseur de l'anode et sa composition, et la température de fonctionnement de la pile.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour améliorer la tolérance au CO. Les principales sont « l'air bleeding » et l'utilisation de catalyseurs bimétalliques (PtRu, PtSn...). La littérature rapporte principalement des études de l'impact du CO avec des concentrations en CO et des chargements en catalyseur élevés. **Aucune étude ne montre des essais réalisés en cycles de courant et très peu de travaux ont été réalisés avec de très faibles chargements en platine.**

L'empoisonnement de l'anode par H₂S est cumulatif et partiellement réversible sous hydrogène pur. Quelques stratégies telles qu'une série d'impulsions à 1,5 V ou un retour à l'OCV, ont été proposées pour récupérer les performances de la pile. Les études présentées dans la littérature rapportent essentiellement des essais réalisés avec des concentrations de l'ordre de la ppm, sur de courtes durées. **Peu d'études ont été effectuées avec des concentrations en H₂S de l'ordre de la ppb ou sur des durées de plusieurs dizaines d'heures.** L'étude bibliographique a également permis de montrer qu'il y a parfois des différences sur les conclusions de l'impact de H₂S, notamment sur l'effet de la température ou l'existence d'un état stationnaire de la tension de cellule : ceci illustre la grande complexité de l'impact des conditions opératoires sur la réponse d'une pile PEM.

Le Tableau 1 résume l'effet de plusieurs paramètres sur l'empoisonnement par CO et H₂S.

Effet de ...	CO	H ₂ S
Chargement ↗	☺ tolérance améliorée	☺ tolérance améliorée ?
Température ↗	☺ tolérance améliorée	☹ compétition entre adsorption et électro-oxydation
Pression ↗	Pa : ☹ accès du CO au Pt amélioré Pc : ☺ augmentation du « internal air bleeding »	Pas d'étude
Humidités relatives ↗	Pas d'étude	☺ tolérance améliorée?
Stratégies d'atténuation	Air bleeding Catalyseurs tolérants Température	Humidité relative ?
Méthode de récupération des performances	Retour en H ₂ pur Injection d'air	Voltampérométrie cyclique Impulsion de puissance OCV

Tableau 1. Récapitulatif des principaux résultats de la littérature

L'impact de mélange de polluants a très peu été étudié. Quelques travaux montrent l'impact de mélange de CO et de H₂S avec des concentrations élevées sur de courtes durées.

L'ensemble de ces résultats montre que la présence d'impuretés de l'hydrogène dans une pile à combustible forme un système très complexe. Alors que pour d'autres systèmes plus simples il est possible de définir une grandeur adimensionnelle (par exemple en mécanique des fluides), les paramètres ayant une influence notable sur l'impact des polluants sur l'AME sont trop nombreux et divers. En effet, trois catégories de paramètres se distinguent : la concentration du polluant, les caractéristiques de l'AME (chargement en catalyseur, surface active) et les conditions de fonctionnement (température, pression, densité de courant, rapport à la stœchiométrie et humidités relatives). Dans ce sens, le développement d'un modèle capable de reproduire des données expérimentales ainsi que de réaliser des simulations prédictives serait d'une grande utilité aussi bien pour le chercheur que pour l'utilisateur final. Cela fait l'objet de la partie suivante.

Partie 2 ANALYSE DES RESULTATS DE MODELISATION DE LA LITTERATURE

Plusieurs approches de modélisation ont été utilisées pour permettre une meilleure compréhension de l'impact des polluants sur les performances des piles et notamment de la compétition entre l'adsorption du CO ou de H₂S et la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR, Hydrogen Oxidation Reaction) sur les performances de la cellule [41]. Les principales approches sont les suivantes :

- les approches empiriques,
- les approches atomistiques,
- la modélisation par des circuits électriques équivalents,
- la modélisation basée sur les équations de Butler-Volmer.

Ces approches sont souvent utilisées pour répondre à des objectifs différents : échelles différentes (de l'échelle atomistique au système), grandeurs calculées (de l'énergie de liaison à la surtension). Après avoir décrit ces principales approches et présenté les principaux résultats, nous nous focaliserons sur l'approche de modélisation choisie dans cette étude.

2.1 Approches empiriques

L'un des premiers modèles phénoménologiques orienté sur l'effet du CO dans l'hydrogène a été développé par Bellows *et al.* [42]. Ce modèle fournit une base simple mais physiquement réaliste pour la comparaison des réactions du CO sur des électrodes de platine en utilisant une demi-pile. Le modèle fait l'hypothèse que l'effet du CO sur les performances de l'anode peut se traduire par des effets sur l'électro-oxydation de l'hydrogène. La vitesse d'oxydation du CO varie en fonction du potentiel d'oxydation de l'électrode, de la température et du potentiel d'adsorption du CO. Une conclusion intéressante de ce modèle est que l'adsorption rapide du CO et son oxydation lente à bas potentiel conduit à une **monocouche de CO sur l'anode** et donc à un courant de cellule nul, ce qui est validé expérimentalement.

Un autre modèle a été développé par Rodrigues *et al.* [43]. Il s'agit d'un modèle semi-empirique qui simule la tension de cellule à partir du courant, de la température et de la pression. Dans le but de développer le modèle anodique, les auteurs ont considéré que la vitesse limitante pour l'oxydation de

l'hydrogène était l'étape de dissociation de l'hydrogène. En utilisant les résultats expérimentaux de Schmidt *et al.* [44], une équation paramétrique du taux de recouvrement en CO a été proposée :

$$\theta_{CO} = \gamma_1 + \gamma_2 i + \gamma_3 T_{stack} + \gamma_4 \ln i + \gamma_5 \ln T_{stack} + \gamma_6 \ln(i T_{stack}) + \gamma_7 \ln\left(\frac{P_{CO}}{P_{H_2}}\right) + \gamma_8 T_{stack} \ln\left(\frac{P_{CO}}{P_{H_2}}\right) + \gamma_9 i \ln\left(\frac{P_{CO}}{P_{H_2}}\right)$$

Équation 1 : Equation paramétrique du taux de recouvrement en CO [44].

Les simulations de ce modèle reproduisent les résultats expérimentaux pour des concentrations jusqu'à 25 ppm de CO, mais à 100 ppm de CO le modèle surestime la surtension de cellule pour les fortes densités de courant (Figure 19) : les auteurs attribuent ce défaut du modèle pour les fortes concentrations de CO aux processus de chimisorption qui ne sont pas pris en compte.

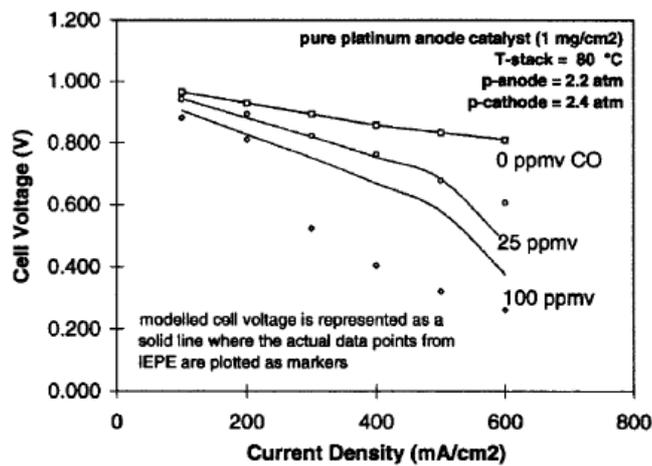


Figure 19 : Comparaison des résultats de simulation du modèle de Rodrigues *et al.* aux données expérimentales [43].

Comme décrit précédemment, les courbes de polarisation tracées en présence de CO adoptent une **forme en Z** quand l'anode est exposée à des concentrations importantes de polluant. Ce modèle reproduit les données expérimentales à faibles densités de courant mais il ne simule pas l'augmentation de la pente aux densités de courant moyennes.

2.2 Approches atomistiques

2.2.1 Rappels sur les calculs atomistiques

Les méthodes de la chimie quantique permettent la détermination de nombreuses propriétés telles que la réactivité chimique, certaines grandeurs énergétiques ou géométriques ainsi que des propriétés spectroscopiques, électriques ou magnétiques [45]. Elles reposent sur l'équation de Schrödinger (Équation 2) qui est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons.

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

Équation 2 : Equation de Schrödinger.

avec :

\hat{H} l'opérateur Hamiltonien associé à l'énergie totale du système,

Ψ_i la fonction d'onde,

E_i l'énergie de l'état stationnaire.

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme dans la méthode Hartree-Fock. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche différente des théories reposant sur la détermination des fonctions d'ondes. Par cette approche, le calcul de l'énergie et des propriétés de l'état fondamental se base sur la densité électronique $\rho(r)$ et non plus sur la fonction d'onde des N électrons du système. Contrairement aux méthodes de fonctions d'ondes qui utilisent un opérateur Hamiltonien exact et font des approximations sur la fonction d'onde, les méthodes DFT font des approximations sur l'opérateur Hamiltonien et calculent exactement la densité associée. Ainsi, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{exact}(\rho) = T(\rho) + V_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

Équation 3 : Equation de Kohn et Sham.

Le premier terme $T(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons, $V_{en}(\rho)$ est le terme d'interaction coulombienne entre les électrons et le noyau, le troisième terme $J(\rho)$ correspond à la répulsion coulombienne entre les électrons. Le dernier terme $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les autres interactions électroniques. Tous les termes peuvent être calculés exactement sauf le terme d'énergie d'échange et de corrélation sur lequel portent les approximations. Les fonctionnelles les plus connues sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Plus ce terme sera complexe et donc proche de l'exactitude, plus les temps de calculs seront longs.

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour faire des calculs à l'échelle atomique, comme par exemple la méthode de Monte-Carlo cinétique. La méthode de Monte-Carlo n'est pas à proprement parler une méthode de calcul atomistique mais plutôt une méthode stochastique, c'est-à-dire une méthode qui utilise des procédés aléatoires pour calculer une valeur numérique.

La méthode de Monte-Carlo cinétique consiste à simuler l'évolution de processus dont les vitesses sont connues. Cette méthode peut être utilisée pour de nombreuses applications telles que la diffusion ou la croissance de surface.

Une limitation de ces méthodes atomistiques repose sur la grande difficulté à être représentatives de l'environnement réel de la pile PEM. En effet, ces calculs sont souvent réalisés dans le vide, en absence de champ électrique et en absence de solvant. De plus, les calculs sont effectués sur des surfaces infinies où les effets de bord, très présents dans le cas des nanoparticules de catalyseur, ne sont pas pris en considération.

2.2.2 Application des calculs atomistiques

De très nombreuses publications rapportent des études par DFT de l'adsorption et de la réactivité du CO sur le platine. Nous présentons ici un aperçu des plus pertinentes.

Feibelman *et al.* discutent les résultats obtenus par différents calculs DFT en comparaison de résultats expérimentaux [46]. Les auteurs montrent que selon les paramètres utilisés pour les calculs DFT (cluster ou supercellule, fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation...), le CO s'adsorbe préférentiellement sur les différents sites (sommet, creux, en pont...) d'une surface de Pt(111). L'application de la méthode DFT est donc dépendante des approximations de calcul choisies.

Desai *et al.* ont étudié par DFT l'oxydation du CO sur une surface (111) de Pt et de Pt_{66,7%}Ru_{33,3%} (Figure 20) [47].

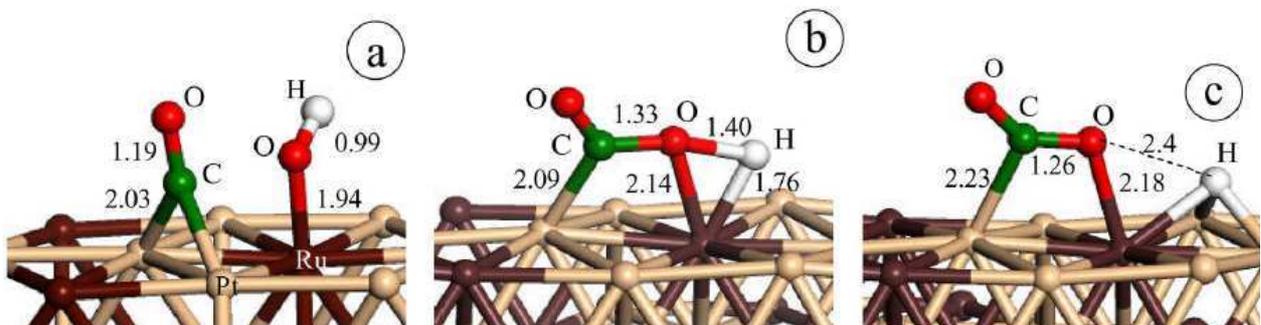


Figure 20 : Oxydation du CO en phase vapeur sur du Pt_{66,7%}Ru_{33,3%}(111). (a) CO et OH adsorbés respectivement sur Pt et Ru. (b) Etat de transition de l'oxydation. (c) Produits de l'oxydation CO₂ et H [47].

L'oxydation homolytique du CO par OH dans le vide est endothermique (+ 21 kJ mol⁻¹ sur Pt et + 11 kJ mol⁻¹ sur PtRu) avec une énergie d'activation de + 86 kJ mol⁻¹ sur Pt et de + 71 kJ mol⁻¹ sur PtRu. En solution, l'oxydation hétérolytique du CO par OH est toujours endothermique sur Pt (+ 22 kJ mol⁻¹) mais devient exothermique sur PtRu (- 6 kJ mol⁻¹) avec une barrière énergétique de + 79 kJ mol⁻¹ sur Pt et de + 60 kJ mol⁻¹ sur PtRu. L'utilisation d'un alliage PtRu abaisse donc les énergies d'activation ainsi que l'enthalpie de réaction. Par ailleurs, cette étude montre bien la **différence entre les calculs réalisés en solution par rapport aux calculs dans le vide**. En effet,

en solution, les réactions sont plus favorablement hétérolytiques alors qu'elles sont homolytiques en phase gaz. De plus, sur PtRu, la réaction devient légèrement exothermique en solution.

Une étude expérimentale associée à des calculs DFT a montré que la pression partielle de CO a une grande influence sur le taux de recouvrement et l'énergie de liaison du CO [48]. De plus, contrairement à la température ambiante, la **vitesse de désorption du CO** est significative par rapport à la vitesse d'oxydation, à la température de fonctionnement de la pile.

Koper *et al.* ont utilisé la méthode de Monte-Carlo cinétique pour étudier l'oxydation du CO sur une surface bimétallique de PtRu [49]. Leurs travaux montrent notamment que la mobilité du CO sur la surface catalytique est primordiale pour reproduire la meilleure tolérance du PtRu par rapport au Pt pur.

Les autres impuretés de l'hydrogène (H₂S, NH₃...) ont très peu été étudiées par calculs atomistiques. Alfonso a étudié par DFT **l'adsorption dissociative de H₂S** sur plusieurs surfaces métalliques [50]. Sur le Pt(111), les deux étapes qui forment Pt-SH puis Pt-S ainsi que Pt-H, sont fortement exothermiques (-0,85 eV et -0,79 eV) et les **énergies d'activation sont très faibles** (0,07 eV et 0,03 eV). De plus, l'adsorption de H₂S est beaucoup plus faible que l'adsorption du soufre atomique. L'adsorption dissociative de H₂S sur le Pt est donc **cinétiquement et thermodynamiquement favorable**.

Ces méthodes de calculs atomistiques appliquées à l'empoisonnement apportent des éléments de compréhension des mécanismes d'une grande précision (énergie d'activation, enthalpie de réaction...). Ces éléments sont cependant difficilement interprétables d'un point de vue applicatif. Selon l'approche développée au laboratoire et par quelques autres groupes de recherche, les résultats de ces calculs sont injectés dans des modèles à vocation macroscopique pour le calcul d'observables expérimentaux. Les calculs atomistiques issus de la méthode DFT doivent cependant être suffisamment fins pour être représentatifs des conditions locales de la pile à combustible (effet du solvant, du champ électrique...).

2.3 Modélisation de spectres d'impédance électrochimique par des circuits électriques équivalents

2.3.1 Rappel sur la modélisation par des circuits électriques équivalents

La modélisation par circuits électriques équivalents est utilisée pour interpréter des spectres d'impédance électrochimique (SIE). Par exemple, une réaction faradique de transfert de charge associée à une double couche électrochimique peut être modélisée par un circuit qui met en parallèle une résistance, la résistance de transfert de charge, et un condensateur, la capacité de double couche [51]. La structure de la double couche sera détaillée dans le Chapitre IV. L'impédance complexe Z de ce circuit, définie comme étant le rapport de la tension aux bornes de ce circuit sur le courant sinusoïdal le traversant, est déterminé par l'Équation 4.

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j \times 2\pi f \times RC}$$

Équation 4 : Impédance d'un circuit RC.

Comme illustré par la Figure 21, l'impédance est représentée dans le plan de Nyquist (partie imaginaire en fonction de la partie réelle de Z) ou par les diagrammes de Bode (gain ou argument de Z en fonction de la fréquence).

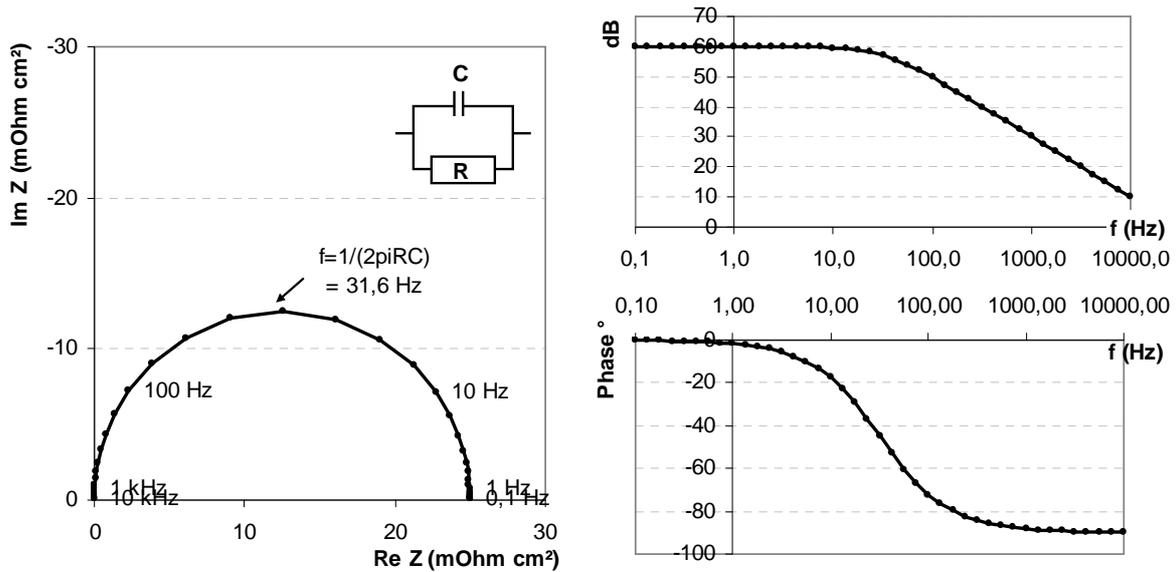


Figure 21 : Représentation de l'impédance d'un circuit RC en parallèle, avec R = 1 mOhm et C = 5 F. A gauche: Plan de Nyquist. A droite: Diagrammes de Bode du gain (en haut) et de la phase (en bas).

A haute fréquence, l'impédance tend vers l'origine et à basse fréquence, l'impédance tend vers la résistance de transfert de charge. Le sommet du demi-cercle correspond à la fréquence de coupure. A partir d'un spectre expérimental, l'impédance à basse fréquence et le sommet du demi-cercle permettent d'estimer la capacité de la double couche électrochimique.

Le circuit électrique équivalent consiste donc en une association en série ou en parallèle d'éléments simples tels qu'une résistance, un condensateur (capacité) ou une bobine (inductance). En série, les impédances d'additionnent. En parallèle, les admittances d'additionnent. Beaucoup d'autres éléments plus complexes existent, comme par exemple l'élément à phase constante (CPE pour Constant Phase Element) qui est une capacité imparfaite. Cet élément tient son nom de sa phase qui est constante à $-(90 \times n)^\circ$ avec n compris entre 0 et 1.

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q_0 \times (j \times 2\pi f)^n}$$

Équation 5 : Impédance d'un élément à phase constante.

Lorsque n est égal à 1, le CPE correspond à une capacité. Lorsque n est égal à 0, le CPE correspond à une résistance. Un autre exemple d'élément plus complexe est l'élément de Warburg de diffusion qui correspond à une diffusion dans une épaisseur fixe (Figure 22). L'expression de l'impédance de Warburg est donnée par l'Équation 6 [52].

$$Z(\omega) = R_d \times \frac{\tanh \sqrt{\tau \times j \times 2\pi f}}{\sqrt{\tau \times j \times 2\pi f}}$$

Équation 6 : Impédance d'un élément de Warburg.

avec $\tau = \delta^2 / D$ la constante de temps, δ l'épaisseur du film et D le coefficient de diffusion dans le film.

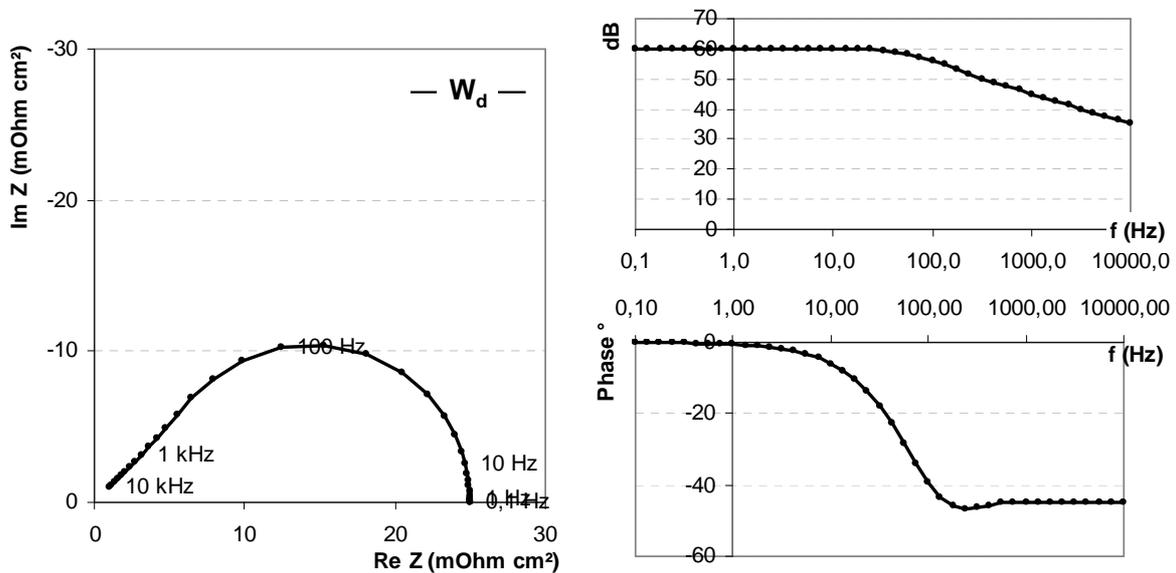


Figure 22 : Représentation de l'impédance d'un élément de Warburg, avec $R_d = 1 \text{ mOhm}$ et $\tau = 5 \text{ ms}$. A gauche: Plan de Nyquist. A droite: Diagrammes de Bode du gain (en haut) et de la phase (en bas).

A basse fréquence, l'impédance est égale à la partie résistive de l'élément de Warburg. A haute fréquence, l'élément de Warburg se caractérise par une pente à 45° dans le plan de Nyquist et un déphasage de 45° dans le diagramme de Bode.

La modélisation par circuits électriques équivalents permet donc une analyse rapide des mécanismes limitants dans le cas des situations les plus simples. Lorsque plusieurs phénomènes interagissent, les circuits équivalents permettant de reproduire les spectres d'impédance peuvent rapidement devenir complexes. L'interprétation est alors beaucoup moins évidente [53]. En effet, plusieurs circuits peuvent simuler un même spectre d'impédance [54,55].

De plus, un circuit ne simule l'impédance que pour des conditions données. Un autre circuit est donc nécessaire pour simuler l'impédance d'un même essai avec un même AME mais où d'autres phénomènes limitants prennent le dessus. Par exemple, un circuit équivalent reproduisant le spectre d'impédance pour un AME sous hydrogène pur ne permettra pas forcément de reproduire le spectre d'impédance pour ce même AME fortement empoisonné par du CO. Cette approche de modélisation peut donc être très utile pour aider à l'interprétation des résultats les plus simples mais la plus grande prudence est de mise dans les cas les plus complexes.

2.3.2 Application à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone

Sur la base des travaux de Springer *et al.* [56], Wang *et al.* proposent un modèle mathématique basé sur l'analyse des cinétiques d'oxydation de CO dans l'hydrogène et dédié à l'interprétation des spectres d'impédance électrochimique [57]. Ce modèle mathématique considère seulement les cinétiques de réaction et exclut les limitations de transport de masse. Le circuit équivalent associé à l'impédance simulée correspond à une résistance en série avec, en parallèle un élément à phase constante et une impédance fonction, entre autres, des taux de recouvrement. Le circuit est relativement simple puisqu'il ne comprend que trois éléments.

Des spectres d'impédance expérimentaux et simulés de l'oxydation d'un mélange H₂/CO sur une électrode Pt/C sont présentés en Figure 23. Les données expérimentales ont été obtenues à partir d'une cellule alimentée en hydrogène pollué à l'anode et en hydrogène pur à la cathode. Dans ce montage, l'anode est l'électrode de travail et la cathode est l'électrode de référence et la contre-électrode. La tension de cellule correspond donc au potentiel anodique. Les spectres simulés sont en bon accord avec les observations expérimentales et illustrent la plupart des caractéristiques. A bas potentiel, un simple arc de cercle est observé. Lorsque le potentiel atteint 0,71 V, un **comportement pseudo-inductif** apparaît. Quand le potentiel augmente encore, le motif du spectre se rapproche d'un cercle dont le diamètre diminue.

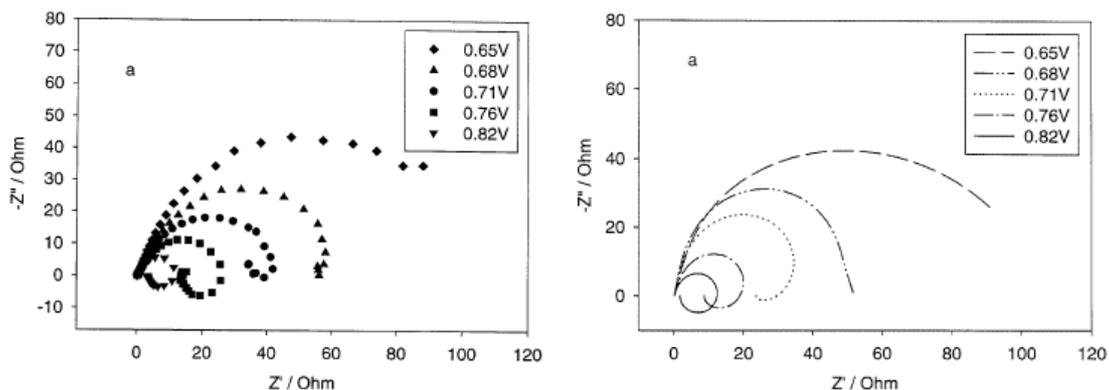


Figure 23 : Gauche/ spectres d'impédance expérimentaux ; Droite/ simulation de spectres d'impédance; Pt/C ; H₂ + 2% CO à 50°C [57].

Initialement, les sites réactionnels sont couverts de CO. En accord avec les conclusions de Yang *et al.* [58], les molécules de CO plus faiblement adsorbées s'oxydent quand le potentiel augmente,

produisant ainsi des trous dans la monocouche de CO. L'oxydation de H₂ a alors lieu dans ces trous. Les auteurs suggèrent que le potentiel à partir duquel le comportement pseudo-inductif apparaît, correspond au potentiel de début de l'oxydation du CO.

Dans ce modèle, la durée d'exposition au CO n'est pas prise en compte. Cela signifie qu'il ne peut simuler ni l'évolution des spectres liée à la contamination du CO ni les régimes transitoires. De plus, il n'est pas modulable : si d'autres étapes sont couplées au mécanisme, l'expression mathématique de l'impédance doit être recalculée.

De nombreuses publications avec des approches similaires existent. Citons par exemple Ciureanu *et al.* [59, 60] qui utilisent un circuit avec deux résistances et deux éléments à phase constante pour reproduire les spectres mesurés avec une cellule alimentée en hydrogène avec du CO à l'anode et en hydrogène pur à la cathode. Les auteurs discutent de la **compétition entre les phénomènes de diffusion, d'adsorption ou de transfert de charge**, selon les potentiels et la concentration en CO. Enfin, l'oxydation du CO sera permise par **H₂O à bas potentiel** et par **OH à des potentiels plus élevés** qui permettent la dissociation de l'eau.

2.4 Modélisation basée sur l'équation de Butler-Volmer

Cette approche représente l'essentiel des publications sur la modélisation du fonctionnement des piles à combustible de type PEM et notamment pour les phénomènes d'empoisonnement. Une description et une analyse critique de ces modèles sont présentées en Annexe 2. Certains modèles sont des modèles génériques qui ont l'ambition de modéliser tous les phénomènes d'empoisonnement avec plus ou moins les mêmes descriptions mathématiques. Cependant, pour appliquer ce type de modèle à un polluant, il faut tout d'abord choisir les bonnes équations et les paramétrer correctement ce qui revient à développer un modèle dédié.

2.4.1 Rappels sur l'approche Butler-Volmer

L'équation de Butler-Volmer (Équation 7) est l'équation principale de la cinétique électrochimique [51]. Elle permet de calculer le courant échangé lors d'une réaction d'oxydoréduction suivant l'expression suivante :

$$I = I^{\circ} \times \left[\exp\left(\frac{\alpha \times n \times F \times \eta^{BV}}{R \times T}\right) - \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) \times n \times F \times \eta^{BV}}{R \times T}\right) \right]$$

Équation 7 : Equation de Butler-Volmer.

I° est le courant d'échange dont l'expression est présentée à l'Équation 8, α le coefficient de transfert de charge, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, η^{BV} la surtension (Équation 9), R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

$$I^{\circ} = nFAk^{\circ}[C_R]^{1-\alpha}[C_O]^{\alpha}$$

Équation 8 : Expression du courant d'échange.

k° est la constante de vitesse standard, C_R et C_O sont respectivement les concentrations en solution en réducteur et en oxydant.

$$\eta^{BV} = \psi - \phi^{\circ} - E_{eq}$$

Équation 9 : Expression de la surtension de Butler-Volmer.

avec ψ le potentiel de la phase métallique, ϕ° le potentiel de l'électrolyte loin de l'interface et E_{eq} le potentiel d'équilibre défini par l'équation de Nernst (Équation 10).

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

Équation 10 : Equation de Nernst.

Avec E° le potentiel standard du couple redox, n le nombre d'électrons échangés dans le couple redox et a l'activité de l'oxydant ou du réducteur. Contrairement à une réaction chimique classique où la seule manière de faire varier la vitesse de réaction est d'agir sur la température, l'équation de Butler-Volmer montre que la vitesse d'une réaction électrochimique peut également varier en agissant sur la surtension.

Par construction, l'équation de Butler-Volmer s'applique quand les réactions aux électrodes sont contrôlées par le transfert de charge, c'est-à-dire que le transfert de masse est rapide et permet d'avoir une concentration homogène entre la surface et la solution. L'expression est différente dans le cas d'un contrôle par le transfert de masse.

Selon Franco, cette approche semi-empirique comprend plusieurs limitations [55] :

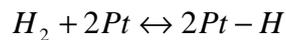
- la structure électronique de l'électrode et de la double couche électrochimique est négligée,
- la capacité de double couche est constante et indépendante des réactions électrochimiques de la surface,
- la compétition à l'adsorption des différentes espèces (eau, hydrogène, oxygène...) est négligée.

D'autres groupes de recherche, comme par exemple Wang *et al.* montrent que les équations de Butler-Volmer sont inappropriées pour décrire le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène [61].

Malgré ces limitations, cette approche reste largement utilisée pour sa simplicité et sa validité dans les cas les plus généraux. Citons par exemple le modèle de pile PEM développé par le Argonne National Laboratory qui parvient à reproduire quantitativement les données expérimentales issues de différents groupes, pour l'impact de différents polluants de l'hydrogène [62].

2.4.2 Application à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone

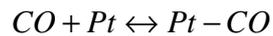
Springer *et al.* [56] ont développé un modèle décrivant le mécanisme d'électro-oxydation du CO, ce qui a constitué une base pour les développements ultérieurs. Le modèle se concentre strictement sur les cinétiques d'empoisonnement de l'électrode par le CO. Les phénomènes de transport de masse ne sont pas pris en compte. Ils supposent également que la résistance ionique de la couche catalytique est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les évolutions de potentiel dans la couche catalytique et que la surtension de Butler-Volmer qui influence la réaction du CO, est égale à celle des réactions d'oxydation de H₂. Il est également supposé que les cinétiques de l'anode sont limitées aux quatre étapes suivantes :



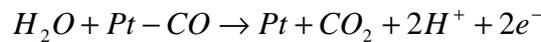
Équation 11 : Etape de Tafel.



Équation 12 : Etape de Volmer.



Équation 13 : Adsorption du CO.



Équation 14 : Oxydation du CO.

Le coefficient de transfert de charge est supposé être égal à 0,5, permettant ainsi la réduction des équations de Butler-Volmer à une fonction sinus hyperbolique. Les simulations du modèle reproduisent les bonnes tendances pour des concentrations de 10 à 100 ppm de CO (Figure 24).

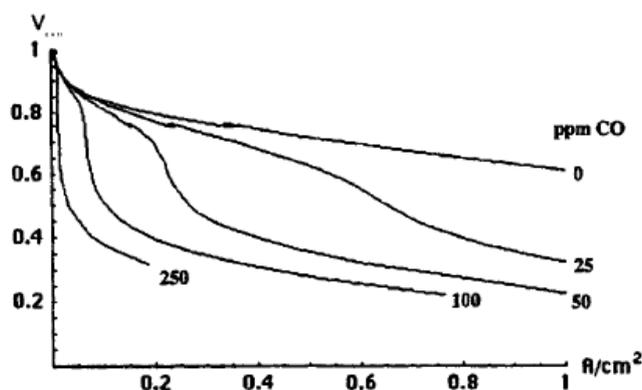
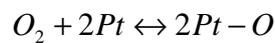


Figure 24 : Simulation de courbes de polarisation pour différentes concentrations de CO [56].

Sur la base de leurs précédents travaux, Springer *et al.* [63-64] ont construit un modèle de pile à combustible PEM plus proche de la réalité : ce nouveau modèle inclut les pertes de diffusion dans la

GDL de l'anode ainsi que les pertes de diffusion et de résistance dans la couche catalytique pour définir la distribution de l'hydrogène en fonction de la position dans la couche catalytique. Le combustible est composé d'H₂, de CO₂, de N₂ et de CO. Ce mélange de gaz est supposé être saturé en eau aux températures spécifiées. Les équations de Stefan-Maxwell sont introduites pour décrire la diffusion de toutes les espèces. Les auteurs supposent une couche catalytique avec une conductivité ionique effective uniforme et des coefficients de diffusion effectifs uniformes pour H₂ et CO. Il est cependant intéressant de noter que ce modèle de cellule PEM n'est en fait qu'un modèle anodique couplé à une courbe de polarisation expérimentale en H₂ pur.

Comme présenté dans la partie 1.2.2, la présence de traces d'air dans l'hydrogène permet une meilleure tolérance au CO. Zhang *et al.* proposent plusieurs mécanismes pour expliquer l'oxydation du CO par O₂ [65]. Il y a d'abord l'oxydation par réactions surfaciques (13-14).

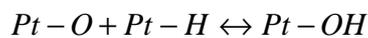


Équation 15 : Adsorption dissociative de l'oxygène.

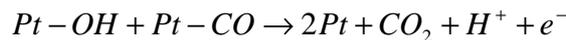


Équation 16 : Réaction surfacique, oxydation du CO.

Une autre possibilité est l'oxydation du CO par des groupements hydroxyles issus de la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène mono-adsorbés (15-16).



Équation 17 : Réaction surfacique, formation de Pt-OH.



Équation 18 : Oxydation du CO par Pt-OH.

Le modèle développé par Zhang *et al.* explique les observables expérimentaux dans une pile PEMFC alimentée par H₂/CO à l'anode et avec différentes pressions d'oxygène à la cathode. La caractéristique clé de ce modèle est qu'il prend en compte également la possibilité de l'oxydation du CO par l'oxygène issu de la perméation de la cathode vers l'anode. Ce modèle est basé sur le mécanisme de Springer *et al.*, à l'état stationnaire. Cependant, le couplage entre les étapes de l'oxydation de H₂ ou les étapes liées au CO n'est pas pris en compte explicitement (couplage des taux de recouvrement de H et CO avec O non décrit). En fait, il est supposé que seule la part d'oxygène qui traverse la membrane participera à l'oxydation du CO. L'oxydation du CO par l'oxygène venant de la cathode est supposée être contrôlée par la vitesse de perméation, les cinétiques d'oxydation étant supposées rapides.

Les simulations de l'effet de la pression d'oxygène à la cathode sont présentées en Figure 25. Elles démontrent que la surtension de Butler-Volmer augmente avec la diminution de la pression d'oxygène cathodique, pour une vitesse de flux anodique donnée.

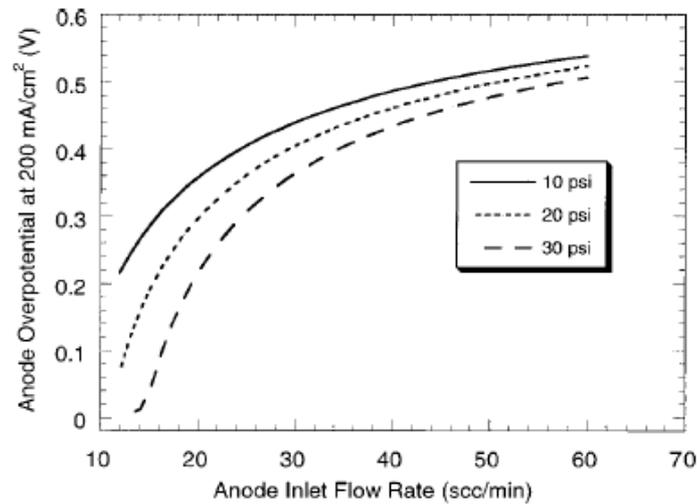


Figure 25 : Simulation de la surtension anodique à l'état stationnaire à l'anode en fonction du débit de gaz à l'anode pour différentes pressions de O_2 à la cathode ; 80°C et 200 mA/cm² [65].

Zhang *et al.* concluent que le **flux anodique et la pression partielle d'oxygène** sont des paramètres importants qui influencent fortement les performances de la pile PEM en présence de CO dans l'hydrogène. Cependant, les auteurs reconnaissent qu'une étude plus détaillée des mécanismes et des cinétiques de la pile fonctionnant avec du CO dans H_2 est nécessaire pour obtenir un meilleur accord entre les simulations et les expériences.

Une des méthodes pour améliorer la tolérance au CO est l'utilisation de catalyseurs bimétalliques, tels que décrit dans la partie 1.2.1. Camara *et al.* ont étudié les mécanismes de l'oxydation de l'hydrogène en présence de CO avec différents catalyseurs plus tolérants au CO, le PtRu et le PtSn [66]. Les études cinétiques ont montré que l'empoisonnement par le CO de catalyseurs se produit via un mécanisme d'attaque des sites libres de platine, avec du CO adsorbé linéairement ou en pont. Pour tous les catalyseurs, le début du pic d'oxydation du CO est supposé se produire par des espèces liées en pont au platine, mais pour PtRu et PtSn, les réactions commencent à plus bas potentiel. Sous ces conditions, l'oxydation de l'hydrogène est rendue possible à partir des sites libres de la couche de CO adsorbée. Ces sites libres sont créés lorsque certaines molécules de CO adsorbées en pont sont oxydées. Les molécules de CO adsorbées linéairement sont oxydées à de plus hauts potentiels, conduisant ainsi à l'augmentation des trous dans la couche de CO et donc à l'augmentation de l'oxydation de l'hydrogène.

A partir de simulations numériques des différents mécanismes possibles pour le platine pur, les auteurs ont montré qu'une bonne corrélation peut être obtenue quand les adsorptions du CO sous forme pontée et linéaire sont considérées en parallèle. Ces mécanismes semblent également bien reproduire les résultats expérimentaux pour PtRu et PtSn (Figure 26).

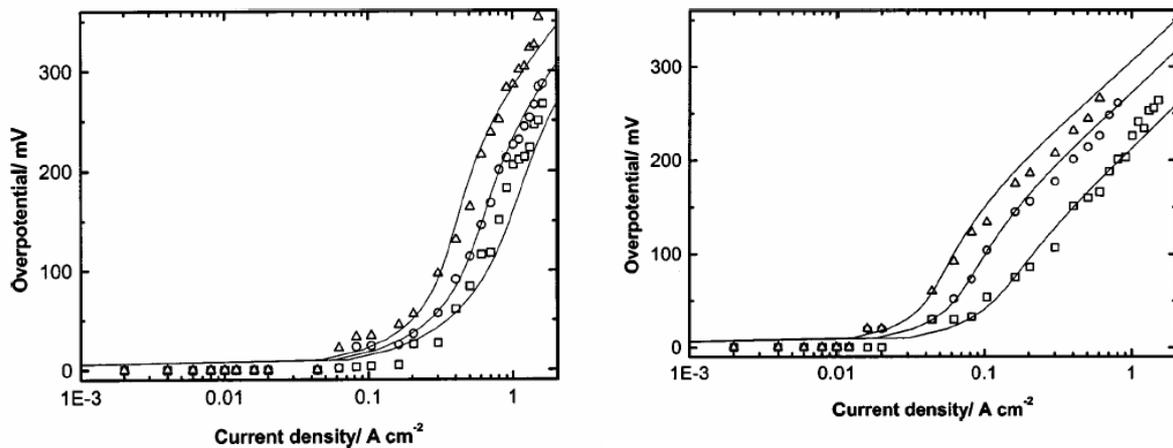


Figure 26 : Données expérimentales et simulations des surtensions anodiques à 85°C avec à gauche PtRu/C à l'anode et à droite PtSn/C. Avec 20 ppm (\square), 50 ppm (O) et 100 ppm (\triangle) de CO. Simulations: trait continu. Gauche/ CO linéairement lié. Droite/ CO lié en pont [66].

Du fait du grand nombre de variables, il n'est pas facile de faire le lien entre les paramètres du modèle et la signification physique réelle. Néanmoins, les auteurs concluent que les mécanismes d'empoisonnement par le CO sont les mêmes pour les trois catalyseurs (Pt, PtRu et PtSn) dans les conditions expérimentales données. De même, les paramètres cinétiques pour l'oxydation de l'hydrogène sont globalement indépendants du catalyseur, les différences dans les courbes de polarisation sont principalement dues aux différentes cinétiques de réaction pour les étapes d'adsorption/oxydation du CO.

Dans le but de fournir un modèle d'AME incluant la contamination par le CO et utile pour l'ingénierie, Shah *et al.* ont proposé un modèle transitoire, bi-phasique et non-isotherme pour la contamination du CO et son oxydation par mélange avec de l'air dans le combustible [67]. En présence d'oxygène à l'anode et dans le cas du platine pur, les auteurs supposent que l'oxydation en phase gazeuse du CO et de H₂ est négligeable par rapport à l'oxydation par catalyse hétérogène. Toutes les équations cinétiques sont écrites sur la base de la théorie de Butler-Volmer. La Figure 27 montre des simulations de variations transitoires de la tension de cellule pour des périodes de temps plus courtes que le temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire. Cependant, la capacité du modèle à simuler des courbes de polarisation à l'état stationnaire n'est pas démontrée par les auteurs. Le travail de ces auteurs ne présente aucune comparaison avec des résultats expérimentaux.

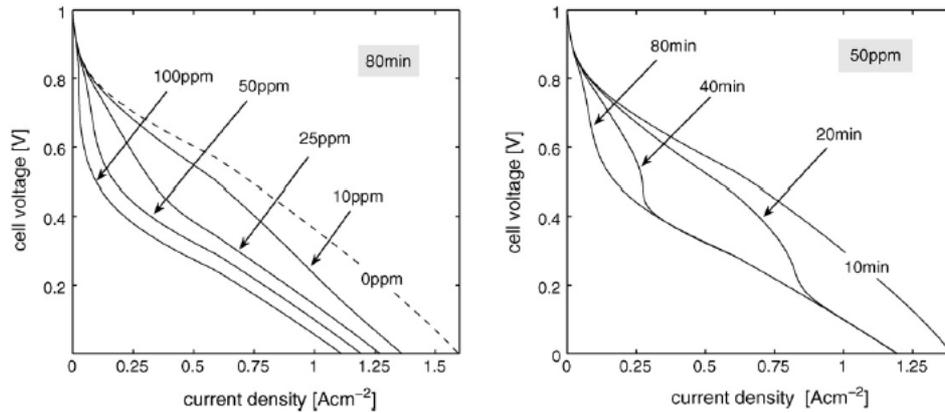
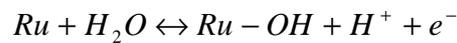
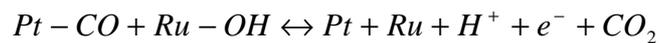


Figure 27 : Gauche/ Simulations de courbes de polarisation par balayage de potentiel de 1 à 0 V en 80 min pour plusieurs concentrations de CO dans 40% H₂/N₂; Droite/ Effet de la vitesse de balayage [67].

Concernant les simulations d'électrodes Pt-Ru, le modèle cinétique reprend l'approche dualistique utilisée dans le modèle d'Enback *et al.* dans lequel il est supposé que le CO s'adsorbe préférentiellement sur le Pt alors que l'eau et les groupements OH sont préférentiellement sur le Ru [68]. Il est reconnu que l'électro-oxydation de l'hydrogène sur Ru est beaucoup plus lente que sur le Pt [69], et donc négligeable. L'adsorption de l'eau sur le platine et l'adsorption du CO sur Ru ne sont pas non plus prises en compte.



Équation 19 : Formation de Ru-OH.



Équation 20 : Oxydation du CO par Ru-OH.

La Figure 28 montre l'effet de deux rapports Pt/Ru et de la température sur la courbe de polarisation.

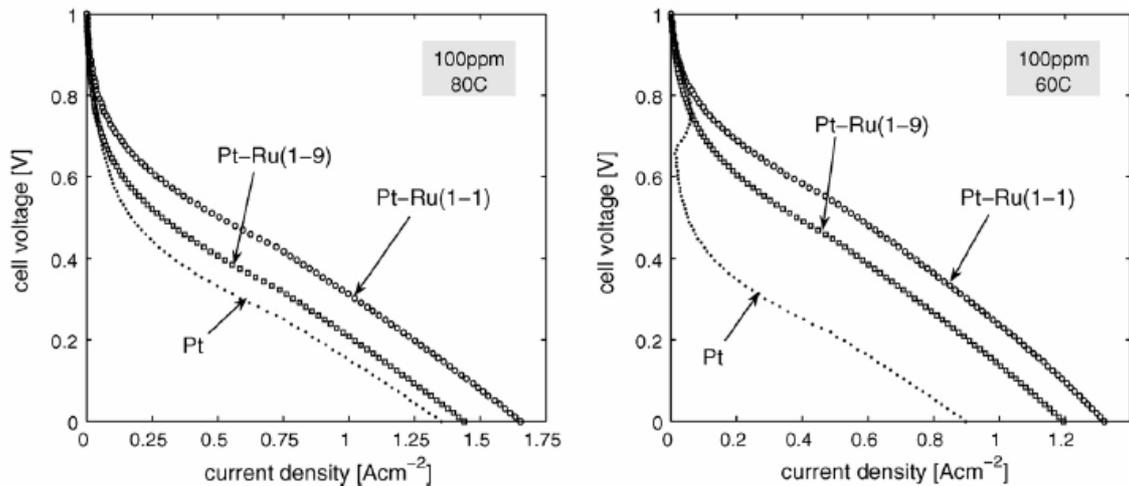
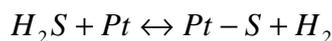


Figure 28 : Courbes de polarisation pour deux rapports Pt/Ru avec 100 ppm de CO à deux températures différentes [70].

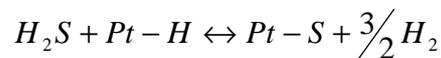
Ces résultats suggèrent qu'à des températures élevées, l'effet du Ru sur les performances est moins visible. Selon les auteurs, ceci est lié à l'effet de la température sur la conductivité de la membrane et sur l'adsorption/désorption du CO.

2.4.3 Application à l'empoisonnement par le sulfure d'hydrogène

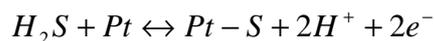
Dans le but de mieux comprendre l'effet de H₂S sur les performances à court et long termes, plusieurs modèles ont déjà été proposés. Shah *et al.* ont modélisé l'empoisonnement d'un AME complet sur la base existante du modèle d'empoisonnement par le monoxyde de carbone [67,71]. La description des cinétiques de réaction est basée sur les réactions proposées par Mathieu et Primet [72], Mohtadi *et al.* [33] ainsi que Loučka [73].



Équation 21 : Adsorption du soufre.



Équation 22 : Adsorption du soufre.



Équation 23 : Oxydation d'H₂S en Pt-S.



Équation 24 : Oxydation de Pt-S.

Les expressions des cinétiques de réaction sont basées sur l'isotherme de Frumkin pour l'Équation 21 et sur l'isotherme de Langmuir pour l'Équation 22. Les réactions Équation 23 et Équation 24 sont décrites par des cinétiques de type Butler-Volmer. La simulation Figure 29 (a) présente l'effet de la concentration de H₂S sur la tension de cellule en fonction du temps, à 0,5 A/cm², avec une source d'hydrogène contenant 60% d'azote. Avec 10 ppm de H₂S, la tension de cellule chute de 0,8 V à environ 0,4 V en moins de 5 heures.

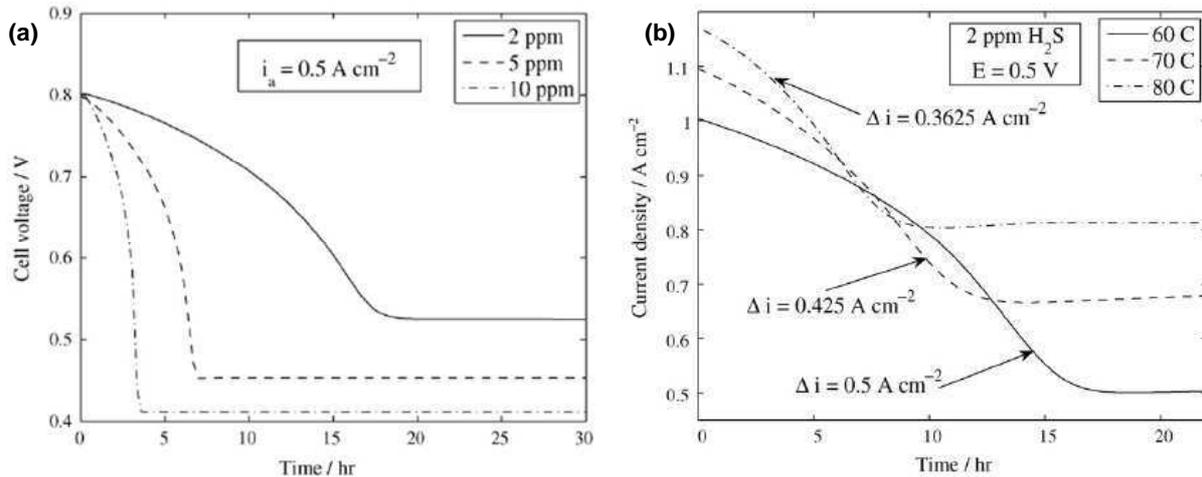
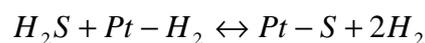


Figure 29 : Effet de la concentration en H₂S sur la tension de cellule à 0,5 A/cm² (a) et effet de la température sur la densité de courant à 0,5 V avec 2 ppm de H₂S (b) [71].

Ces simulations sont proches des résultats expérimentaux de la Figure 14 pour 10 ppm. De plus, bien que peu d'expérimentateurs aient rapporté l'existence d'une stabilisation du potentiel après une période d'exposition à H₂S, cette simulation en prédit l'existence. La Figure 29 (b) illustre l'effet de la température. Globalement, plus haute est la température, meilleure est la tolérance au polluant. L'amélioration de l'électro-oxydation par la température prend donc le dessus sur l'augmentation de l'adsorption. Entre la cinquième et la quinzième heure de pollution, les trois courbes se croisent, pouvant ainsi expliquer la confusion dans l'interprétation des résultats d'Urdampilleta *et al.* [32].

Un autre modèle développé par Shi *et al.* et construit sur la base du modèle générique de contamination d'une anode décrit par Zhang *et al.* [74], permet de simuler l'empoisonnement par H₂S [75]. Le modèle prend en compte l'Équation 21 et l'Équation 22 ainsi que la l'Équation 25 qui décrit la compétition d'une molécule d'H₂S avec une molécule de H₂ adsorbée sur le platine. La réaction qui permettait l'oxydation du soufre adsorbé (Équation 24) dans le modèle précédent, n'est pas prise en compte ici.



Équation 25 : Adsorption du soufre.

Dans ce modèle, les effets de transport de masse dans la GDL sont négligés. Pour décrire l'interaction entre les adsorbats tout en gardant la simplicité de résolution de l'isotherme de Langmuir,

la constante de réaction est décrite en fonction de la concentration, du courant et d'une énergie de Gibbs, ce qui est proche de l'isotherme de Temkin. Les auteurs observent ainsi qu'une plus forte concentration de H₂S ou une densité de courant plus élevée accélère l'empoisonnement ; le temps nécessaire avant d'atteindre un état stationnaire est plus court. Par ailleurs, ce modèle ne permet pas de simuler le retour partiel aux performances initiales correspondant au retour en hydrogène pur.

2.5 Modélisation multi-échelles

Chacune des approches décrites précédemment présente des atouts et des limitations. Elles ne se complètent que rarement. La complémentarité de ces approches est cependant possible dans le cas d'une approche multi-échelles. Après avoir défini l'approche multi-échelle, cette partie présente un rappel sur la double couche électrochimique. L'intégration des aspects de double couche électrochimique dans le modèle de pile PEM est ensuite présentée dans l'approche développée au laboratoire.

2.5.1 Définition d'une approche multi-échelles

Le qualificatif d'approche multi-échelles est utilisé pour les modèles détaillant les phénomènes physico-chimiques à plusieurs échelles. La description des cinétiques de réaction et de la double couche électrochimique (cf. § 2.5.2) constituent l'échelle nanoscopique. C'est à cette échelle que les données des calculs atomistiques peuvent être intégrées au modèle. La structure des différents composants de l'AME constitue l'échelle mésoscopique. L'échelle macroscopique correspond à l'échelle de la cellule. Ce type d'approche permet donc de relier par exemple les données atomistiques et structurelles aux observables expérimentaux (tension, composition des gaz...).

La description de la structure de l'interface catalyseur/électrolyte fait le lien entre l'échelle nanoscopique et les échelles supérieures.

2.5.2 Rappel sur la double couche électrochimique

Historiquement, la double couche électrochimique a d'abord été assimilée à un condensateur par **Helmholtz** [76,77]. Dans ce modèle, un excès de charges toutes situées sur un même plan (plan de Helmholtz externe), neutralisent les charges du signe opposé situées à la surface du métal. De plus, une couche d'eau est adsorbée (plan de Helmholtz interne) à la surface métallique de l'électrode. Dans la couche compacte, entre le plan externe de Helmholtz et le métal, le potentiel évolue linéairement (Figure 30). L'épaisseur de cette couche, de l'ordre du nanomètre, et la différence de potentiel dans cette couche, de l'ordre du volt, permettent d'estimer le champ électrique à environ 10^9 V m^{-1} .

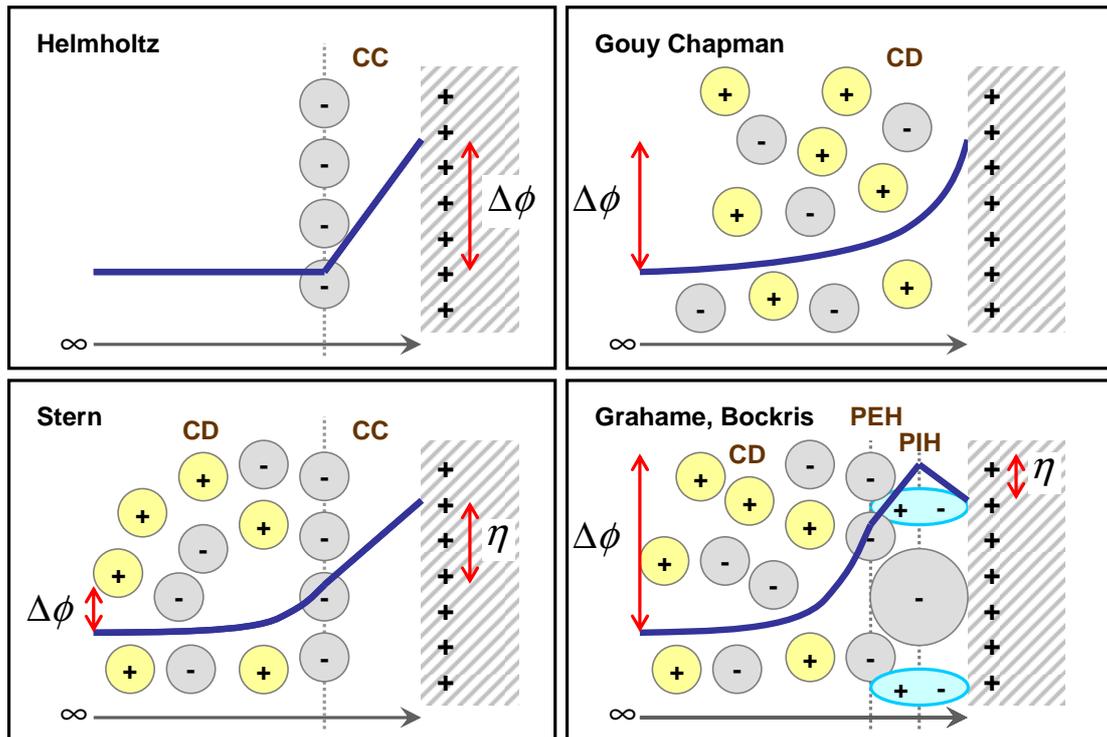


Figure 30 : Profils de potentiels selon les modèles de double couche électrochimique (CC : Couche Compacte, CD : Couche Diffuse, PEH et PIH : Plan externe et interne de Helmholtz).

La double couche a ensuite été modélisée par **Gouy et Chapman** comme une couche diffuse étendue [76,77]. La couche diffuse est la région près de l'électrode où le potentiel varie, c'est-à-dire où le champ électrique de l'interface électrolyte/métal exerce une influence, et donc où l'on trouve un excès de charge ionique. Le potentiel est modélisé dans cette couche par l'équation de Poisson (Équation 26).

$$-\nabla_x^2 \phi = \frac{F}{\varepsilon} \sum z_i \times C_i$$

Équation 26 : Equation de Poisson.

Avec $\nabla_x^2 \phi$ l'opérateur laplacien du potentiel dans la couche diffuse (en V), F la constante de Faraday (en C mol⁻¹), ε la permittivité du milieu (en F m⁻¹), z_i et C_i la charge et la concentration (en mol m⁻³) de l'ion i. Les ions sont répartis selon la distribution de Boltzmann (Équation 27).

$$C_i(x) = C_i^\infty \times e^{-z_i \times f [\phi(x) - \phi^\infty]}$$

Équation 27 : Distribution de Boltzmann des ions.

Avec C_i la concentration dans la couche diffuse d'un ion de charge z_i , C_i^∞ la concentration de cet ion en solution, loin de l'interface. Le modèle de Gouy-Chapman repose sur plusieurs hypothèses :

- Les interactions sont purement électrostatiques,
- La polarisation des ions est négligée car ils sont considérés comme des charges ponctuelles,
- La surface métallique est considérée plane et de dimension infinie supportant une densité surfacique de charge σ .

Le modèle le plus utilisé aujourd'hui est le **modèle de Stern** [76,77]. Il fait la synthèse des deux modèles précédents. La différence de potentiels entre l'électrolyte à l'infini et la surface métallique, est composée de deux contributions. Dans la couche diffuse, la différence de potentiels $\Delta\phi$ est exponentielle suivant l'équation de Poisson. Dans la couche compacte, la différence de potentiels η est linéaire (Figure 30).

D'autres modèles, comme ceux de **Grahame** ou de **Bockris**, subdivisent la couche compacte en deux pour obtenir trois régions [76]. Ils supposent l'adsorption spécifique d'ions dans le plan interne de Helmholtz, ce qui peut créer une discontinuité de potentiel à ce niveau selon le potentiel de l'électrode. Bockris *et al.* supposent la prédominance de l'adsorption des dipôles d'eau. La structure de la double couche électrochimique est aujourd'hui encore l'objet de recherches théoriques et expérimentales.

Depuis les premiers travaux, la double couche électrochimique a été principalement étudiée dans des conditions à l'équilibre (sans réactions électrochimiques). Son intégration hors équilibre dans des modèles de pile à combustible de type PEM a été peu réalisée depuis les premiers travaux développés au laboratoire [55,78,79,80,81].

2.5.3 Modélisation multi-échelles développée au laboratoire

Le modèle développé dans cette thèse et décrit dans le chapitre IV, s'appuie sur les travaux réalisés au laboratoire. Le modèle MEMEPhys développé dans la thèse de Franco a été en constante évolution pour aboutir au modèle décrit par Franco *et al.* et présenté dans cette partie [6,82]. Celui-ci se différencie de l'approche Butler-Volmer sur les aspects suivants :

- Cette approche comporte une description très fine de l'interface métal/électrolyte permettant de situer cette approche entre les approches macroscopiques de type Butler-Volmer et les approches atomistiques, lui permettant le qualificatif d'approche multi-échelle. En effet, l'échelle supérieure à la description atomistique se situe au niveau de l'interface métal/électrolyte.
- L'approche multi-échelle permet de décrire rigoureusement le lien direct entre les calculs atomistiques et les paramètres cinétiques. Les résultats des calculs atomistiques (énergie d'activation, enthalpie de réaction) permettent de déterminer les constantes cinétiques par exemple *via* la théorie de l'état de transition.
- La structure de la double couche électrochimique est décrite sur la base de l'adsorption/désorption dynamique des espèces intermédiaires de réaction et de l'eau sur le catalyseur. Cette description est hors-équilibre, c'est-à-dire que la structure de la double couche a

une influence sur les réactions électrochimiques et inversement les cinétiques électrochimiques agissent sur la structure de la double couche.

La description de la double couche électrochimique dans ce modèle se différencie également des modèles de Grahame et Bockris. Dans cette version du modèle MEMEPhys, la couche compacte est supposée uniforme alors qu'elle est divisée en deux zones dans les modèles de Grahame et Bockris.

Sur la base de cette description fine de la double couche électrochimique, le choix de la tension utilisée dans ce modèle pour le calcul des vitesses de réaction est différent (Figure 31).

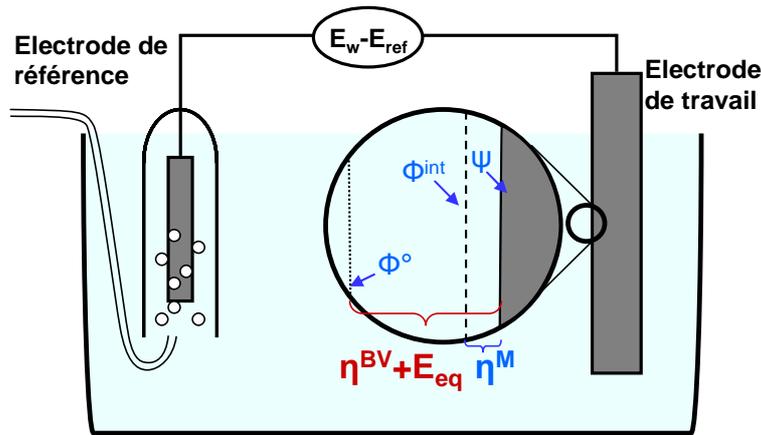


Figure 31 : Comparaison des différences de potentiels utilisées pour le calcul des cinétiques suivant l'équation de Butler-Volmer (BV) ou l'approche MEMEPhys (M).

En effet, dans l'équation de Butler-Volmer, la tension (Équation 9) représente l'écart par rapport à l'équilibre. Dans l'approche MEMEPhys, la tension définie dans l'Équation 28 est la différence entre le potentiel de la phase métallique ψ et le potentiel dans la double couche électrochimique, à l'interface entre la couche compacte et la couche diffuse ϕ^{int} :

$$\eta^M = \psi - \phi^{int}$$

Équation 28 : Définition de la tension aux bornes de la couche compacte.

La connaissance de la tension aux bornes de la couche compacte et du potentiel ϕ^{int} à l'interface entre les deux couches permet la détermination du potentiel de l'électrode. La tension aux bornes de la couche compacte est déterminée par l'Équation 29.

$$\eta^M = \frac{-\sigma \times d}{\epsilon_{CC}} - \frac{a \times n_s \times x_{H_2O} \times \mu \times \sinh(X)}{\epsilon_{CD}}$$

Équation 29 : Tension aux bornes de la couche compacte du modèle de base.

Avec σ la densité surfacique de charge ($C\ m^{-2}$), d l'épaisseur de la couche compacte, ϵ_{CD} et ϵ_{CC} les permittivités électriques dans les couches diffuse et compacte respectivement, n_s le nombre de sites libres par unité de surface, x_{H_2O} la fraction molaire d'eau liquide, μ le moment dipolaire de l'eau et X l'unique solution d'une équation transcendante correspondant à une unique valeur de densité surfacique de charge σ . La première contribution est liée à la densité surfacique de charge dans le métal et la seconde à la nature dipolaire de la couche d'eau.

Le modèle MEMEPhys se différencie du modèle de Stern sur les aspects suivants :

- Le profil de potentiel dans la couche diffuse est décrit par une interpolation numérique polynomiale (Équation 30) calée sur une solution de l'équation de Poisson. Le potentiel d'électrode est exprimé par l'Équation 31. Dans ce modèle, le potentiel d'électrode est calé à partir du coefficient arbitraire B qui multiplie le potentiel à l'interface entre les deux couches.

$$\phi(x) = \frac{E}{4L^3} x^4 + \phi(x=0)$$

Équation 30 : Interpolation d'une solution numérique de l'équation de Poisson.

$$\psi = B \times \phi(x=L) + \eta^M$$

Équation 31 : Détermination du potentiel d'électrode.

- La concentration en protons à l'interface avec la couche compacte est supposée stationnaire et elle est déterminée à partir de l'équation de Nernst-Planck (Équation 32).

$$J_{H^+} = -D_{H^+} \cdot \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} - \frac{F}{RT} \cdot D_{H^+} \cdot C_{H^+} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Équation 32 : Equation de Nernst-Planck.

Avec C la concentration (en $mol\ m^{-3}$), D le coefficient de diffusion (en $m^2\ s^{-1}$), ϕ le potentiel dans la couche diffuse (en V), F la constante de Faraday (en $C\ mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits et T la température (en K). La couche diffuse est donc modélisée par les équations de Poisson-Nernst-Planck.

- Le profil de concentration des groupements acides sulfoniques est supposé homogène et constant dans l'épaisseur de la couche diffuse.
- Le profil de potentiel au niveau de l'interface entre la couche diffuse et la couche compacte est discontinu. Dans les modèles de Grahame et Bockris, cette discontinuité est située au niveau du plan interne de Helmholtz, c'est-à-dire au cœur de la couche compacte. Cette discontinuité est liée aux dipôles d'eau ainsi qu'aux intermédiaires de réaction adsorbés.

Dans ce modèle, le transport des protons est décrit de manière indépendante à l'anode et à la cathode car la concentration des protons dans la membrane est égale à la concentration des groupements acides sulfoniques, la membrane est électriquement neutre. Cette hypothèse implique que les mécanismes se produisant à une électrode n'ont pas directement d'impact sur l'autre électrode.

Enfin, ce modèle prend en compte la compétition entre l'oxydation de l'hydrogène et l'empoisonnement par le monoxyde de carbone à l'anode, le tout couplé avec la réduction de l'oxygène et la corrosion du carbone de la cathode. Ce modèle a ainsi permis de reproduire la diminution de la corrosion du carbone avec 5 ppm de CO offrant ainsi une meilleure durabilité à long terme.

2.6 Bilan des travaux antérieurs en modélisation et axes de recherche

2.6.1 Bilan des travaux antérieurs en modélisation

Les travaux de modélisation de la littérature ont notamment abouti aux conclusions suivantes:

- Suivant le potentiel, l'adsorption du CO est en compétition avec la diffusion ou le transfert de charge.
- Suivant le potentiel, l'oxydation du CO est faite par H_2O ou OH .
- En contact avec PtRu, le CO adsorbé sur le Pt est oxydé par un OH adsorbé sur le Ru.
- L'adsorption dissociative de H_2S sur le Pt forme rapidement une couche de Pt-S.

Certains doutes subsistent notamment sur l'existence d'un palier lors de l'empoisonnement par H_2S , ainsi que sur l'effet de la température sur la compétition entre l'adsorption et l'oxydation de H_2S .

Pour ces différentes approches de modélisation, nous avons noté que :

- Les calculs atomistiques définissent l'interaction entre les polluants et la surface catalytique. L'utilisation de ces valeurs (énergies de liaison, énergie d'activation...) pour l'interprétation des données expérimentales de l'impact des polluants est cependant très difficile.
- La modélisation des spectres d'impédance électrochimique par des circuits électriques équivalents présente la difficulté, entre autres, d'associer une réponse dans le domaine fréquentiel à un phénomène électrochimique parmi l'ensemble des mécanismes ayant lieu dans la pile.
- Bien que l'approche Butler-Volmer soit l'approche la plus utilisée et qu'elle aboutisse à des simulations quantitatives, cette approche présente des limitations dans la description de l'interface électrolyte/métal.
- L'interface électrolyte/métal a été largement étudiée à travers la modélisation de la double couche électrochimique. L'implémentation de ces modèles dans des modèles de pile à combustible permet de dépasser les limitations de l'approche Butler-Volmer, toute en gardant les aspects les plus positifs. En ce sens, l'approche développée au laboratoire par Franco *et al.* est donc très intéressante.

Bien que toutes ces approches permettent de décrire les mécanismes d'empoisonnement par des impuretés de l'hydrogène, aucune autre approche que celle de Franco *et al.* ne couple les phénomènes d'empoisonnement aux phénomènes de dégradation des matériaux de l'AME (corrosion du carbone, dissolution du Pt...). De plus, à ce jour, aucun modèle ne permet l'étude de l'empoisonnement compétitif des mélanges d'impuretés tels que le **mélange CO/H₂S**. C'est sur la base de ces conclusions que notre choix s'oriente donc vers l'approche multi-échelles développée au laboratoire.

2.6.2 Axes de recherche en modélisation

Pour la suite de cette thèse, le travail de modélisation se focalise sur le développement du modèle MEMEPhys. Ainsi, le travail de modélisation consistera à décrire les phénomènes fluidiques (transport et bilan de matière, gestion de l'eau) des canaux et des GDL pour permettre la prise en compte de paramètres d'entrée expérimentaux tels que les rapports à la stœchiométrie et les humidités relatives. Cette étape est indispensable pour comparer les simulations aux résultats expérimentaux. De plus, une description fine de l'interface électrochimique sera présentée. Enfin, les cinétiques d'empoisonnement par H₂S seront implémentées dans le modèle pour décrire l'impact de H₂S et des mélanges CO/H₂S. Chacun de ces aspects sera détaillé dans le Chapitre IV.

Dans le Chapitre V, les simulations issues du modèle seront analysées dans le but de valider leur cohérence numérique, indépendamment des résultats expérimentaux. Nous comparerons enfin les simulations avec les résultats expérimentaux.

Dans ce travail, nous appellerons donc « **modélisation** » l'activité qui consiste à traduire les phénomènes physico-chimiques en équations mathématiques sur le papier puis en code informatique dans le modèle déjà existant. Nous appellerons « **simulation** » le résultat issu du modèle.

Références :

- 1 N. Zamel, X. Li, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1** (2010).
- 2 X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *J. Power Sources*, **165**, 739-756 (2007).
- 3 Q. Li, R. He, J.A. Gao, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (12) A1599-A1605 (2003).
- 4 H.F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (12), 3838-3842 (1996).
- 5 S. Jiménez, J. Soler, R.X. Valenzuela, L. Daza, *J. Power Sources*, **151**, 69-73 (2005).
- 6 A.A. Franco, M. Guinard, B. Barthe, O. Lemaire, *Electrochim. Acta*, **54**, 5267-5279 (2009).
- 7 V. Parry, G. Berthomé, J.C. Joud, O. Lemaire, A.A. Franco, *J. Power Sources*, **196**, 2530-2538 (2011).
- 8 M. Angelo, G. Bender, S. Dorn, K. Bethune, T. Hossain, D. Posey, J. Gazda, A. Ghatak-roy, R. Rocheleau, *ECS Trans.*, **16** (2) 669-676 (2008).
- 9 B.M. Besancon, V. Hasanov, R. Imbault-Lastapis, R. Benesch, M. Barrio, M.J. Mølnvik, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2350-2360 (2009).
- 10 R. Benesch, S. Salman, T. Jackier, 16th WHEC, Lyon, France; 2006.
- 11 Y. Hashimasa, D. Ebata, M. Akai, *International Workshop on the Effects of Fuel & Air Quality to the Performance of Fuel Cells, FCTEDI project*. September 10, 2009.
- 12 F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 385-393 (2005).
- 13 M. Murthy, M. Esayian, W.-k. Lee, J.W. Van Zee, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (1) A29-A34 (2003).
- 14 M. Murthy, M. Esayian, A. Hobson, S. MacKenzie, W.-k. Lee, J.W. Van Zee, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1147 (2001).
- 15 K. Narusawa, M. Hayashida, D. Kurashima, K. Wakabayashi, Y. Kamiya, *JSME International Journal, Series B*, **46** (4) 643-649 (2003).
- 16 S. Balasubramanian, C.E. Holland, J.W. Weidner, *ECS Trans.*, **25** (1) 1873-1880 (2009).
- 17 V.M. Schmidt, R. Ianniello, H.-F. Reger, U. Stimming, F. Trila, *Proc. Electrochem. Soc.*, **95-23**, 1-11 (1995).
- 18 S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombardo, E.S. De Castro, *Electrochem. And Solid-State Lett.*, **2** (1) 12-15 (1999).
- 19 L.G.S. Pereira, F.R. dos Santos, M.E. Pereira, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta*, **51**, 4061-4066 (2006).
- 20 S.J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *Electrochimica Acta*, **44**, 3283-3293 (1999).
- 21 J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt and U. Stimming, *Electrochimica Acta*, **43** (24), 3811-3815 (1998).
- 22 C.-C. Chung, C.-H. Chen, D.-Z. Weng, *Appl. Therm. Eng.*, **29**, 2518-2526 (2009).
- 23 S. Gottesfeld and J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2651 (1988).

- 24 J. W. Bauman, T. A. Zawodzinski, Jr., and S. Gottesfeld, in *Proton Conducting Membrane Fuel Cells II*, S. Gottesfeld and T. F. Fuller (eds), **98** (27) (1997), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 136.
- 25 N. Pari, J. Fergus, B. Tatarchuk, *ECS Trans.*, **13** (17) 119-122 (2008).
- 26 F.A. Uribe, J.A. Valerio, F.H. Garzon, T.A. Zawodzinski, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (10) A376-A379 (2004).
- 27 F.H. Garzon, T. Rockward, I.G. Urdampilleta, E.L. Brosha, F.A. Uribe, *ECS Trans.*, **3** (1) 695-703 (2006).
- 28 W. Shi, B. Yi, M. Hou, F. Jing, H. Yu, P. Ming, *J. Power Sources*, **164**, 272-277 (2007).
- 29 I.G. Urdampilleta, F.A. Uribe, T. Rockward, E.L. Brosha, B.S. Pivovar, F.H. Garzon, *ECS Trans.*, **11** (1) 831-842 (2007).
- 30 R. Mohtadi, W.K. Lee, S. Cowan, J.W. Van Zee, M. Murthy, *Electrochem. And Solid-State Lett.*, **6** (12), A272-A274 (2003).
- 31 V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, *Electrochem. Acta*, **55**, 5683-5694 (2010).
- 32 I.G. Urdampilleta, F.A. Uribe, T. Rockward, E.L. Brosha, B.S. Pivovar, F.H. Garzon, *ECS Trans.*, **11** (1) 831-842 (2007).
- 33 R. Mohtadi, W.-K. Lee, J.W. Van Zee, *Appl.Catal. B: Environmental*, **56**, 37-42 (2005).
- 34 E. Brosha, F. Garzon, B. Pivovar, T. Rockward, J. Valerio, F. Uribe, 2005 Annual Merit Review Proceedings, May 23-26, in Arlington (Virginia, USA) (2005). Available from: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fc37_garzon.pdf
- 35 W. Shi, B. Yi, M. Hou, F. Jing, P. Ming, *J. Power Sources*, **165**, 814-818 (2007).
- 36 D. Imamura, Y. Hashimasa, *ECS Trans.*, **11** (1) 853-862 (2007).
- 37 W. Shi, B. Yi, M. Hou, Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4412-4417 (2007).
- 38 T. Rockward, I.G. Urdampilleta, F.A. Uribe, E.L. Brosha, B.S. Pivovar, F.H. Garzon, *ECS Trans.*, **11** (1) 821-829 (2007).
- 39 W. Wang, W.-K. Lee, J.W. Van Zee, *ECS Trans.*, **1** (6) 541-547 (2006).
- 40 S. Dorn, G. Bender, K. Bethune, M. Angelo, R. Rocheleau, *ECS Trans.*, **16** (2) 659-667 (2008).
- 41 A.A. Franco, Livrable L1.2.3., Projet ANR POLIMPAC (2007).
- 42 R.J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, D. Terence; *Industrial Engineering and Chemical Research*, **35** (4) 1235-1242 (1996).
- 43 A. Rodrigues, J. Amphlett, R. Mann, B. Peppley, P. Roberge; *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, **2**, 768-773 (1997).
- 44 V.M. Schmidt, P. Brokerhol, B. Hohlein, R. Menzer, U. Stimming; *Journal of Power Sources*, **49** (1) 299-314 (1994).
- 45 G. Boucekine, Méthodes de la chimie quantique, Techniques de l'Ingénieur, Référence AF6050 (2007).
- 46 P.J ; Feibelman, B. Hammer, J.K. Norskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4018-4025 (2001).

- 47 S. Desai, M. Neurock, *Electrochim. Acta*, **48** 3759-3773 (2003).
- 48 J.C. Davies, R.M. Nielsen, L.B. Thomsen, I. Chorkendorff, A. Logadottir, Z. Lodziana, J.K. Norskov, W.X. Li, B. Hammer, S.R. Longwitz, J. Schnadt, E.K. Vestergaard, R.T. Vang, F. Besenbacher, *Fuel Cells*, **4** 309-319 (2004).
- 49 M.T.M. Koper, J.J. Lukkien, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5522-5529 (1999).
- 50 D.R. Alfonso, *Surface Science*, **602**, 2758-2768 (2008).
- 51 H.H. Girault (2007), *Electrochimie physique et analytique*, Deuxième éd., Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- 52 J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Diffusion Impedances (2012), Disponible sur : www.bio-logic.info.
- 53 D.D Macdonald, *Electrochim. Acta*, **51**, 1376-1388 (2006).
- 54 F. Berthier, J.P. Diard, 12^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (1999).
- 55 A.A. Franco, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France, 2005.
- 56 T Springer, T Zawodzinski, S. Gottesfeld; In *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, S. Srinivasan, J. McBreen, A.C. Khandkar, V.C. Tilak (eds); *Proceedings of the Electrochemical Society*, **97** (13) (1997) The Electrochemical Society, Inc.: Pennington, 15-24.
- 57 X. Wang, I-M. Hsing, Y. -J. Leng, P. -L. Yue, *Electrochimica Acta*, **46**, 4397-4405 (2001).
- 58 M. Yang, C. Hsueh; *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (6) A1043-A1048 (2006).
- 59 M. Ciureanu, H. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **146** 4031-4040 (1999).
- 60 M. Ciureanu, S.D. Mikheilenko, S. Kaliaguine, *Catalysis Today*, **82**, 195-206 (2003).
- 61 J.X. Wang, T.E. Springer, R.R. Adzic, *Journal of The Electrochemical Society*, **153** (9) A1732-A1740 (2006).
- 62 X. Wang, R.K. Ahluwalia, International Workshop on Fuel and Air Quality Issues in Fuel Cells. Berlin (Germany) 9-11 septembre 2009.
- 63 T. E. Springer, T. Rockward, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld; *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (1) A11-A23 (2001).
- 64 T. E. Springer, T. Rockward, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld; *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (11) L9 (2001).
- 65 J. Zhang, T. Thampan, R. Datta; *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (6), A765-A772 (2002).
- 66 G. A. Camara, E. A. Ticianelli, S. Mukerjee, S. J. Lee, J. McBreen, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (6) A748-A753 (2002).
- 67 A.A. Shah, P.C. Sui, G.-S. Kim, S. Ye, *Journal of Power Sources*, **166** (1) 1-21 (2007).
- 68 S. Enbäck, G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (1) A23-A31 (2005).
- 69 R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, A. Wallau; *Electrochimica Acta*, **39** (11-12) 1863-1869 (1994).
- 70 J. Zhang, J.D. Fehribach, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (5), A689-A697 (2004).

- 71 A.A. Shah, F.C. Walsh, *J. Power Sources*, **185**, 287-301 (2008).
- 72 M.V. Mathieu, M. Primet, *Appl. Catal.*, **9** (3) 361-370 (1984).
- 73 T. Loučka, *J. Electroanal. Chem.*, **31** (2) 319-332 (1971).
- 74 J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, D. Song, J. Shen, Z.-S. Liu, *J. Power Sources*, **147**, 58-71 (2005).
- 75 Z. Shi, D. Song, J. Zhang, Z.-S. Liu, S. Knights, R. Vohra, NY. Jia, D. Harvey, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (7) B609-B615 (2007).
- 76 C.M.A. Brett, A.M.O. Brett (1994), *Electrochemistry*, Oxford University Press.
- 77 D. Landolt (2003), *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- 78 A.A. Franco, P. Schott, C. Jallut, B. Maschke, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, (6) A1053-A1061 (2006).
- 79 A.A. Franco, P. Schott, C. Jallut, B. Maschke, *Fuel Cells*, **7**, 99 (2007).
- 80 P.M. Biesheuvel, M. van Soestbergen, M.Z. Bazant, *Electrochimica Acta*, **54**, 4857-4871 (2009).
- 81 P.M. Biesheuvel, A.A. Franco, M.Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2) B225-B233 (2009).
- 82 A.A. Franco, M. Gerard, M. Guinard, B. Barthe, O. Lemaire, *ECS Trans.*, **13** (15) 35-55 (2008).

Chapitre III - Etude expérimentale

Ce chapitre est dédié aux résultats expérimentaux : il décrit tout d'abord les protocoles d'essais, puis présente les résultats obtenus et leur analyse. L'impact des polluants CO et H₂S est étudié individuellement puis en mélange, à courant constant ainsi qu'en cycles de courant. Une synthèse à la fin de chaque partie a pour but de comparer les résultats.

Partie 1 DESCRIPTION EXPERIMENTALE

1.1 Conditions opératoires et protocoles d'essais

Les conditions opératoires ont été choisies pour être représentatives des applications stationnaire et automobile (Tableau 1). Tous les essais ont été réalisés en mode galvanostatique car ce mode correspond au mode de fonctionnement du système pile à combustible. L'anode est alimentée en hydrogène pur et la cathode en air (cf. partie 1.2).

	Anode	Cathode
Température (°C)	70	
Humidité relative (%)	50	75
Pression (bar abs.)	1,25	1,10
Rapport à la stœchiométrie	1,03 (H ₂)	2,3 (air)

Tableau 1 : Conditions opératoires.

La Figure 1 présente le déroulement type d'un essai.

- Une **phase de démarrage** permet d'atteindre la température, la pression et l'humidité dans la monocellule. Cette phase est entièrement effectuée avec les gaz réactifs. La phase de démarrage dure 30 minutes.

- Une **phase de conditionnement** dont l'objectif est d'obtenir des performances optimales et stables. L'AME est conditionné en cycles de courant entre 0,35 et 0,53 A cm⁻². Chaque palier dure 5 minutes. Nous avons montré que le conditionnement est terminé après 50 cycles, soit une durée de 8 heures 30 minutes.
- Une **phase de stabilisation** de la tension de cellule dans les conditions de fonctionnement, soit 0,6 A cm⁻² pendant 2 heures. A la fin de cette phase, les performances à l'état initial de l'AME sont mesurées par spectroscopie d'impédance et courbe de polarisation. Les méthodes de caractérisation sont présentées en Annexe 3.
- La **phase de test** est elle-même découpée en deux phases : une phase d'empoisonnement pendant 50 heures suivie d'une phase en hydrogène pur pendant 25 heures pour étudier la réversibilité de l'empoisonnement.

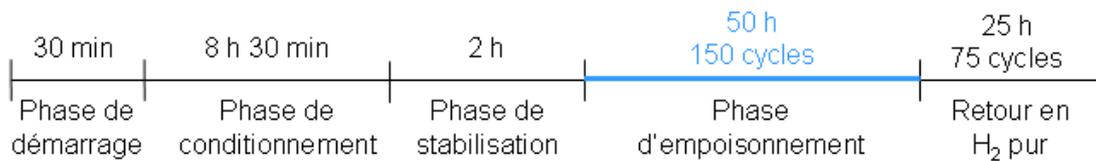


Figure 1 : Protocole type d'un essai.

La durée de la phase de test a été choisie pour que la durée totale d'un essai n'excède pas une semaine tout en fournissant des données sur une durée suffisamment longue. Pour les essais de référence en hydrogène pur, la phase de test dure 75 heures. A la fin de la phase de test, les caractérisations par spectroscopie d'impédance et courbe de polarisation sont réalisées pour étudier l'état des performances à la fin de l'essai. Pour des raisons de sécurité liées aux mélanges explosifs H₂/O₂, aucune voltampérométrie cyclique n'a pu être réalisée sur l'anode. En effet, cette caractérisation nécessite l'alimentation de la cathode en H₂ pour que celle-ci joue le rôle d'électrode de référence et de contre-électrode. Des voltampérométries cycliques ont été réalisées sur la cathode mais leur analyse n'apporte pas d'information complémentaire. Aucun voltampérogramme ne sera donc présenté dans la suite de cette étude.

Les essais ont été réalisés avec deux types de sollicitation en courant.

- A **courant constant**. Ces essais sont réalisés à 0,6 A cm⁻². L'objectif est de déterminer l'impact des polluants dans des conditions les plus simples, pour en faciliter l'interprétation. Un spectre d'impédance électrochimique est acquis toutes les 25 heures.
- En **cycles de courant** I_{\min}/I_{\max} . Ces essais sont réalisés entre 0,108 A cm⁻² et 0,54 A cm⁻², valeurs de fonctionnement standard. Chaque palier de densité de courant dure 10 minutes. La phase d'empoisonnement compte donc 150 cycles et la phase en H₂ pur compte 75 cycles. Pour ces essais, un spectre d'impédance électrochimique est mesuré en début et en fin d'essai. Ce profil a été choisi pour être représentatif d'une utilisation avec des variations de courant (application transport automobile). De nombreux cycles plus complexes existent comme par exemple celui proposé par Lin *et al.* qui est représentatif des conditions automobiles [1]. Un tel cycle présente 7 densités de courant différentes et dure 20 minutes. Bien que ce cycle soit très

proche de conditions réelles de l'application automobile, l'étude de l'impact des polluants avec un cycle complexe comme celui-ci fournirait des résultats très difficiles à interpréter. Il a donc été décidé d'utiliser le cycle simplifié de type I_{min}/I_{max} .

De nombreux spectres d'impédance ont été acquis dans ce travail. Comme décrit dans le Chapitre II, partie 2.3 et illustré par l'annexe 4, l'interprétation des spectres d'impédance par la méthode des circuits électriques équivalents est complexe et nécessite une étude à elle seule avec notamment des mesures dans d'autres conditions de courants, de températures et d'humidités relatives. Nous avons choisi de ne pas nous focaliser sur l'étude des spectres d'impédance mais nous les utiliserons pour **une analyse comparative**.

1.2 Gaz réactifs et pré-mélanges d'impuretés dans l'hydrogène

Etudier l'impact des impuretés de l'hydrogène nécessite de bien connaître la composition de l'hydrogène pur utilisé comme référence. Le Tableau 2 présente la composition de l'hydrogène pour les fournisseurs Air Liquide et Air Products.

Référence	Qualité	CO	CO ₂	Composés soufrés
Air Liquide – Hydrogène I	I	Non contrôlé	Non contrôlé	Non contrôlés
Air Liquide – AlphaGazTM 2	N60	< 0,1 ppm	< 0,1 ppm	Non contrôlés
Air Products – Ultrapure Plus	N60	< 0,05 ppm		Non mesurés
Air Products – BIP Plus	N66	< 0,05 ppm		Non mesurés

Tableau 2 : Qualités de l'hydrogène fourni par Air Products et Air Liquide.

Ces données montrent que la concentration en CO est suffisamment faible pour nous permettre de considérer que l'hydrogène est pur. Nous avons mené des analyses complémentaires pour mesurer la concentration en composés soufrés, non précisé par les fournisseurs. Nous avons choisi d'utiliser l'hydrogène le plus pur (BIP Plus) fourni par Air Products. Les analyses ont été réalisées sur trois bouteilles différentes. Un spectromètre de masse à basse énergie d'ionisation (IMR-SM pour Ion-Molecule Reaction in Mass Spectrometry) modèle Airsense.net distribué par Tecora a été utilisé. Cet analyseur utilise 3 gaz « lourds » ionisants (Hg^+ , Xe^+ , Kr^+) ayant leur propre énergie d'ionisation, ce qui permet d'analyser qualitativement et quantitativement toutes les molécules dans le gaz. Ces analyses ont montré une concentration inférieure à 10 ppb de H_2S pour les trois bouteilles. Ce niveau de pureté nous permet donc de pouvoir travailler avec cet hydrogène à des concentrations de H_2S de l'ordre de la centaine de ppb pour nos essais. Par ailleurs, il a été mesuré des traces de BTX (Benzène Toluène Xylène) à des concentrations avoisinant les centaines de ppb, mais ces composés ne sont pas des polluants importants pour les catalyseurs [2].

Pour l'étude des impuretés CO et H_2S , nous avons utilisé des pré-mélanges dans l'hydrogène pur. L'air utilisé est de l'air filtré du réseau d'air comprimé du laboratoire.

1.3 Assemblages membrane-électrodes

Les essais ont été principalement réalisés sur des AME fabriqués au laboratoire avec un chargement en catalyseur faible à l'anode. Des AME commerciaux avec un chargement en catalyseur à l'anode plus important ont également été utilisés pour comparaison. Le Tableau 3 présente les caractéristiques de ces AME.

	AME du laboratoire	AME commerciaux
Chargement anodique	50 $\mu\text{g cm}^{-2}$	300 $\mu\text{g cm}^{-2}$
Chargement cathodique	500 $\mu\text{g cm}^{-2}$	500 $\mu\text{g cm}^{-2}$
Epaisseur de la membrane	25 μm	25 μm

Tableau 3 : Caractéristiques des AME.

L'utilisation de ces deux types d'AME permet d'étudier l'effet du chargement anodique sur l'impact des polluants. La dispersion du chargement en catalyseur des AME du laboratoire est discutée en Annexe 5, celle des AME commerciaux n'est pas connue.

1.4 Moyens d'essais

Tous les essais ont été réalisés en monocellule de surface géométrique 25 cm². Les différents composants de la cellule sont présentés à la Figure 2.

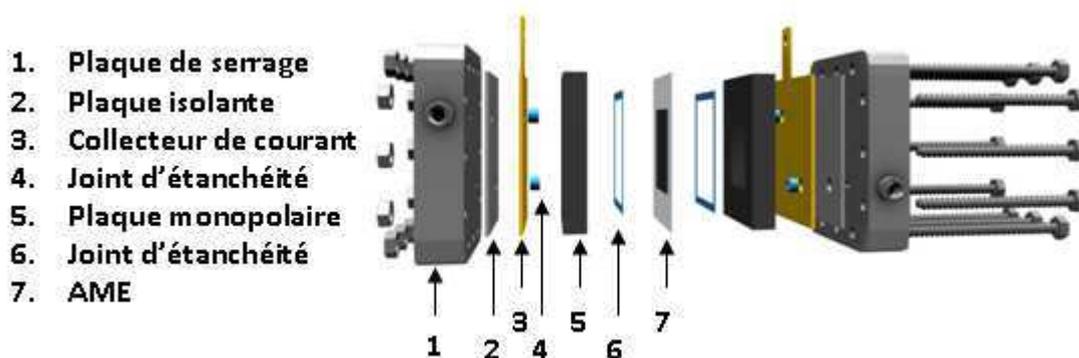


Figure 2 : Schéma de la monocellule 25 cm².

Les plaques de serrage assurent le maintien de l'ensemble des éléments. Le cœur de la cellule est isolé électriquement des plaques de serrages. Les plaques monopolaires assurent la distribution des gaz en contre-flux sur la surface active au sein de l'assemblage membrane-électrodes, l'évacuation de l'eau produite, la conduction thermique et électrique. Les collecteurs de courant permettent de relier les plaques monopolaires au circuit électrique. Différents joints d'étanchéité garantissent l'absence de fuite de gaz vers l'extérieur de la cellule et permettent d'optimiser la compression de l'AME.

Pour mesurer séparément les potentiels anodique et cathodique, une plaque monopolaire munie d'une électrode de référence a été utilisée (Figure 3). Le graphite de cette plaque a été usiné au laboratoire pour intégrer une électrode réversible à hydrogène (ERH). L'ERH se différencie de l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) par le fait qu'elle ne nécessite pas de pont salin car elle est en contact direct avec l'électrolyte. La concentration en protons n'est donc plus de 1 mais elle est égale à la concentration dans l'électrolyte.

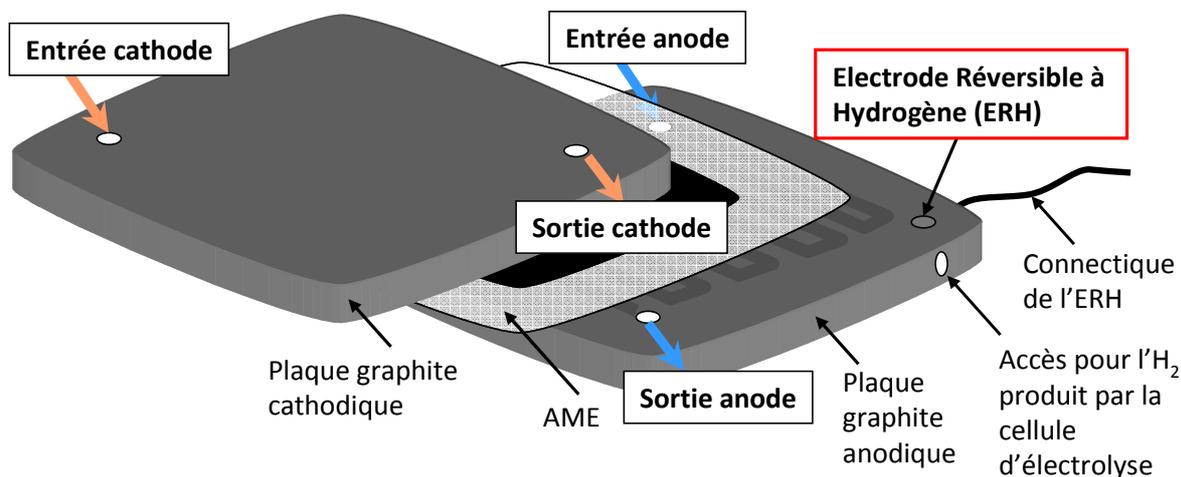


Figure 3 : Positionnement de l'électrode de référence.

L'ERH a été placée volontairement en face de la sortie des gaz de la cathode de manière à avoir une humidification optimale. De plus, l'ERH est alimentée par de l'hydrogène pur et non pas par l'hydrogène circulant dans les canaux de l'anode, afin d'éviter toute contamination par les espèces polluantes. L'hydrogène pur est produit par une monocellule d'électrolyse séparée.

Le fonctionnement de cette électrode de référence a été validé par comparaison avec une autre électrode de référence. Le second montage d'électrode de référence ainsi que la comparaison des résultats des deux montages sont présentés en Annexe 6. Le potentiel de l'électrode de référence pouvant dériver, les potentiels anodiques et cathodiques présentés sont corrigés du potentiel de l'ERH mesuré à l'anode à l'OCV en H₂ pur.

Ce montage n'a pas pu être utilisé pour les AME commerciaux car ceux-ci présentent un renfort qui empêche l'échange de protons entre l'ERH et la membrane.

Le banc de test utilisé est un banc commercial de la société FuelCon, spécialement conçu pour l'étude de l'impact de polluants sur les PEMFC. En effet, ce banc comporte plusieurs lignes de gaz pour introduire différents polluants et faire varier les concentrations, dans l'hydrogène et dans l'air. Le principe de fonctionnement du banc est présenté en Annexe 7. Chaque ligne de gaz comprend une vanne et un débitmètre pour faire varier la concentration du gaz injecté dans l'hydrogène. Les polluants sont injectés à partir d'un pré-mélange hydrogène+polluant et après l'humidificateur pour éviter la dissolution des polluants dans les humidificateurs. La température de la monocellule est contrôlée par un système de tapis chauffants couplé à un thermocouple. Un dispositif de condenseurs permet de récupérer l'eau à la sortie de la pile dont la pression est régulée par deux vannes

pneumatiques situées en aval du circuit de gaz. Le banc de test est piloté à distance par un ordinateur. Le logiciel de pilotage permet l'automatisation des essais et la réalisation des caractérisations électrochimiques sans interrompre le fonctionnement de la pile. Le fonctionnement automatisé du banc de test a été adapté aux conditions opératoires.

1.5 Performances initiales des AME

Les performances après la phase de stabilisation en H₂ pur des AME du laboratoire et du commerce sont présentées à la Figure 4.

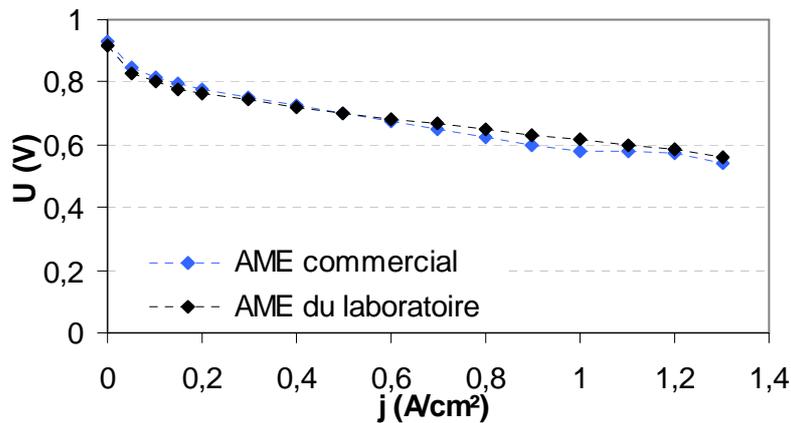


Figure 4 : Performances initiales des AME en H₂ pur (après la phase de stabilisation).

Les performances des AME du laboratoire et du commerce sont très proches malgré la différence de chargement en catalyseurs à l'anode. Les performances des AME commerciaux sont légèrement meilleures dans la zone d'activation mais moins bonnes à plus forte densité de courant. La Figure 5 montre les spectres d'impédance pour ces deux types d'AME en H₂ pur à l'état initial.

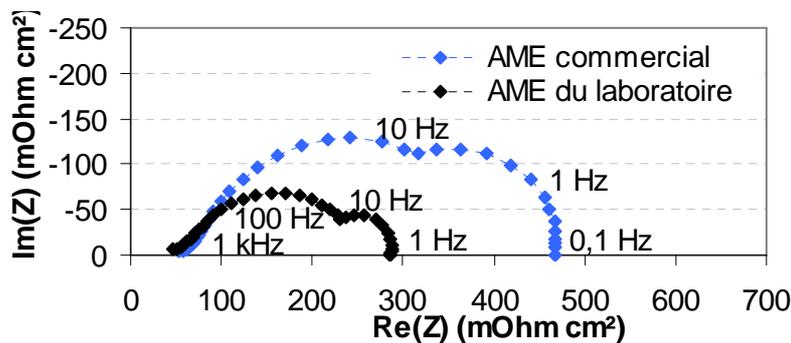


Figure 5 : Spectres d'impédance à 0,6 A cm⁻² pour les deux types d'AME en H₂ pur à l'état initial.

Dans les deux cas, les spectres présentent deux arcs de cercle. Les résistances ohmiques (à haute fréquence) sont similaires mais les résistances de polarisation (à basse fréquence) sont très

différentes. De plus, l'AME du laboratoire a une pente à haute fréquence de 45° , souvent associée à un élément de Warburg caractérisant les phénomènes de diffusion [3,4]. Malgré la similitude des courbes de polarisation pour ces deux types d'AME, ces spectres d'impédance mettent en évidence des différences de comportement en H_2 pur. Nous pouvons donc nous attendre à d'autres différences en présence de polluant.

La reproductibilité des performances des AME a été vérifiée à partir de la tension de cellule à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ et de la résistance de polarisation. La Figure 6 présente les spectres d'impédance en H_2 pur et à l'état initial pour tous les AME utilisés dans ce travail.

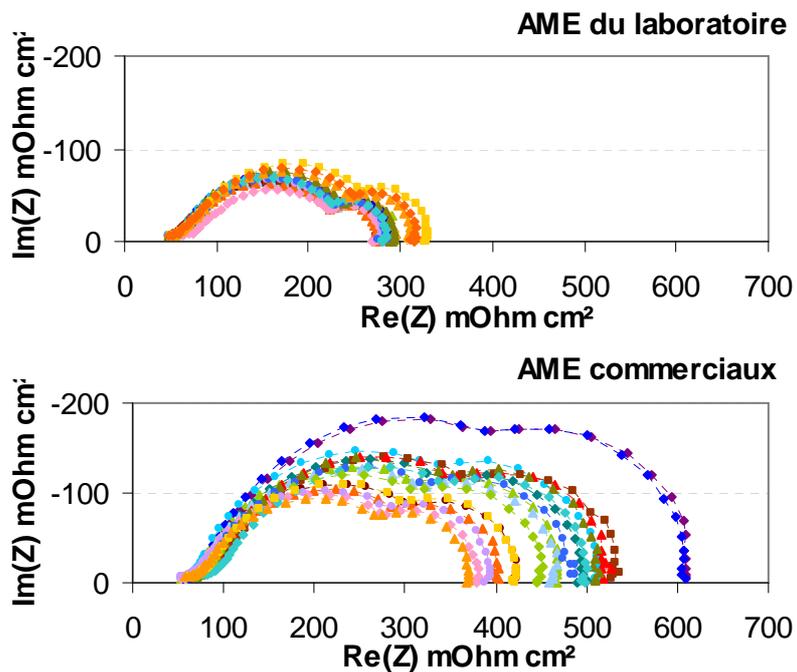


Figure 6 : Spectres d'impédance en H_2 pur à l'état initial pour les deux types d'AME.

Pour les deux types d'AME, la résistance ohmique est identique. L'écart-type relatif sur la résistance de polarisation des AME du laboratoire est de 6%. Pour comparaison, l'écart-type relatif sur la tension de cellule à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ de ces AME est de 1%. La reproductibilité des performances est donc vérifiée. Pour les AME commerciaux, l'écart-type relatif sur la résistance de polarisation est de 15,2%. Cette génération d'AME commerciaux présente donc un problème de dispersion des performances et de reproductibilité des résultats, probablement dû au fluage du renfort, selon le fournisseur. Les matériaux du renfort contamineraient les électrodes *via* la membrane. L'écart-type relatif sur la tension de cellule à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ est de 1,7%.

Les deux parties suivantes présentent donc les essais à courant constant (cf. Partie 2) et en cycles de courant (cf. Partie 3). Pour chacune de ces deux parties, des essais de référence en H_2 pur sont présentés. L'impact des polluants CO et H_2S est étudié individuellement et en mélange.

Partie 2 ETUDE A COURANT CONSTANT

Pour rappel, l'étude à courant constant a été réalisée à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$. Les figures présentent les résultats obtenus lors de la phase de test, après la phase de stabilisation (Figure 1).

Nous souhaitons tout d'abord définir plusieurs grandeurs importantes pour étudier l'impact du polluant sur les performances des piles à combustible. Ces valeurs seront reprises dans l'analyse des résultats.

- La première est le **débit de polluant injecté dans l'hydrogène** (Équation 1) qui permet de regrouper plusieurs autres paramètres importants tels que le rapport à la stœchiométrie, la concentration de polluant et la densité de courant. Il permet donc de généraliser la discussion.

$$Q_{\text{polluant}} (\mu\text{mol} / \text{h}) = y \times St_{\text{Anode}} \times \frac{j \times S_{\text{geo}}}{2 \times F} \times 3600 \times 10^6$$

Équation 1 : Expression du débit de polluant.

Avec y la fraction molaire de polluant dans le combustible, St_{Anode} le rapport à la stœchiométrie d'hydrogène, j la densité de courant (en A cm^{-2}), S_{geo} la surface géométrique de l'AME (en cm^2) et F la constante de Faraday (en C mol^{-1}).

- Il est également important de suivre l'évolution de la tension au cours de l'essai. La Figure 7 ci-dessous récapitule les différentes surtensions.

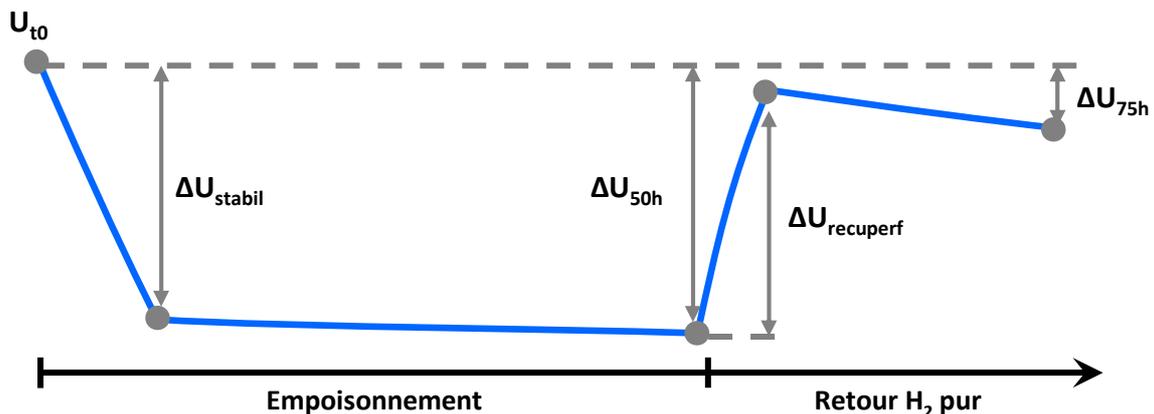


Figure 7 : Définitions des surtensions de l'impact d'un polluant.

La tension U_{t0} correspond à la tension de cellule initiale en H_2 pur. La différence de tension entre la tension stabilisée et la tension initiale définit la surtension ΔU_{stabil} . Les surtensions $\Delta U_{50\text{h}}$ et $\Delta U_{75\text{h}}$ sont également définies comme des différences de tensions entre la valeur à 50 et 75 heures respectivement, et la valeur initiale. La surtension $\Delta U_{\text{recuperf}}$ est définie comme la différence entre la tension quelques heures après le retour en H_2 pur et la tension à 50 heures.

Les valeurs de ΔU_{stabil} , $\Delta U_{50\text{h}}$ et $\Delta U_{75\text{h}}$ caractérisent la perte de performance, appelée également **impact du polluant**. La surtension $\Delta U_{\text{recuperf}}$ est représentative de la **réversibilité de l'impact**. Dans la suite de l'étude, ces quatre surtensions sont appelées « impacts » et « récupération des performances », telles que le définit le Tableau 4. Les valeurs brutes peuvent être consultées en Annexe 8.

Impact à stabilisation (%)	$\Delta U_{\text{stabil}}/U_0$
Impact à 50h (%)	$\Delta U_{50\text{h}}/U_0$
Impact à 75h (%)	$\Delta U_{75\text{h}}/U_0$
Récupération des performances (%)	$\Delta U_{\text{recuperf}}/ \Delta U_{50\text{h}} $

Tableau 4 : Définition des pertes de performances.

- Une autre grandeur représentative de l'empoisonnement est la **vitesse de perte de performance** qui correspond au rapport d'une perte de performance sur une durée définie. La vitesse de perte de performance (V_{PP}) la plus importante est celle entre le début de l'empoisonnement et la stabilisation de la tension de cellule pour atteindre un palier.

La suite de cette partie présente les résultats des essais en H_2 pur et des essais avec CO et H_2S injectés individuellement puis en mélange, sur les AME du laboratoire. L'étude présente l'évolution de la tension de cellule ainsi que l'analyse des spectres d'impédance. L'effet du chargement est également étudié lorsque les données sont disponibles.

2.1 Essais de référence en hydrogène pur

Avant d'étudier l'impact des polluants sur les performances des AME du laboratoire et du commerce des essais de référence ont été réalisés en H_2 pur.

2.1.1 Etude avec les AME du laboratoire

La Figure 8 présente l'évolution de la tension de cellule en H_2 pur, pour 2 AME.

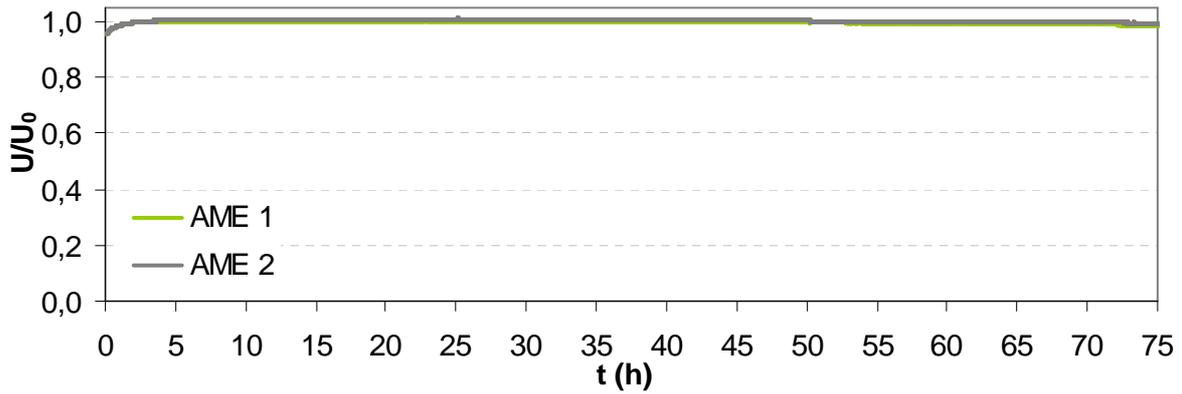


Figure 8 : Evolution de la tension normalisée en H₂ pur pour 2 AME du laboratoire (Valeurs : Annexe 8 Tableau 4).

	Impact à 75h (%)	V _{PP} à 75h (μV h ⁻¹)
AME 1	- 1,2	- 107
AME 2	- 0,6	- 53

Tableau 5 : Données de l'essai en H₂ pur sur 75 heures.

Cette figure ainsi que le Tableau 5 montrent que les pertes de performances en H₂ pur sont en moyenne de 0,9% sur 75 heures. La vitesse de perte de performance moyenne peut être estimée à 80 μV h⁻¹. La Figure 9 présente l'évolution des spectres d'impédance pour un essai en H₂ pur.

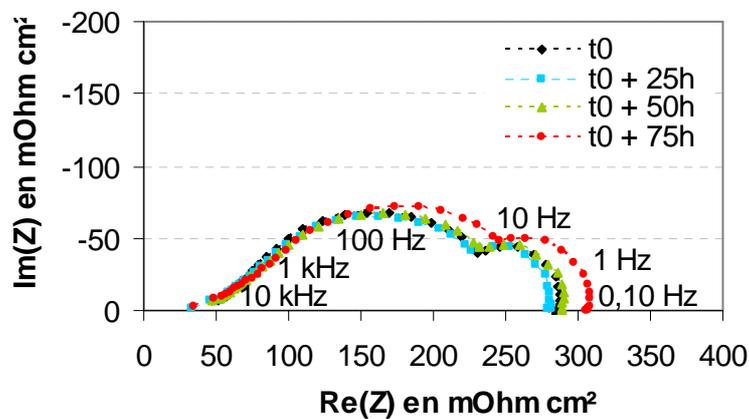


Figure 9 : Spectres d'impédance électrochimique pour un essai en H₂ pur (AME 1).

Les spectres d'impédances de la Figure 9 sont représentatifs du vieillissement normal de l'AME en H₂ pur. La résistance ohmique est inchangée à environ 50 mOhm cm². La résistance de polarisation augmente de 20 mOhm cm².

2.1.2 Etude avec les AME commerciaux

La Figure 10 montre l'évolution de la tension de cellule en H₂ pur pour deux AME commerciaux.

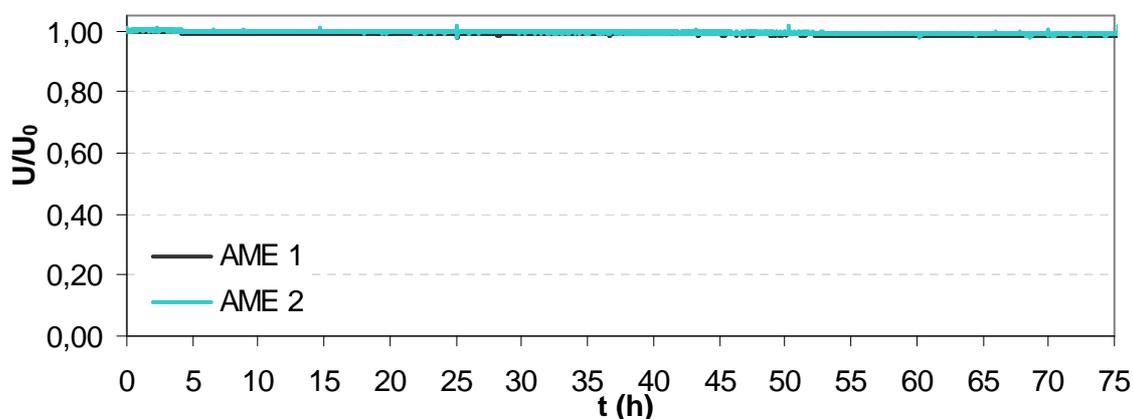


Figure 10 : Evolution de la tension en H₂ pur pour deux AME commerciaux (Valeurs : Annexe 8 Tableau 5).

	Impact à 75h (%)	V _{PP} à 75h (μV h ⁻¹)
AME 1	- 1,5	- 133
AME 2	- 1,0	- 93

Tableau 6 : Données de l'essai en H₂ pur sur 75 heures.

Cette figure ainsi que le Tableau 6 montrent que les pertes de performances en H₂ pur sont en moyenne de 1,3% sur 75 heures. La vitesse de perte de performance peut donc être estimée à 113 μV h⁻¹. La Figure 11 présente les spectres d'impédance pour un essai en H₂ pur.

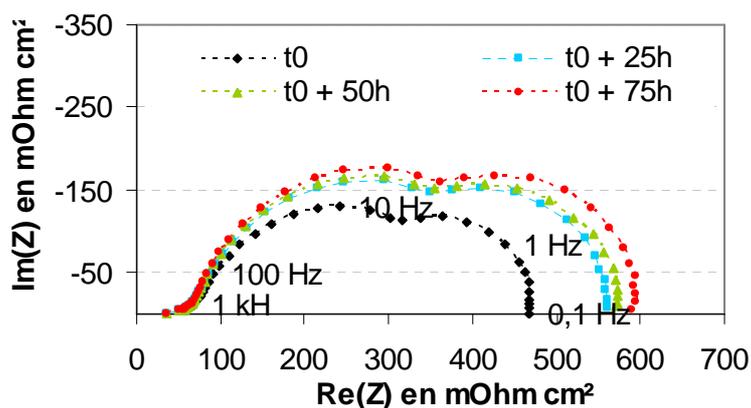


Figure 11 : Spectres d'impédance électrochimique pour l'essai en H₂ pur (AME 1).

La résistance ohmique ne change pas lors de cet essai. La résistance de polarisation cependant, augmente d'une centaine de mOhm cm², dont la plus grosse partie pendant le premier tiers de l'essai.

2.1.3 Discussions des essais en hydrogène pur

Tous les essais en H₂ pur ont montré une légère perte de performance. Les origines de cette perte de performance peuvent être diverses : noyage ou assèchement d'une partie de l'ionomère, dégradations des matériaux [5]. Contrairement aux phénomènes liés à l'hydratation de l'ionomère, les pertes liées à la dégradation des matériaux sont souvent irréversibles. Les principaux phénomènes sont :

- La **dissolution du platine** [6,7,8]. La gamme de potentiel atteint par la cathode ainsi que l'acidité présente dans la couche active rendent possible la dissolution des nanoparticules de platine. Les cations Pt^{z+} avec z = {2,4} diffusent et recristallisent dans la membrane au contact de l'H₂ issu de l'anode. Cette dégradation se traduit par une diminution de la surface active de la cathode.
- Le **grossissement des particules** [6,9]. L'un des mécanismes de grossissement des particules est la maturation d'Ostwald. La maturation d'Ostwald est liée à la dissolution du Pt et se produit donc principalement à la cathode. La force motrice de ce mécanisme est la dispersion de la taille des particules. En effet, les particules les plus petites se dissolvent en Pt^{z+} avec z = {2,4} et se redéposent sur les particules les plus grosses. La surface d'une grosse particule étant inférieure à la surface de plusieurs particules de petite taille (à quantité de matière égale), la surface active globale diminue. Le grossissement des particules peut également être généré par la corrosion du support carbone.
- La **corrosion du carbone** [10,11,12]. Le choix du carbone comme support repose sur un compromis entre sa résistance à la corrosion et sa conductivité électrique. Le carbone amorphe est un bon conducteur électrique mais il se corrode facilement. A l'inverse, le carbone graphite est résistant à la corrosion mais il est mauvais conducteur. La corrosion du carbone commence à partir d'environ 0,3 V et elle est favorisée par l'effet pompe à protons (Figure 12).

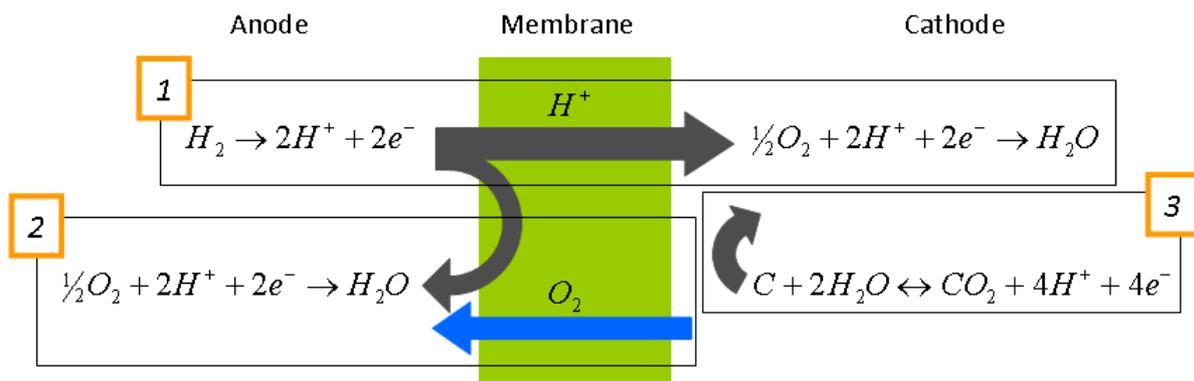


Figure 12 : Effet pompe à protons. 1/ Fonctionnement normal de la pile. 2/ Réduction de l'O₂ à l'anode. 3/ Corrosion du carbone à la cathode.

De l'oxygène de la cathode peut traverser la membrane jusqu'à l'anode. A l'anode, l'oxygène consomme une partie des protons produits par l'oxydation de l'hydrogène (Figure 12 (2)). Pour combler ce manque de protons à la cathode, l'équilibre de la réaction de corrosion du carbone est déplacé vers la production de protons (Figure 12 (3)). Les conséquences de la corrosion du

carbone sont multiples. Le carbone étant consommé, les nanoparticules de platine ne sont plus supportées et donc la surface active diminue. La corrosion du carbone entraîne également une diminution de l'épaisseur de la couche active. Le carbone ayant un rôle de conducteur électrique, sa consommation entraîne une diminution de la conductivité électrique de la couche active.

- La **perte d'hydrophobicité des GDL** [13,14]. Les polymères fluorés utilisés dans les GDL pour leur caractère hydrophobe favorisent l'évacuation de l'eau produite dans la couche active cathodique vers les canaux. Il est reconnu que la dégradation de ces composés hydrophobes entraîne des pertes de performance supérieures aux pertes générées par l'accroissement de la taille des particules de catalyseur. Les mécanismes de dégradation des composés hydrophobes ne sont pas clairement connus. Une explication possible est la dégradation des chaînes du polymère par des composés radicalaires produits par la réduction incomplète de l'oxygène.
- La **dégradation chimique de la membrane** [15,16,17]. La dégradation chimique de la membrane est liée à la présence de composés radicalaires. En effet, ces composés réagissent avec les polymères acides perfluorosulfoniques, qui assurent la conduction des protons de l'anode vers la cathode. Ces polymères étant dégradés, la structure de la membrane change, la conductivité protonique diminue et la résistance ohmique augmente.

Ces pertes de performances se manifestent sur la tension de cellule mais aussi par l'évolution des spectres d'impédance électrochimique. Les pertes de performances induites par ces phénomènes sont généralement visibles sur des durées plus longues. Notre étude a cependant permis de discriminer certains phénomènes. En effet, sur les spectres d'impédance, la résistance ohmique ne change pas. La dégradation chimique de la membrane n'est donc pas significative sur cette durée et dans ces conditions. Les phénomènes de dissolution et grossissement des particules peuvent intervenir sur des durées relativement courtes [18]. Il n'est donc pas exclu que ces phénomènes interviennent sur la durée des essais avec CO ou H₂S.

Les AME du laboratoire et du commerce ont cependant des performances suffisamment stables pendant toute la durée du protocole, ce qui permet de réaliser l'étude de l'impact des impuretés CO et H₂S.

2.2 Impact du monoxyde de carbone

L'impact du CO a été étudié sur les AME du laboratoire et du commerce. Pour cette étude, plusieurs concentrations ont été testées : des concentrations élevées pour déterminer l'impact d'une forte concentration de CO et des concentrations plus faibles pour estimer la tolérance de l'AME au CO. De plus, la valeur maximale définie dans le projet de norme ISO est de 0,2 ppm de CO [19]. Il est donc pertinent de déterminer l'impact de cette concentration.

2.2.1 Etude avec les AME du laboratoire

L'étude sur le CO sur les AME du laboratoire est détaillée en plusieurs parties, avec d'abord l'évolution de la tension de cellule puis l'étude des spectres d'impédance.

2.2.1.1 Evolution de la tension de cellule

Quatre concentrations de CO ont été testées: 0,2, 1, 5 et 10 ppm de CO. La Figure 13 compare ces essais à l'essai en H₂ pur.

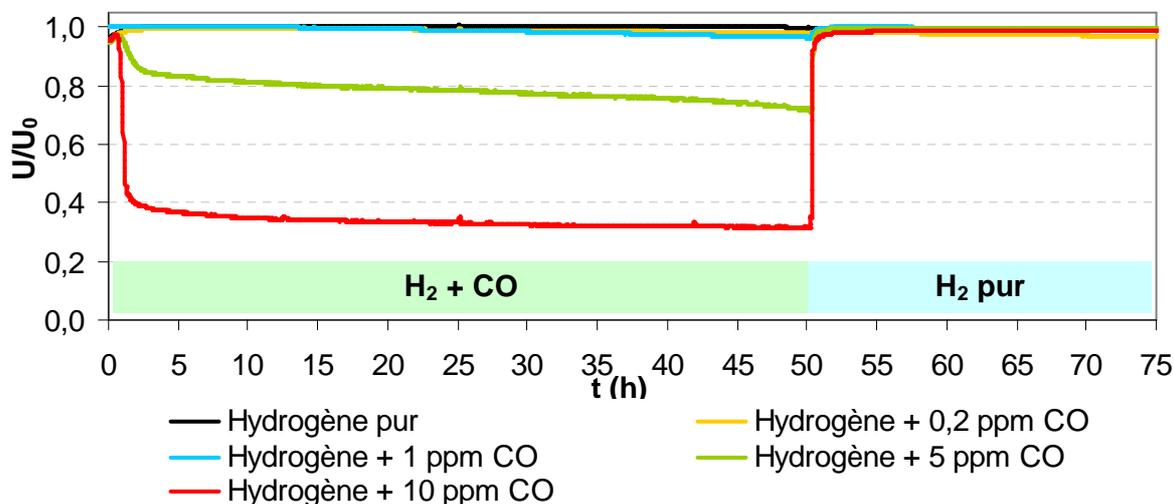


Figure 13 : Evolution de la tension normalisée avec CO dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 6).

	Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Récupération des performances (%)	Impact à 75h (%)
Hydrogène pur	-	- 0,3	-	- 1,2
H ₂ + 0,2 ppm de CO	-	- 2,2	-	- 3,2
H ₂ + 1 ppm de CO	-	- 3,5	+ 100	- 0,9
H ₂ + 5 ppm de CO	- 15,2	- 27,9	+ 97,9	- 0,6
H ₂ + 10 ppm de CO	- 58,6	- 68,5	+ 96,2	- 1,5

Tableau 7 : Données de l'impact de CO dans H₂.

L'évolution de la tension de cellule avec 0,2 ppm de CO est similaire à celle de l'essai en H₂ pur. L'absence de récupération des performances lors du retour en H₂ pur montre que le polluant n'a pas d'impact à cette concentration. Les pertes de performance de cet essai ne sont pas attribuables au CO.

L'essai avec 1 ppm de CO montre une diminution des performances mais pas de stabilisation de la tension de cellule. La perte de performances est de 3,5%. Le retour en H₂ pur permet de récupérer la totalité des performances initiales.

Pour les deux essais avec les concentrations les plus élevées, la perte de performance est de 28% pour 5 ppm et de 69% pour 10 ppm de CO. La tension est presque totalement récupérée par le retour en H₂ pur et la perte de performance à 75 heures est similaire à celle de l'essai en H₂ pur.

Dans ces deux derniers cas, l'évolution de la tension de cellule présente deux phases, la première correspond à une **diminution brutale** de la tension de cellule, et la seconde se caractérise par une

vitesse de perte de performance beaucoup plus faible, voire une certaine **stabilisation des performances** jusqu'à atteindre un plateau. L'origine de ces deux phases est discutée dans la partie 2.2.1.3.

Ces essais nous ont permis de vérifier que **le CO empoisonne l'anode**, ce qui entraîne une **perte de performance** de la cellule. Cette perte de performance se stabilise à un niveau fonction de la **concentration en CO**. De plus, le temps de stabilisation est également **dépendant de la concentration**. Enfin, l'impact du CO est **totalelement réversible** lors du passage en H₂ pur.

2.2.1.2 Analyse des spectres d'impédance

Les spectres d'impédance de l'essai avec 0,2 ppm de CO ne montrent pas de différence avec ceux de l'essai en H₂ pur. La Figure 14 présente l'évolution de l'impédance mesurée pendant l'essai avec 1 ppm de CO.

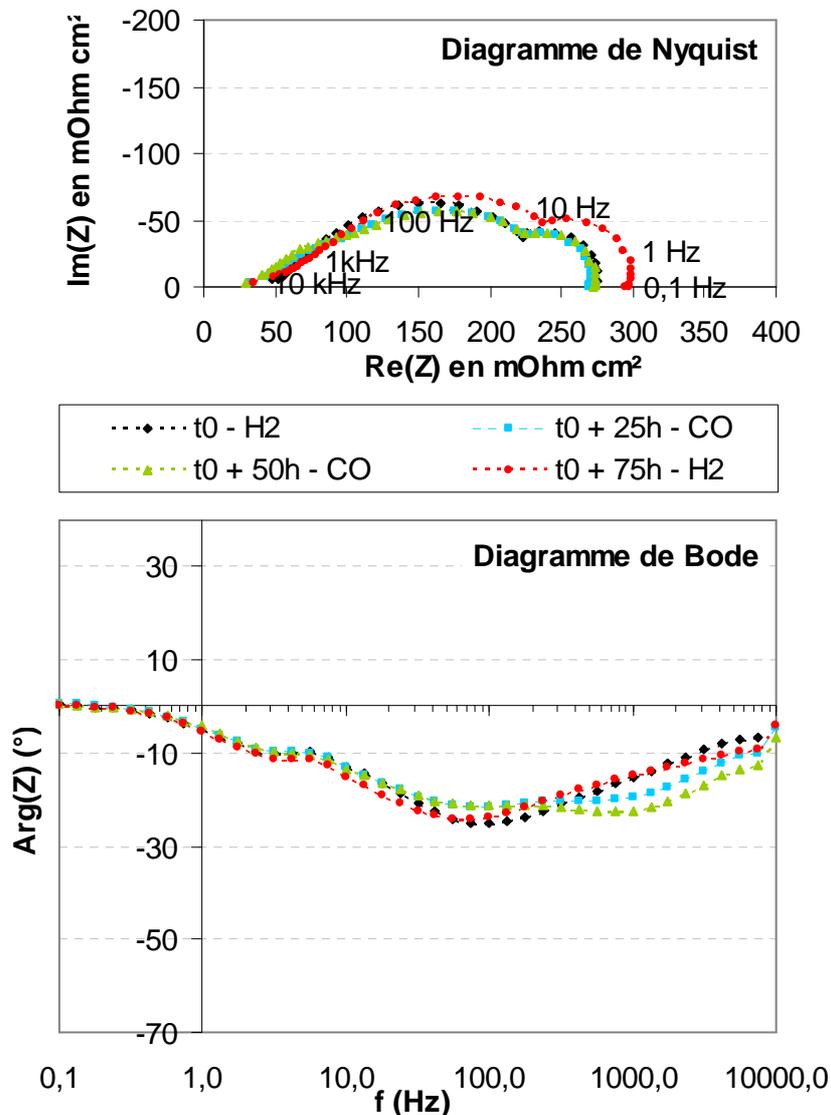


Figure 14 : Diagrammes de Nyquist et de Bode (phase) pour l'essai avec 1 ppm de CO.

Dans le diagramme de Nyquist, tous les spectres se superposent à l'exception du dernier pour lequel la résistance de polarisation est plus élevée. L'injection de 1 ppm de CO pendant 50 heures n'a pas d'impact sur la résistance ohmique. Nous pouvons noter par ailleurs l'apparition d'un épaulement à haute fréquence. Ce changement est plus visible sur le diagramme de Bode de la phase. Une troisième vague à haute fréquence apparaît et augmente lors de l'injection du CO. Le minimum de la phase est déplacé de 100 Hz en H₂ pur à 750 Hz avec 1 ppm de CO. Ces changements disparaissent lors du retour en H₂ pur.

L'impédance présentée Figure 15 (diagramme de Nyquist) pour l'essai avec 10 ppm de CO confirment la réversibilité de l'impact du CO. Les spectres du début et de la fin de l'essai sont identiques, avec une légère augmentation de la résistance de polarisation à la fin de l'essai.

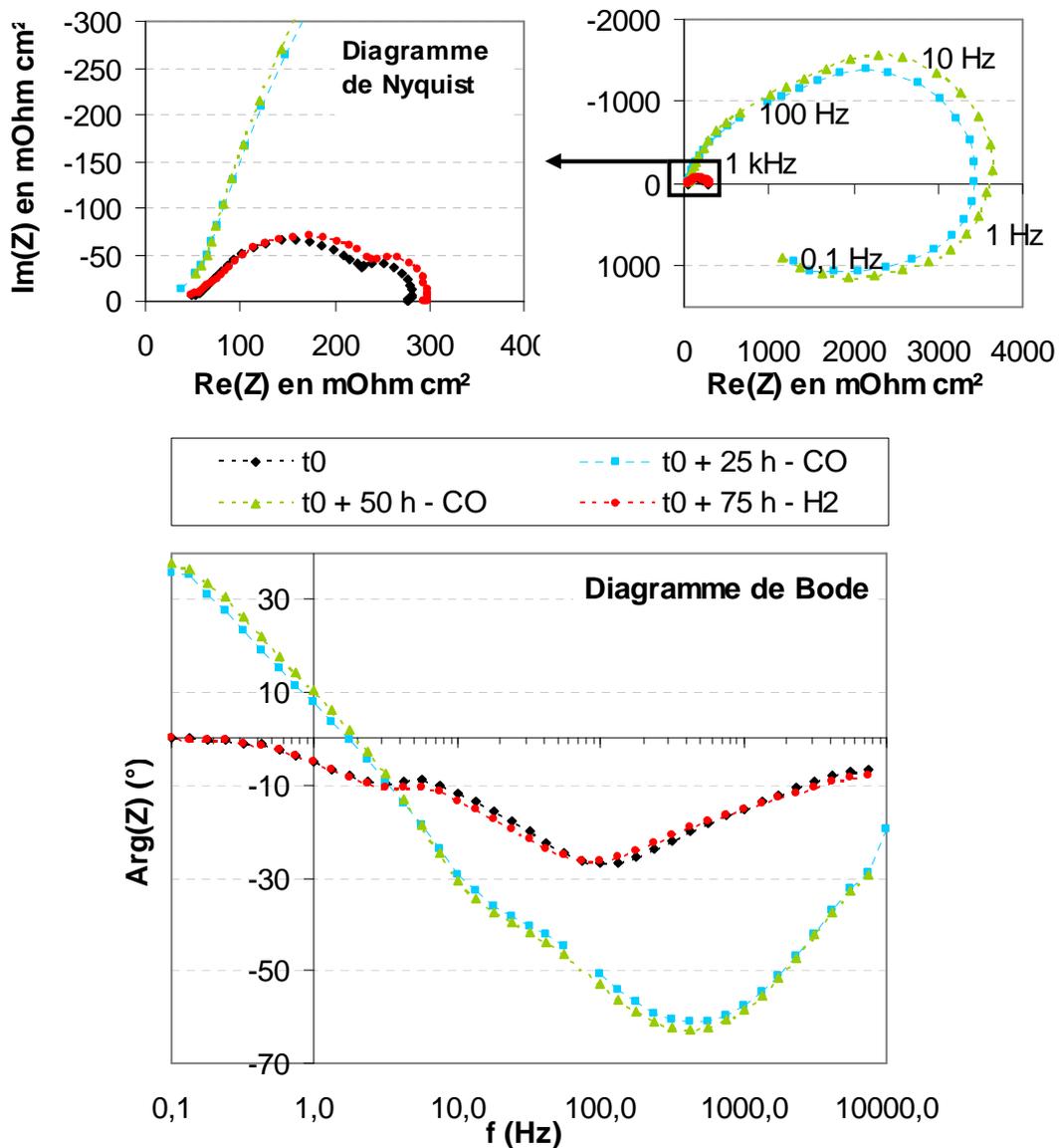


Figure 15 : Diagrammes de Nyquist et de Bode (phase) pour l'essai avec 10 ppm de CO.

Le diagramme de Nyquist montre qu'en présence de CO, la partie réelle de l'impédance à basse fréquence augmente très fortement et dépasse 3000 mOhm cm². De plus, nous observons un **comportement pseudo-inductif** similaire à celui observé par Wagner *et al.* [20]. Selon leur analyse, l'empoisonnement de l'anode génère localement une distribution inhomogène des protons et de l'eau dans l'AME. Cette **hétérogénéité** entrainerait une altération de la résistance de transfert de charge du côté cathodique. Les impédances mesurées en présence de CO à 25 et 50 heures sont superposées. A basse fréquence, le déphasage est positif, ce qui correspond à un comportement inductif. Le minimum de la phase est à 422 Hz, avec un épaulement à plus basse fréquence.

La Figure 16 montre le diagramme de Bode de la phase après 50 heures d'exposition au CO.

Diagramme de Bode - Phase

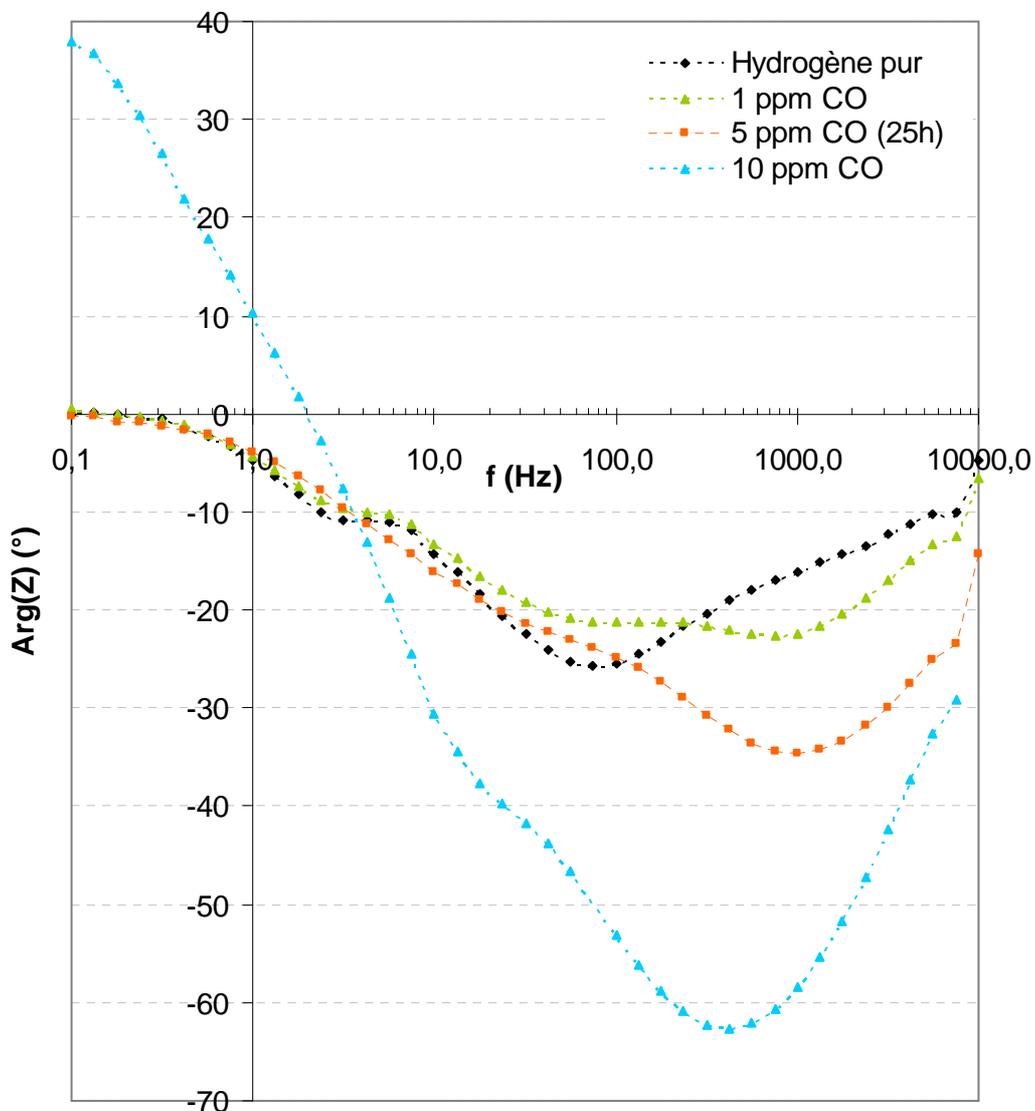


Figure 16 : Diagramme de Bode de la phase après 50 heures d'exposition au CO avec les AME du laboratoire. Données à 25 heures pour l'essai avec 5 ppm de CO.

Alors que le déphasage en H₂ pur ne présente que deux vagues, celui correspondant à l'essai avec 1 ppm de CO en présente trois. Avec 5 ppm, le déphasage ne présente plus qu'une vague clairement marquée avec un minimum de phase à 1000 Hz et un épaulement aux fréquences inférieures à 100 Hz. La phase correspondant à 10 ppm de CO est très différente. A basse fréquence ($f < 2$ Hz), le comportement est inductif. Le déphasage au minimum de phase est triplé, passant de plus de -20° à plus de -60°. De plus, un épaulement est visible autour de 10 Hz.

L'empoisonnement par CO montre donc une **augmentation de la résistance de polarisation**. De plus, le minimum de phase principal est décalé vers les fréquences supérieures à 100 Hz et le déphasage augmente avec la concentration. La résistance ohmique n'est pas modifiée. A forte concentration de CO, l'AME montre un **comportement inductif** à basse fréquence. Tous ces changements sont totalement **réversibles** par le passage en H₂ pur.

2.2.1.3 Discussions

Dans la suite, la discussion sera faite en fonction du débit de CO calculé à partir de la concentration, de la densité de courant et du rapport à la stœchiométrie par l'Équation 1. La discussion en fonction du débit plutôt que de la concentration revient au même pour nos essais car ils ont tous été faits dans les mêmes conditions. Cependant, cela permet de généraliser les conclusions. Le Tableau 8 rappelle l'équivalence concentration/débit calculée à partir de l'Équation 1.

Concentration de CO (ppm)	0,2	1	5	10
Q _{CO} (μmol h ⁻¹)	0,058	0,288	1,441	2,882

Tableau 8. Equivalence concentration/débit de CO. $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$, $St = 1,03$.

Nous avons vu que l'impact du CO se décompose en deux phases :

- La première phase de diminution des performances correspond à une augmentation progressive de l'empoisonnement des sites catalytiques due à l'adsorption du CO sur le platine. Cette diminution est plus importante lorsque le débit est plus élevé. De plus, la stabilisation est plus rapide avec un débit plus élevé. La vitesse de perte de performance augmente donc fortement avec le débit de CO, comme le montre la Figure 17.

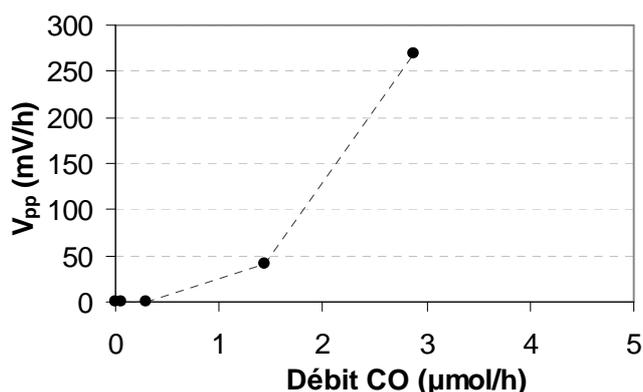


Figure 17 : Vitesse de perte de performance pendant l'établissement de l'état quasi-stationnaire en fonction du débit de CO.

Cette figure montre que **la cinétique d'adsorption du CO dépend du débit de CO.**

- La seconde phase correspond à un **état quasi-stationnaire**. Cet état quasi-stationnaire correspond à une évolution du taux de recouvrement de CO (rapport du nombre de sites de Pt-CO sur le nombre de site de Pt libre) proche de zéro. **Les cinétiques d'adsorption et d'oxydation et/ou de désorption du CO** sont donc **quasiment équivalentes**. Pour cette phase, l'état est dit quasi-stationnaire et pas strictement stationnaire car la tension de cellule diminue toujours et avec une vitesse supérieure à celle mesurée en H_2 pur. Nous pouvons donc supposer que les phénomènes générant des pertes de performance en H_2 pur sont exacerbés en présence de CO. La surtension à l'état quasi-stationnaire étant différente en fonction du débit de CO, cela signifie que **le taux de recouvrement de CO dépend du débit de CO.**

Dans tous les cas, la tension de cellule est totalement récupérée lors du passage en H_2 pur. La vitesse de récupération des performances est similaire pour toutes les concentrations. **La récupération des performances** est donc **indépendante de l'impact** et donc du débit de CO.

Dans le domaine fréquentiel, la superposition des diagrammes d'impédance en présence de CO à 25 et 50 heures coïncide avec l'observation d'un état quasi stationnaire. De plus, à forte concentration de CO, une **réponse inductive apparaît à basse fréquence**. Jiang *et al.* rapportent également l'observation d'un comportement pseudo-inductif en présence de CO [21]. Les auteurs passent en revue les différentes publications ayant traité ce sujet. De manière générale, ce comportement serait caractéristique des systèmes contenant des réactions hétérogènes consécutives et ayant des espèces intermédiaires adsorbées et sensibles au potentiel. Les auteurs attribuent ce **comportement pseudo-inductif à l'électro-oxydation du CO** et au retrait des espèces oxygénées (telles que OH_{ads}) de la surface de l'électrode. Ciureanu *et al.* concluent que le **comportement inductif** est dû à **l'oxydation du CO** couplé à l'oxydation de l'hydrogène dans les trous créés dans la couche de CO [22]. Ce comportement inductif semble donc lié à l'empoisonnement par le CO mais le détail de son interprétation n'est pas clairement expliqué dans la littérature.

La Figure 18 présente l'impact du CO et la résistance de polarisation normalisée, au bout de 50 heures, en fonction du débit de CO.

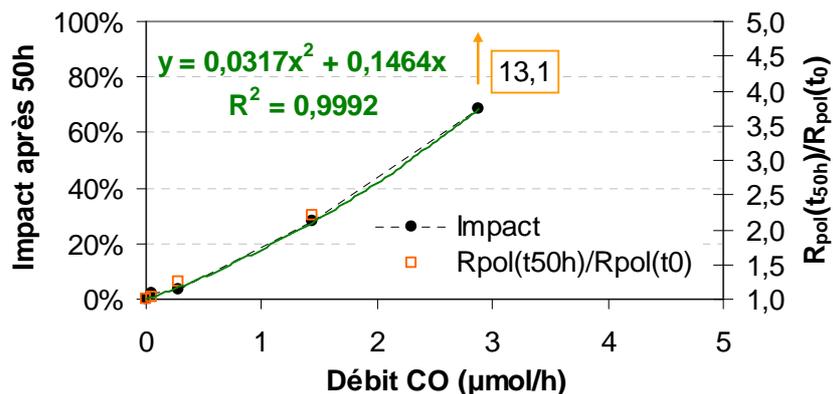


Figure 18 : Impact et résistance de polarisation après 50h en fonction du débit de CO.

Cette courbe montre une très bonne corrélation entre l'impact après 50 heures et le débit de CO suivant une **évolution polynomiale** du second degré. Pour un débit inférieur à $2,8 \mu\text{mol h}^{-1}$, il est possible de déterminer par interpolation l'impact d'une concentration après 50 heures, pour des conditions données par l'intermédiaire de l'Équation 1 (page 63). Par exemple, l'impact de 10 ppm de CO à $0,54 \text{ A cm}^{-2}$ avec le même rapport à la stœchiométrie est évalué à 59% au bout de 50 heures contre 68% à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$. Cette interpolation est en accord avec les résultats de l'étude en cycles de courant présenté dans la partie 3.2.1.1. Ce type de calcul doit cependant se limiter à des conditions proches de celles utilisées pour aboutir à cette corrélation.

Pour ce qui est du lien entre l'impact et la résistance de polarisation, l'évolution est similaire pour les débits inférieurs à $2,8 \mu\text{mol h}^{-1}$. A ce débit de CO, le spectre d'impédance est très différent de ceux correspondant aux débits inférieurs. En effet, ce spectre montre un comportement inductif à basse fréquence et la partie réelle de l'impédance est 13 fois supérieure à la résistance de polarisation initiale.

Les **principales conclusions de cette partie** sont résumées ci-dessous :

- **Le CO empoisonne les sites catalytiques** de l'anode, ce qui entraîne une perte de performance,
- **La cinétique d'adsorption** du CO dépend du débit de CO,
- **L'état quasi stationnaire** dépend du débit de CO et correspond à un taux de recouvrement différent,
- L'impact du CO est totalement **réversible lors du retour en H₂ pur**,
- **La résistance ohmique** et donc la membrane, n'est pas sensible à l'impact du CO,
- **La résistance de polarisation**, c'est-à-dire la résistance de transfert de charge et/ou de diffusion, augmente de manière réversible en présence de CO,
- Le CO impacte le **domaine fréquentiel**, entre 10 et 1000 Hz. L'interprétation de cette observation est cependant difficile à l'heure actuelle.
- **Le comportement inductif** à basse fréquence qui apparaît avec 10 ppm de CO, semble être lié à l'oxydation du CO,
- La perte de performance n'est pas proportionnelle au débit de CO (impact non-linéaire),

- Une corrélation polynomiale du second degré est possible pour la gamme de concentration étudiée, entre l'impact et le débit de CO,
- L'impact du CO et la résistance de polarisation évoluent de manière conjointe en fonction du débit de CO, **l'impact est donc lié aux changements de résistance de polarisation**, pour une gamme de concentrations inférieures à 10 ppm de CO.

2.2.2 Etude avec les AME commerciaux

L'étude du CO avec les AME commerciaux est détaillée en plusieurs parties, avec d'abord l'évolution de la tension de cellule puis l'étude des spectres d'impédance.

2.2.2.1 Evolution de la tension de cellule

Trois concentrations de CO ont été testées: 1, 5 et 10 ppm de CO. La Figure 19 et le Tableau 9 présentent les données de ces essais.

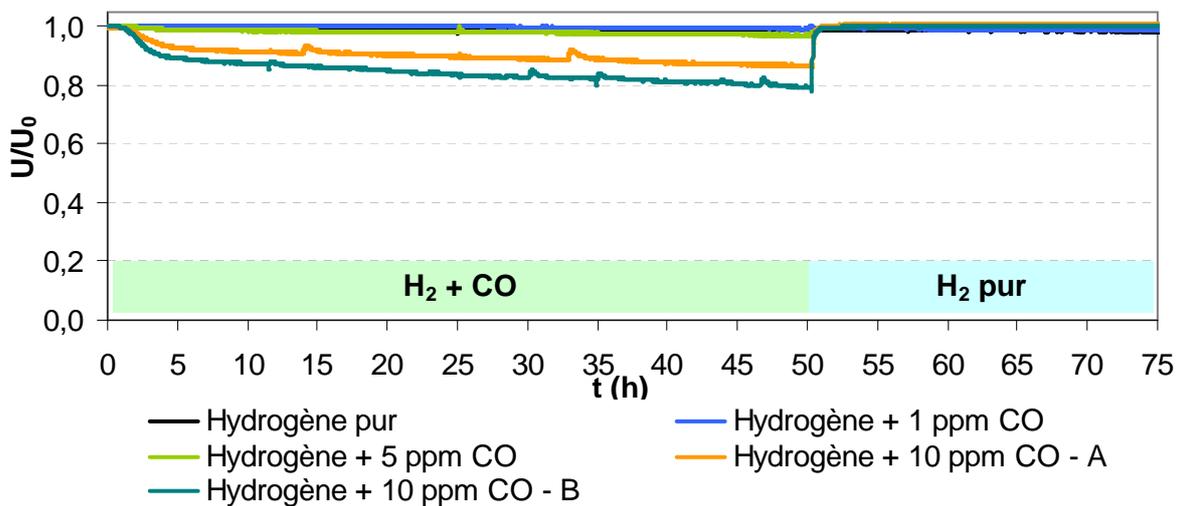


Figure 19 : Evolution de la tension normalisée avec CO dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 7).

	Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Récupération des performances (%)	Impact à 75h (%)
Hydrogène pur	-	- 1,2	-	- 1,5
H ₂ + 1 ppm de CO	-	- 0,8	-	- 1,2
H ₂ + 5 ppm de CO	- 1,1	- 2,9	+ 100	+ 0,5
H ₂ + 10 ppm de CO - A	- 6,2	- 13,1	+ 103	+ 0,8
H ₂ + 10 ppm de CO - B	- 9,8	- 20,5	+ 99,3	+ 0,1

Tableau 9 : Données de l'impact de CO dans H₂.

Avec 1 ppm de CO, aucun impact n'est observé. Avec 5 ppm de CO, l'impact est d'environ 2,9% au bout de 50 heures. Les performances sont récupérées dans les 2 heures après le retour en H₂ pur.

L'impact de 10 ppm de CO est rapide et important. L'impact est cependant significativement différent entre les deux essais. En effet, dans un cas l'impact à 50 heures s'élève à 13% et dans l'autre cas à 21%. Cette mauvaise reproductibilité des résultats de l'impact du CO est liée aux problèmes de reproductibilité déjà observés et discutés dans la partie 1.5. Les performances sont totalement récupérées lors du retour en H₂ pur. La différence de performance entre le début et la fin de l'essai montre même un léger gain de performance.

Ces résultats qualitatifs confirment les résultats obtenus pour un chargement inférieur. La réversibilité de l'impact est également confirmée. Ces résultats montrent que l'impact du CO dépend fortement du chargement en catalyseur à l'anode. L'effet du chargement est donc présenté dans la partie 2.2.3.

2.2.2.2 Analyse des spectres d'impédance

Les essais en H₂ pur et avec 1 ppm de CO montrent que le CO à cette concentration n'a pas d'impact sur l'impédance. La Figure 20 présente les spectres pour les deux essais avec 10 ppm de CO.

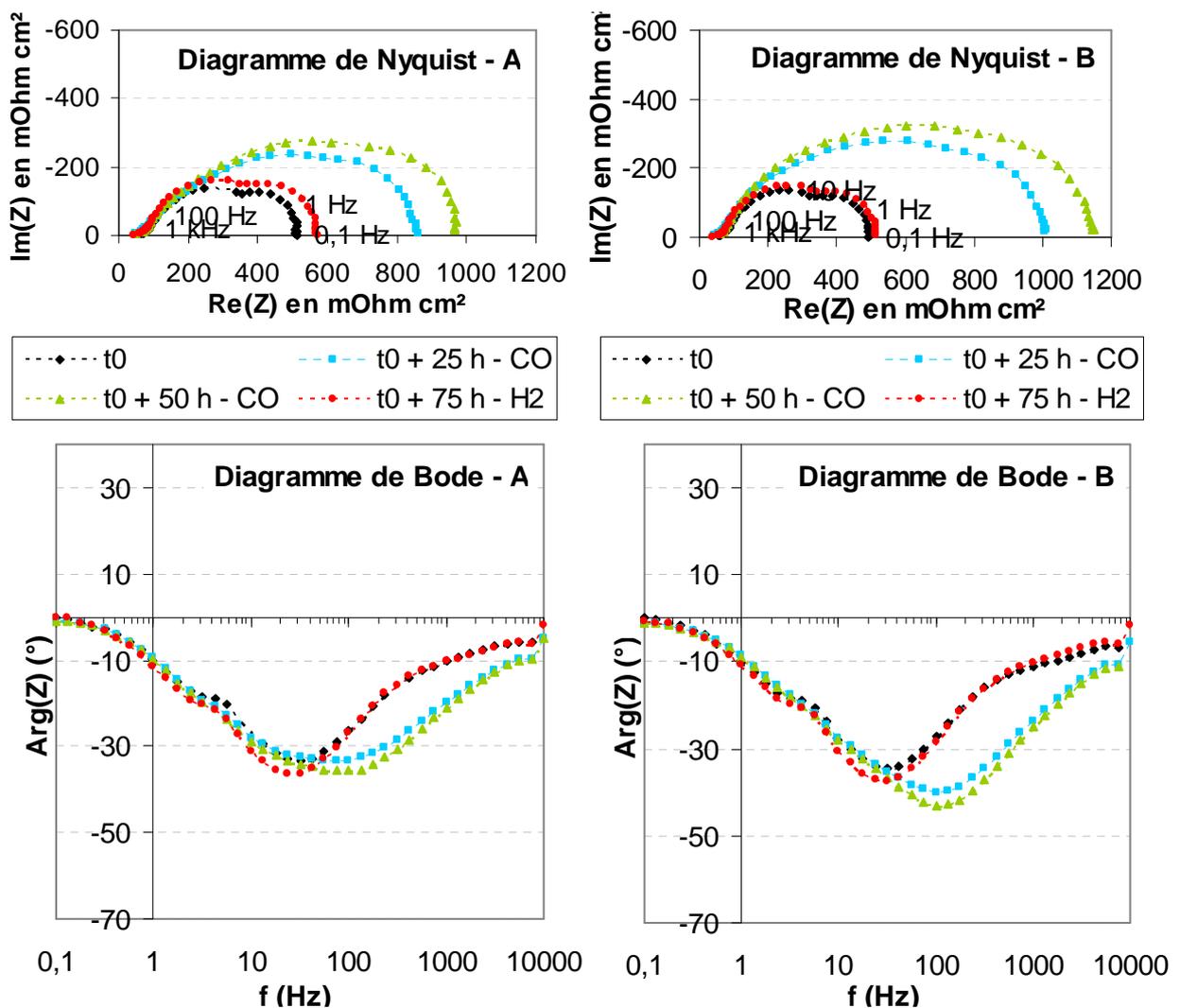


Figure 20 : Diagrammes de Nyquist et de Bode (phase) pour les essais avec 10 ppm de CO.

Avec 10 ppm de CO, les diagrammes de Nyquist ne forment plus qu'un seul arc de cercle. La résistance de polarisation double presque en présence de CO. Sur les diagrammes de Bode, le déphasage ne change que très peu mais le minimum de phase est décalé vers les fréquences plus élevées. Tous ces changements sont totalement réversibles par le passage en H₂ pur. De plus, aucun comportement pseudo-inductif n'est observé.

La Figure 21 présente le diagramme de Bode de la phase après 50 heures d'exposition au CO sur les AME commerciaux.

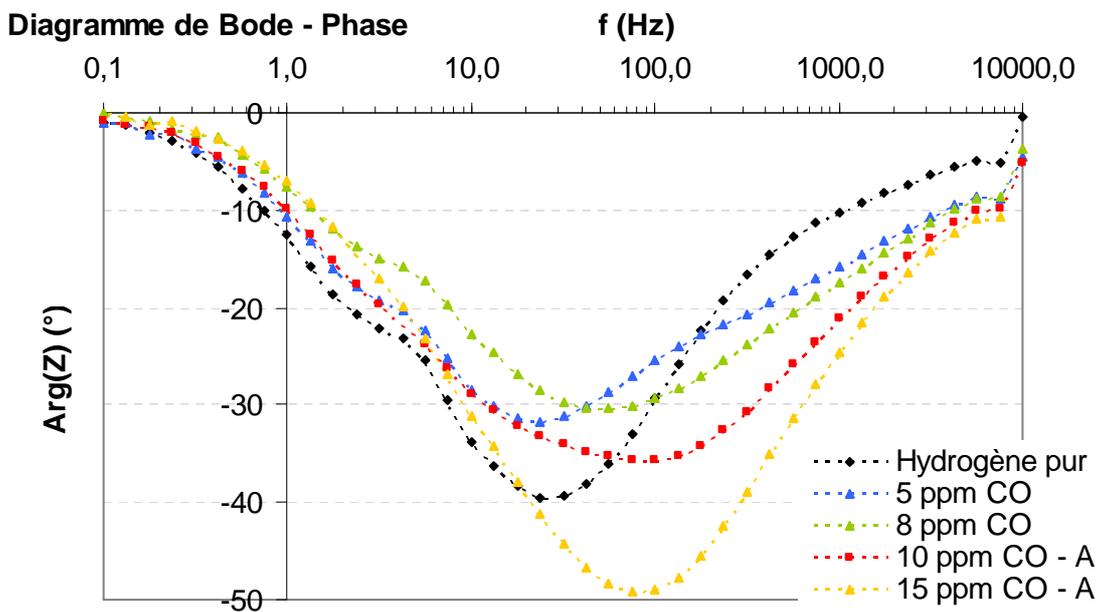


Figure 21 : Diagramme de Bode de la phase des spectres à 50 heures pour le CO avec les AME commerciaux.

Cette figure montre la diminution du minimum de l'argument (entre H₂ pur et 5 ppm) puis le décalage de ce minimum vers une fréquence plus élevée (entre 5 ppm et 8 ppm) et enfin l'augmentation du minimum de phase autour de cette fréquence (de 8 ppm à 15 ppm). Alors qu'un épaulement était visible à basse fréquence jusqu'à 10 ppm, celui-ci disparaît avec 15 ppm.

En résumé, les spectres d'impédance montrent également la **mauvaise reproductibilité** des résultats en présence de CO et en H₂ pur. **Ces données confirment également les observations** faites avec un chargement plus faible, à l'exception de l'observation du comportement pseudo-inductif à concentration de CO élevée.

2.2.2.3 Discussions

D'autres résultats expérimentaux complètent cette partie. Le Tableau 10 rappelle l'équivalence concentration/débit.

Concentration de CO (ppm)	0,2	1	5	8	10	15
Q_{CO} ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	0,058	0,288	1,441	2,306	2,882	4,323

Tableau 10. Equivalence concentration/débit de CO. $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$, $St = 1,03$.

La Figure 22 présente la vitesse de perte de performance avant d'atteindre un palier de tension, en fonction du débit de CO.

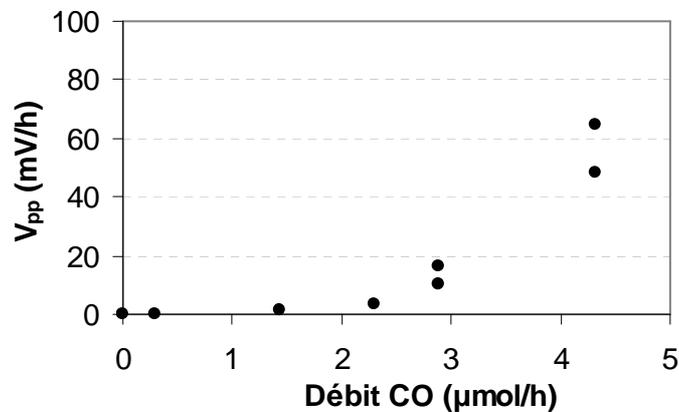


Figure 22 : Vitesse de perte de performance pendant l'établissement de l'état quasi-stationnaire en fonction du débit de CO.

Cette figure confirme donc le lien entre la cinétique d'adsorption et le débit de CO. La comparaison de cette figure avec la Figure 17 montre également que la vitesse de perte de performance est dépendante du chargement en catalyseur anodique. En effet, pour un chargement plus élevé, la vitesse de perte de performance à débit de CO égal est moindre.

La Figure 23 présente l'impact du CO au bout de 50 heures en fonction du débit de CO pour les conditions de fonctionnement et de chargements en catalyseur.

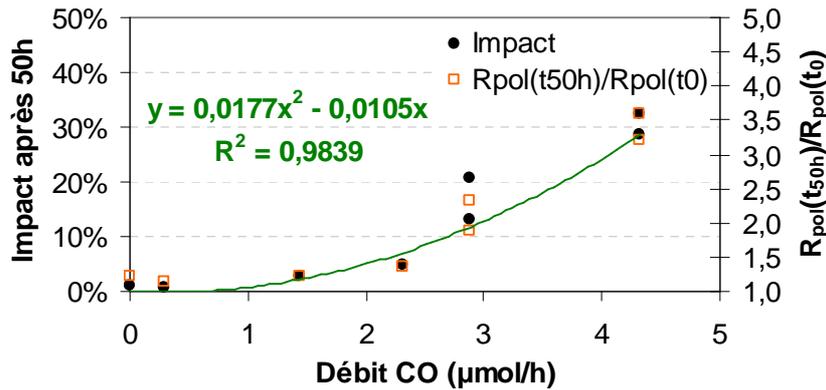


Figure 23 : Impact et résistance de polarisation après 50h en fonction du débit de CO.

A courant constant, **l'évolution de l'impact en fonction du débit n'est pas linéaire**. Il en est de même pour les résistances de polarisation. Ces deux séries de données suivent en fait la même évolution. **L'impact du CO est donc la conséquence de l'augmentation de la résistance de polarisation.**

Ces courbes suivent également une **évolution polynomiale** du second degré. Etant donné le problème de reproductibilité de ces AME, la corrélation n'est pas parfaite. Cette observation est cependant en accord avec les résultats du projet POLIMPAC [23], pour la gamme de débit de CO étudiée. Pour des débits plus élevés, l'évolution polynomiale n'est plus validée, la perte de performance se stabilise [24].

D'autres essais ont été réalisés avec 10 ppm de CO et différents rapports à la stœchiométrie en combustible (1,03 / 1,2 / 2,8 / 4), avec des AME du laboratoire ayant un chargement à l'anode identique au chargement des AME commerciaux. Ces essais montrent que l'impact en fonction du débit ne suit pas une forme polynomiale (Figure 24 - courbe B).

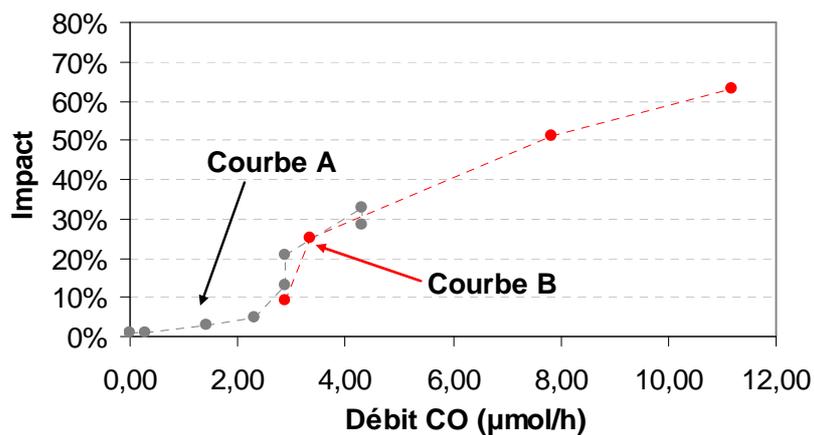


Figure 24 : Impact en fonction du débit de CO. Courbe A : données de la Figure 23. Courbe B : données obtenues pour différents rapports à la stœchiométrie.

Ces données sont superposées aux données de la Figure 23 (courbes A) mesurées avec un rapport à la stœchiométrie de 1,03 et pour différentes concentrations de CO (1 / 5 / 8 / 10 / 15 ppm). Ces deux

séries de données mesurées avec deux approches différentes (rapport à la stœchiométrie fixe et concentrations variables vs. concentration fixe et rapports à la stœchiométrie variables) mais généralisées par la conversion en débit de polluant, se complètent et se superposent.

Les **principales conclusions de cette partie** sont résumées ci-dessous :

- Confirmation des résultats obtenus avec les AME du laboratoire,
- Difficulté à extrapoler l'évolution de l'impact en fonction du débit de CO,
- Mauvaise reproductibilité de l'impact du CO due à la mauvaise reproductibilité des performances initiales des AME,
- L'impact du CO dépend également **chargement en catalyseur** à l'anode.

2.2.3 Etude de l'effet du chargement en catalyseur à l'anode

Les études dans les paragraphes précédents 2.2.1 et 2.2.2 ont mis en évidence un impact du CO pour deux chargements en catalyseur à l'anode. Bien que ces deux types d'AME aient probablement plusieurs différences, la principale reste le chargement anodique. Nous présentons donc ici l'effet du chargement anodique sur l'impact du CO.

Pour les deux types d'AME, aucun impact du CO n'est visible avec une concentration de 0,2 ppm. Pour une concentration de 1 ppm de CO, un impact est visible seulement sur les AME du laboratoire qui ont un chargement en catalyseur faible. L'impact de 5 ppm de CO sur les deux types d'AME est comparé à la Figure 25. Le Tableau 11 permet de comparer quantitativement les différences d'impact du CO.

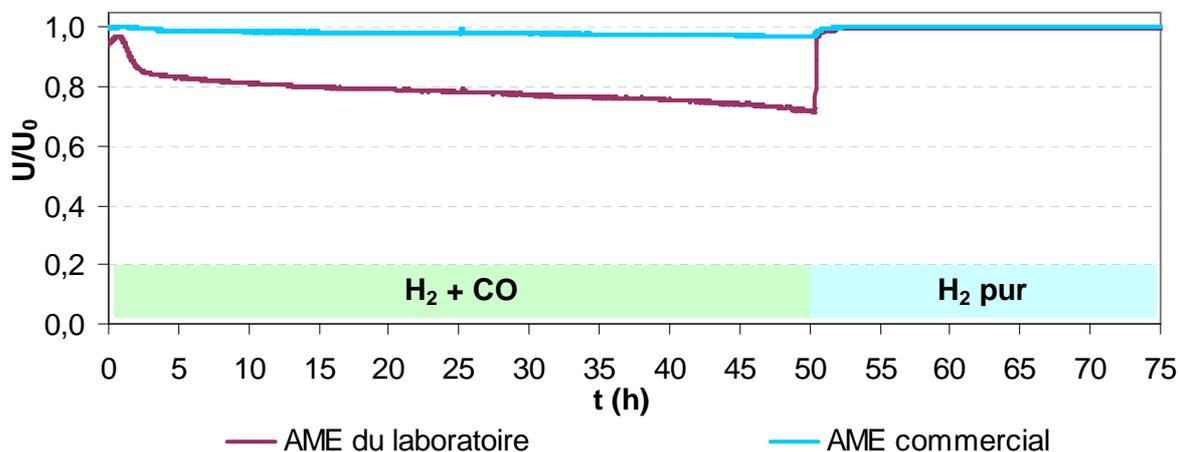


Figure 25 : Evolution de la tension normalisée avec 5 ppm de CO dans H₂ pour les deux types d'AME.

H ₂ + 5 ppm de CO	Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Récupération des performances (%)	Impact à 75h (%)
AME commercial	- 1,1	- 2,9	+ 100	+ 0,5
AME du laboratoire	- 15,2	- 27,9	+ 97,9	- 0,6

Tableau 11 : Données de l'impact de 5 ppm de CO.

Pour ces deux essais, l'impact du CO entraîne une diminution des performances qui se stabilisent dans les 5 premières heures. Le retour en H₂ pur permet de récupérer totalement les performances. Pour un chargement six fois plus faible, l'impact à 50 heures de 5 ppm de CO est multiplié par dix. L'impact de 10 ppm de CO sur les deux types d'AME est comparé sur la Figure 26. Le Tableau 12 rappelle les données de l'impact du CO pour les deux chargements.

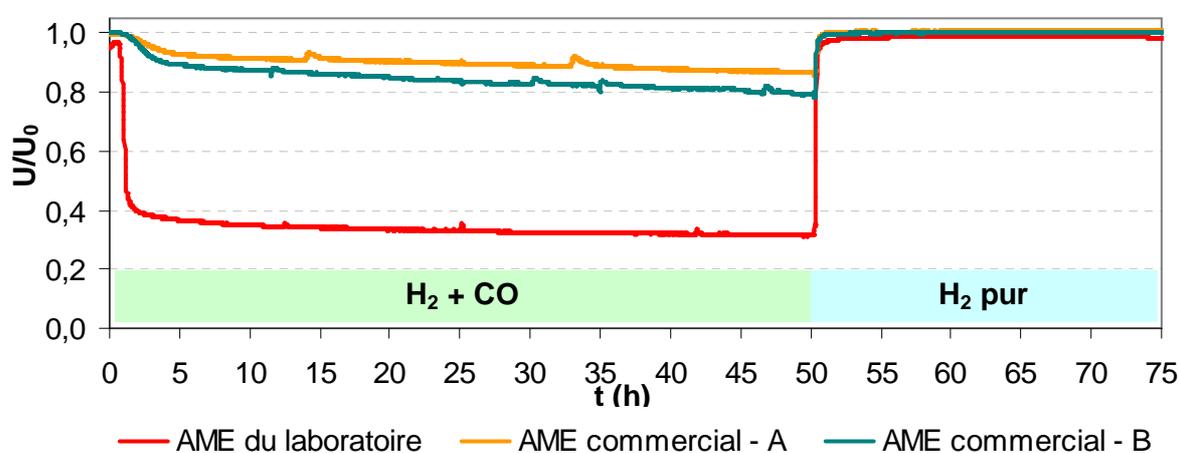


Figure 26 : Evolution de la tension normalisée avec 10 ppm de CO dans H₂ pour les deux types d'AME.

H ₂ + 10 ppm de CO	Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Récupération des performances (%)	Impact à 75h (%)
AME commercial - A	- 6,2	- 13,1	+ 103	+ 0,8
AME commercial - B	- 9,8	- 20,5	+ 99,3	+ 0,1
AME du laboratoire	- 58,6	- 68,5	+ 96,2	- 1,5

Tableau 12 : Données de l'impact de 10 ppm de CO.

Pour ces essais, l'impact du CO entraîne une diminution des performances qui atteint également un état quasi stationnaire dans les 5 premières heures. Les performances sont totalement récupérées lors du retour en H₂ pur. Pour un chargement six fois plus faible, l'impact de 10 ppm de CO est multiplié par environ trois.

L'impact du CO est plus important avec un chargement catalytique plus faible. L'effet du chargement est plus significatif pour les faibles concentrations en CO.

2.2.4 Etude par courbes de polarisation

Les paragraphes précédents ont montré que l'impact du CO peut atteindre un état quasi stationnaire. La stabilisation de la tension permet donc d'étudier l'impact du CO sur les courbes de polarisation.

2.2.4.1 Méthodes de mesure du potentiel anodique

Pour comprendre plus finement l'impact du CO sur la pile, nous avons choisi d'étudier les comportements anodiques et cathodiques séparément. Plusieurs publications rapportent des courbes de polarisation de l'anode en présence de CO mesurées par différence entre la tension de cellule en présence de CO et la tension de cellule en H₂ pur [25,26,27]. Cette méthode suppose que la cathode ne subit aucun changement suite à l'empoisonnement de l'anode. Dans d'autres publications, l'impact du CO est mesuré grâce à une cellule alimentée avec un mélange H₂ + CO à l'anode et H₂ pur à la cathode [28]. Cette méthode ne rapporte pas rigoureusement le comportement du potentiel anodique dans les conditions réelles de fonctionnement, car la cathode n'est pas alimentée en oxygène. En fonctionnement normal, l'oxygène de la cathode peut traverser la membrane par perméation et atténuer l'impact du CO à l'anode *via* le mécanisme appelé « internal air bleeding » [29]. L'impact du CO mesuré avec une cellule alimentée en H₂ des deux côtés est donc surestimé.

Pour cette étude, nous avons développé et utilisé le dispositif expérimental présenté dans la partie 1.4. Ce montage nous permet de mesurer le comportement des électrodes à la suite de l'exposition de l'anode à 10 ppm de CO. Notre méthode permet donc de mesurer les potentiels des deux électrodes sans *a priori* sur le comportement de celles-ci et dans les conditions réelles de fonctionnement. Pour ces essais, des AME du laboratoire avec un chargement proche de 300 µg cm⁻² à l'anode ont été utilisés car les AME du commerce possèdent un renfort.

2.2.4.2 Courbes de polarisation mesurées

La Figure 27 montre les courbes de polarisation obtenues avec 10 ppm de CO pour différents chargements en catalyseurs à l'anode et différents rapports à la stœchiométrie d'H₂.

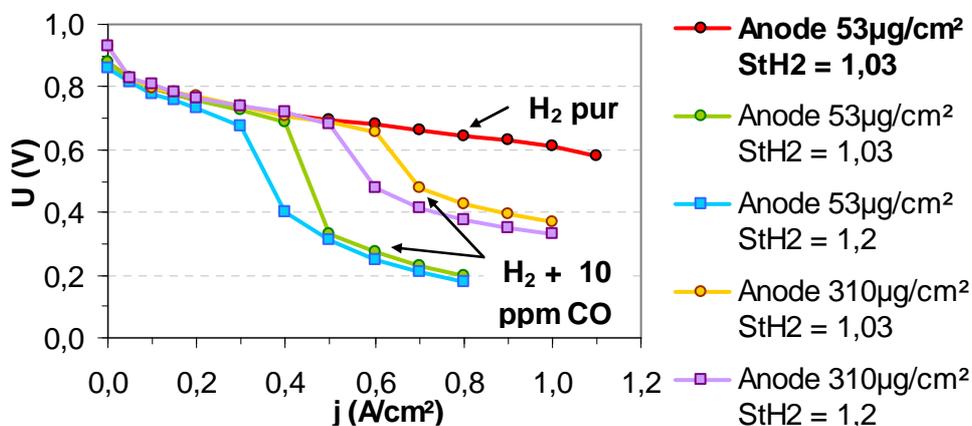


Figure 27 : Courbes de polarisation avec 10 ppm de CO dans H₂.

La forme en Z rapportée par Li *et al.* pour les courbes de polarisation en présence de CO est également observée dans notre cas [30]. Nous pouvons également constater que l'impact devient plus important quand le chargement en catalyseur diminue ou que le rapport à la stœchiométrie augmente.

La Figure 28 présente les courbes de polarisation pour les deux électrodes.

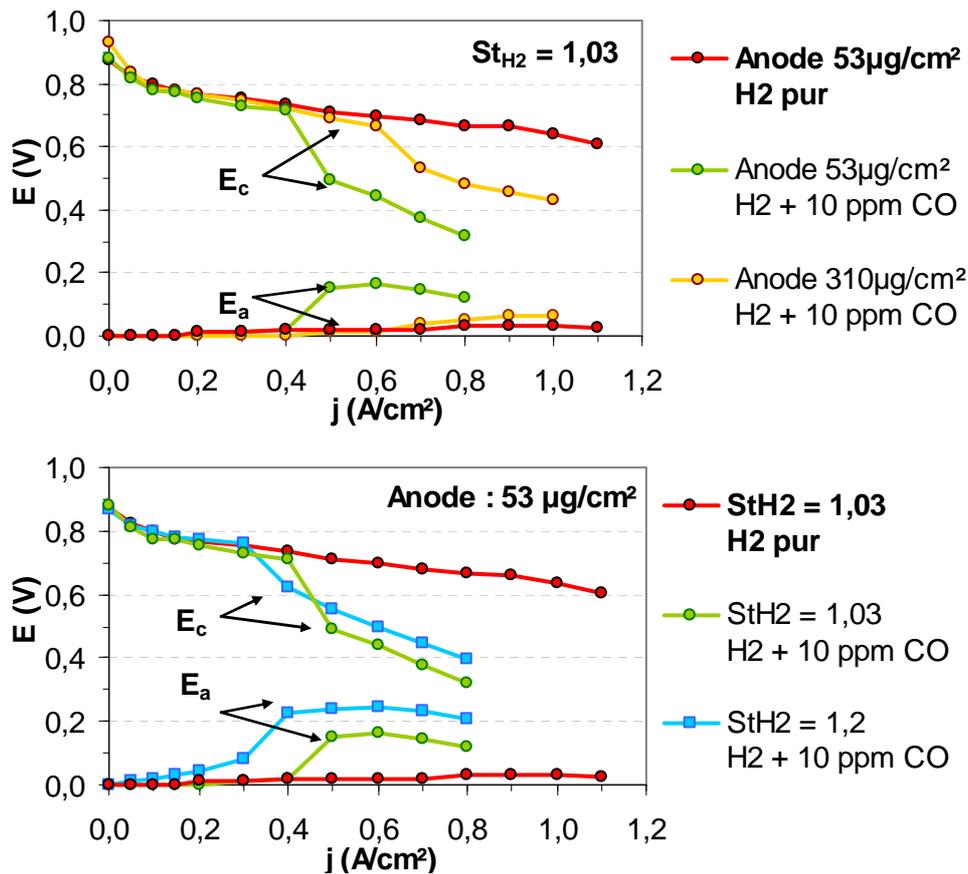


Figure 28 : Courbes de polarisation de l'anode (potentiel E_a) et de la cathode (potentiel E_c) avec 10 ppm de CO dans H_2 .

Cette figure montre un **impact fort sur les deux électrodes**. Les potentiels anodiques et cathodiques sont fortement impactés lorsque le chargement en catalyseur anodique est le plus faible. De même, le potentiel anodique est fortement impacté par l'augmentation du rapport à la stœchiométrie de combustible. A l'inverse, le potentiel cathodique est plus élevé avec un rapport à la stœchiométrie d' H_2 plus élevée.

2.2.4.3 Discussion et analyse des mécanismes

L'observation d'un impact de l'injection de CO à l'anode, sur le potentiel cathodique, a déjà été rapportée dans la littérature. En effet, Qi *et al.* ont déjà étudié l'impact du CO avec une électrode de référence interne [31,32]. Cependant, dans leur montage, l'électrode de référence peut être polluée

par le CO car elle est alimentée par le même H_2 que celui de l'anode. Les auteurs ont observé une augmentation de la surtension anodique mais également de la surtension cathodique. Sur la base de voltampérométrie cyclique réalisée avec 50 ppm de CO et 30% de CO_2 , ils supposent que les sites catalytiques de la cathode sont empoisonnés par le CO qui traverse la membrane. Néanmoins, Zamel *et al.* ont fait l'analogie avec la méthode de l'**air bleeding** pour affirmer que le CO ne peut pas empoisonner les sites catalytiques de la cathode [33]. En effet, la concentration d'oxygène dans l'air est bien supérieure au 4,5% d' O_2 nécessaire pour atténuer l'impact de 100 ppm de CO [34]. De plus, dans les conditions de fonctionnement, le potentiel cathodique est suffisamment haut pour oxyder le CO. En effet, dans la méthode du CO stripping, l'oxydation du CO se produit dans la gamme de potentiel de 600 mV à 900 mV [35]. Dans ces conditions, l'oxydation de traces de CO qui auraient traversées la membrane de l'anode vers la cathode serait très rapide.

Dans le but de valider ces arguments, nous avons effectué de la voltampérométrie cyclique (balayage entre 0,06 V et 1,2 V à 35 mV s^{-1}) sur la cathode avant et après l'empoisonnement de l'anode par 10 ppm de CO, avec un balayage d'azote à la cathode dont le potentiel a été fixé à 400 mV pendant 18 heures (Figure 29). Ce test a été réalisé dans les mêmes conditions de température, humidités relatives, pressions et débits de gaz que les essais présentés précédemment. La tension de cellule a été maintenue dans la double couche capacitive, à 400 mV pour éviter les réactions faradiques.

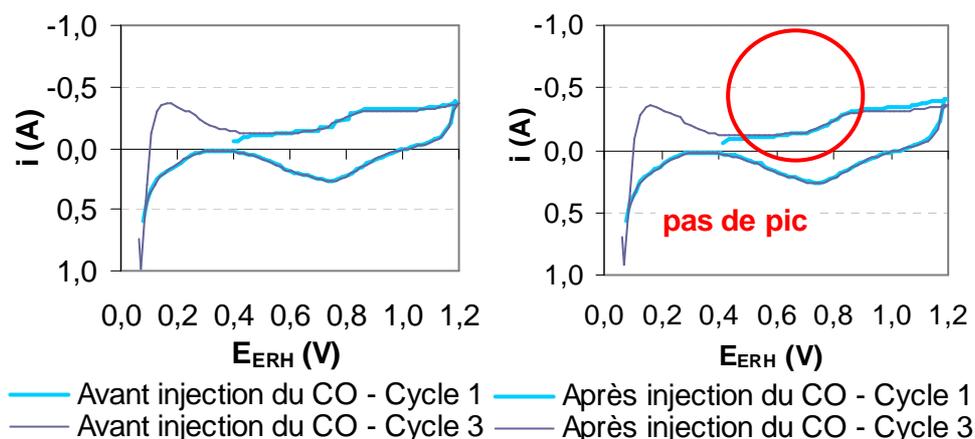


Figure 29 : Voltamogrammes de la cathode avant et après l'injection à l'anode de 10 ppm de CO dans H_2 . Cathode alimentée en N_2 pendant 18 heures à 400 mV.

A l'inverse de ce qui a été observé par Qi *et al.* en voltampérométrie cyclique, nous n'avons pas observé de trace de CO adsorbé à la cathode. Le Tableau 13 compare les conditions d'essai de ces deux expériences.

	Chargements en catalyseur	Composition du combustible	Durée de l'empoisonnement de l'anode	Courant ou tension pendant l'empoisonnement
Qi <i>et al.</i> [31]	anode 300 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ cathode 500 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$	70% H_2 / 30% CO_2 / 50 ppm CO	30 min	OCV
Nos essais	anode 300 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ cathode 510 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$	99,999% H_2 / 10 ppm CO	18 h	400 mV

Tableau 13 : Comparaison des conditions d'essais entre Qi *et al.* [31] et nos essais.

Même si nous nous sommes placés à une concentration en CO plus faible, le temps d'exposition est suffisamment long pour que les essais soient comparables. De plus, pour notre essai, la tension de cellule est fixée alors que dans le travail de Qi *et al.*, l'OCV laisse la tension de cellule flottante.

En outre, selon notre analyse, la quantité de CO qui pourrait traverser la membrane de l'anode vers la cathode est trop faible pour que celle-ci entraîne un impact de cette envergure.

Toute molécule de CO qui pourrait atteindre les sites catalytiques cathodiques serait rapidement oxydée soit par catalyse hétérogène avec l' O_2 soit par électro-catalyse à cause du potentiel cathodique élevé. Dans le cas où le CO empoisonnerait des sites catalytiques inaccessibles à l'oxygène, aucun impact ne serait alors visible car ces sites ne participent pas à la réduction de l'oxygène.

Nous supposons que cette série d'observations d'un impact du CO induit sur les performances de la cathode, n'est donc pas un empoisonnement de la cathode mais plutôt reliée à un **fonctionnement hétérogène** de l'AME comme illustré par la Figure 30. L'hétérogénéité de la distribution du CO à l'anode a été observée par plusieurs chercheurs [36,37,38,39].

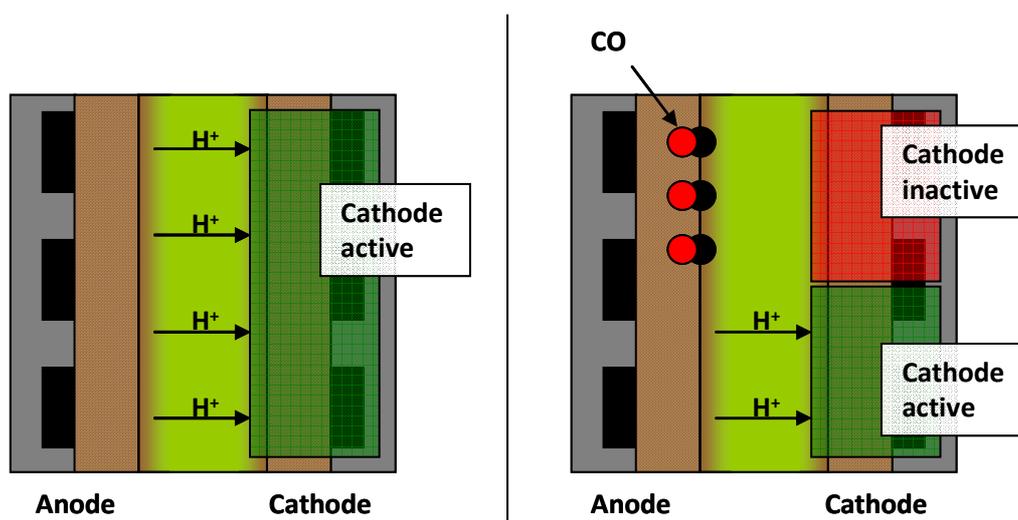


Figure 30 : Gauche: Fonctionnement en H_2 pur. Droite: Fonctionnement avec des impuretés dans l' H_2 .

La quantité de protons et d'électrons produits à l'anode et consommés à la cathode doit être la même (conservation de la charge). La surface de l'anode étant diminuée à cause de l'empoisonnement par

le CO, les sites cathodiques qui sont actifs sont limités à ceux en face des sites libres de l'anode. Cette diminution de la surface active cathodique se traduit donc par une augmentation de la surtension cathodique.

La partie suivante présente les résultats de l'impact de H₂S à courant constant.

2.3 Impact du sulfure d'hydrogène

Les essais ont été réalisés avec des concentrations de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppb. Pour rappel, la concentration limite pour H₂S dans le projet de normalisation est de 4 ppb [19]. Tous les essais ont été réalisés avec des AME du laboratoire. La plupart ont été réalisés avec les AME standard du laboratoire avec des anodes ayant un chargement de 50 µg cm⁻². Quelques essais complémentaires ont été réalisés avec d'autres AME du laboratoire ayant un chargement très faible (17 µg cm⁻²) ou identique aux AME commerciaux (300 µg cm⁻²) à l'anode.

2.3.1 Etude avec les AME du laboratoire

L'étude de l'impact de H₂S sur les AME du laboratoire a été réalisée avec des concentrations de 15, 45, 100, 150, 250 et 350 ppb. Les essais de l'ordre de la dizaine de ppb ont été réalisés pour tester la tolérance des AME à l'impact de H₂S avec une concentration proche du projet de norme. Les essais avec des concentrations plus importantes permettent de déterminer l'impact de H₂S et d'étudier le mécanisme d'empoisonnement.

2.3.1.1 Evolution de la tension de cellule

La Figure 31 et le Tableau 14 montrent les résultats des essais avec 15, 45, 100, 150, 250 et 350 ppb de H₂S.

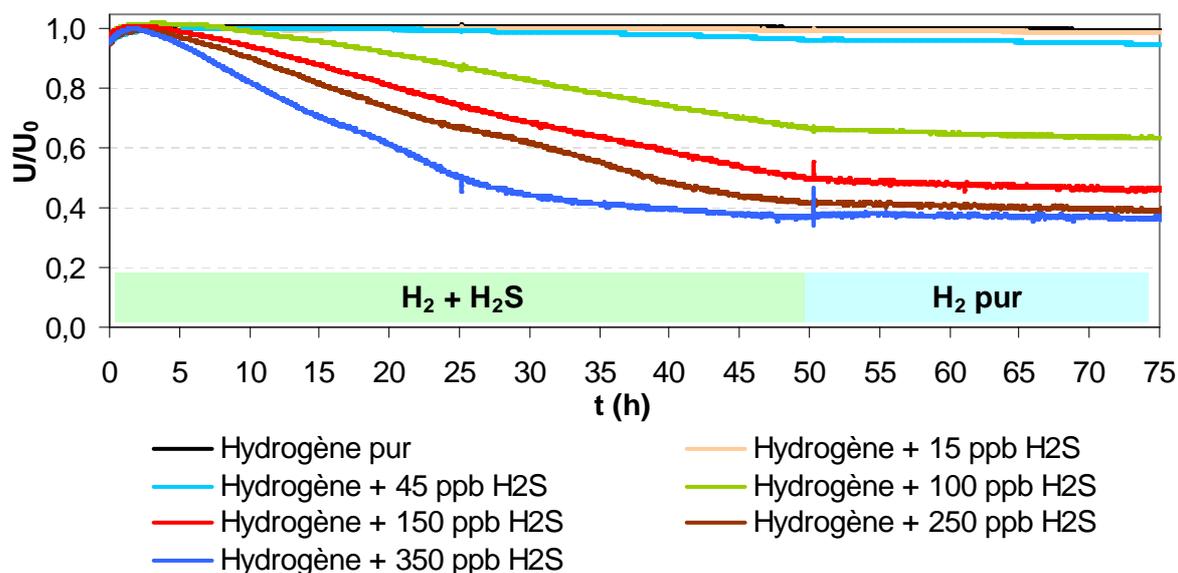


Figure 31 : Evolution de la tension normalisée avec H₂S dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 8).

	Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Impact à 75h (%)
Hydrogène pur	-	+ 0,4	- 0,6
H ₂ + 15 ppb de H ₂ S	-	- 0,1	- 1,2
H ₂ + 45 ppb de H ₂ S	-	- 3,5	- 5,1
H ₂ + 100 ppb de H ₂ S	-	- 33,1	- 36,4
H ₂ + 150 ppb de H ₂ S	-	- 50,1	- 53,4
H ₂ + 250 ppb de H ₂ S	-	- 58,5	- 60,7
H ₂ + 350 ppb de H ₂ S	- 58,4	- 62,7	- 62,7

Tableau 14 : Données de l'impact de H₂S dans H₂.

Les résultats de l'essai avec 15 ppb de H₂S sont similaires à ceux de l'essai en H₂ pur. L'essai avec 45 ppb de H₂S présente une perte de performance de 3,5% après 50 heures d'essais. La perte de performance pour les essais avec les concentrations de 100 à 350 ppb de H₂S s'échelonne de 33 à 63% après 50 heures. **Plus la concentration est élevée, plus l'impact est rapide et important.** Pour cette gamme de concentrations, l'impact de H₂S sur les performances est visible dès la première dizaine d'heures de l'essai. La pente de perte de performance pour l'essai avec 350 ppb de H₂S s'adoucit après environ 25 heures. La tension semble atteindre un **état quasi stationnaire**. Les essais avec 250 ppb et 350 ppb de H₂S convergent vers une valeur de tension de cellule, comprise entre 250 et 300 mV. Il est possible que l'ensemble des essais avec les autres concentrations atteignent un état quasi-stationnaire pour des durées d'empoisonnement plus longues.

Dans tous les cas, le retour en H₂ pur ne permet pas d'amélioration des performances même partiellement. Pour l'essai avec 350 ppb de H₂S, le retour en H₂ pur stabilise la perte de performance à 63%. Pour tous les autres essais avec H₂S, les performances continuent de diminuer après le retour en H₂ pur. **L'impact de H₂S est donc irréversible.**

Ces résultats montrent que **H₂S empoisonne également l'anode** ce qui entraîne un impact lent mais **totalemtent irréversible à courant constant**. L'impact de H₂S devient plus rapide et plus élevé avec une concentration de H₂S plus importante. A forte concentration, la perte de performance semble se stabiliser.

2.3.1.2 Analyse des spectres d'impédance

Les spectres d'impédance de l'essai avec 15 ppb de H₂S ne montrent pas de différence avec ceux de l'essai en H₂ pur. La Figure 32 présente l'évolution de l'impédance mesurée pendant l'essai avec 45 ppb de H₂S.

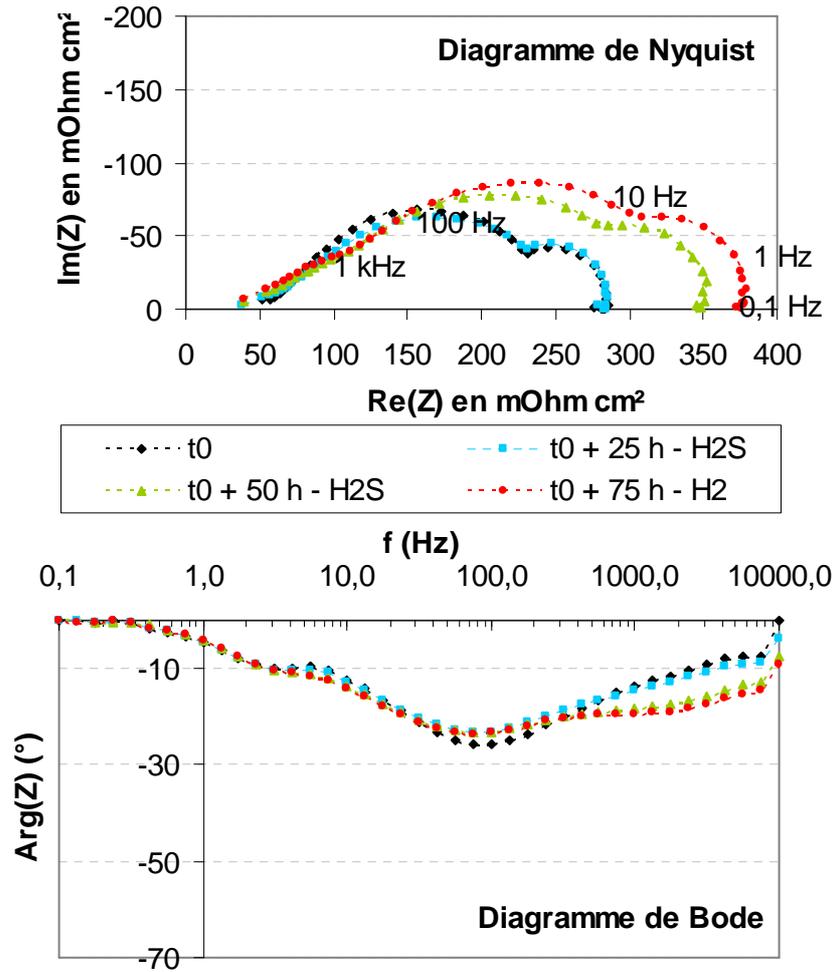


Figure 32 : Diagrammes de Nyquist et de Bode (phase) pour l'essai avec 5 ppm de CO.

Le spectre d'impédance après 25 heures est identique à l'état initial. Au cours de l'essai, la résistance de polarisation augmente. Sur le diagramme de Bode, le déphasage aux fréquences supérieures à 400 Hz augmente. Ces changements sont totalement irréversibles en H₂ pur.

L'évolution de l'impédance pour l'essai avec 100 ppb de H₂S est présentée à la Figure 33.

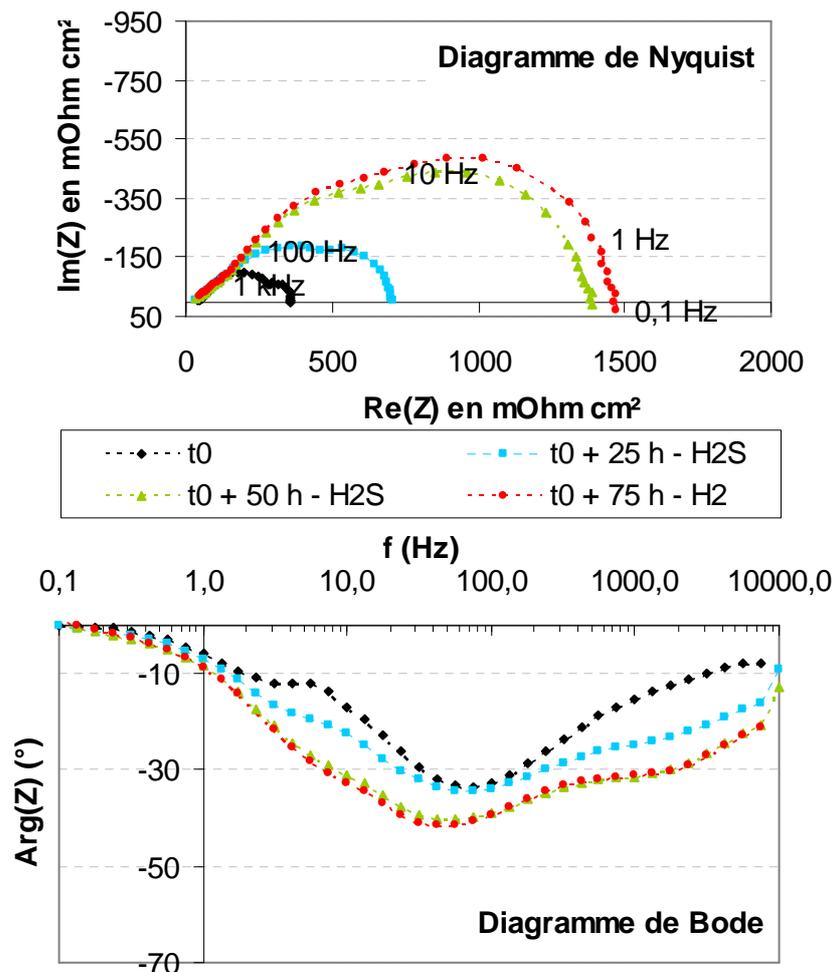


Figure 33 : Spectres d'impédance électrochimique avec 100 ppb de H₂S.

L'exposition à 100 ppb de H₂S entraîne une augmentation progressive de la résistance de polarisation jusqu'à environ 1500 mOhm cm². Après 25 heures, deux arcs de cercle sont encore visibles sur le diagramme de Nyquist. A partir de 50 heures, le spectre ne forme qu'un seul arc de cercle qui n'évolue presque pas lors du retour en H₂ pur. Sur le diagramme de Bode, le déphasage augmente progressivement au cours de l'essai. Le minimum de phase se déplace légèrement vers les fréquences inférieures et un épaulement est visible de chaque côté. La même évolution de la résistance de polarisation ainsi que du déphasage est observée pour les concentrations de 150 et 250 ppb de H₂S.

La Figure 34 présente les spectres d'impédance pour l'essai avec 350 ppb de H₂S.

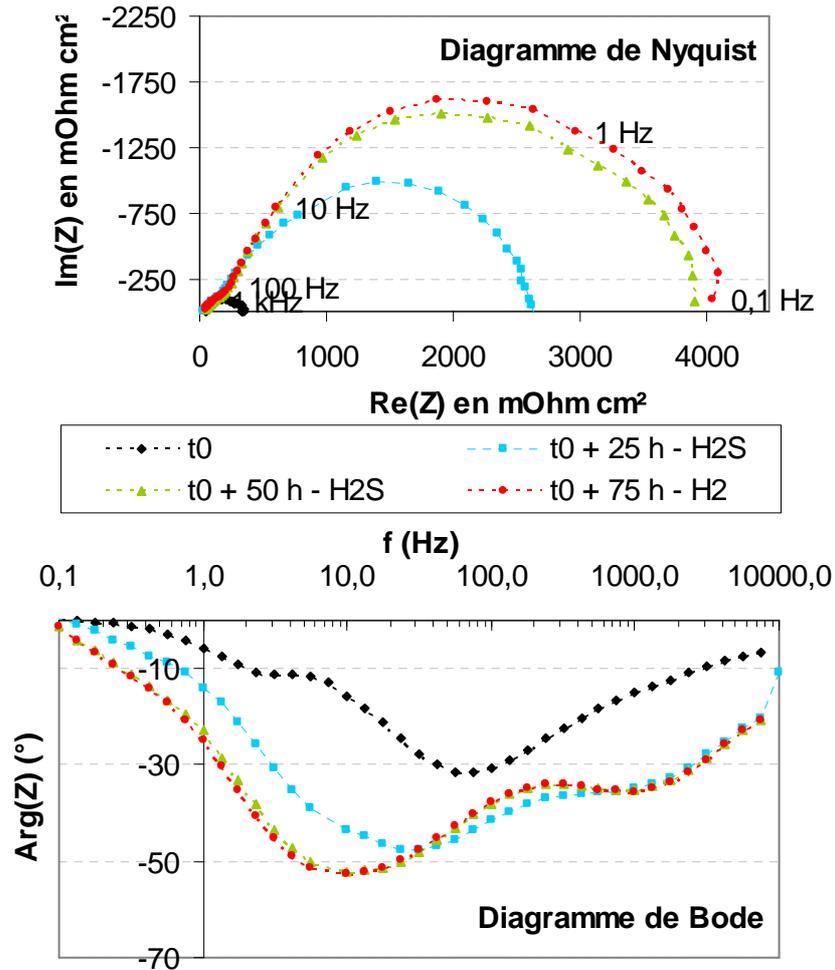


Figure 34 : Spectres d'impédance électrochimique avec 350 ppb de H₂S.

L'évolution de l'impédance est encore identique. Sur le diagramme de Nyquist, la résistance de polarisation augmente dès 25 heures pour atteindre près de 4000 mOhm cm² après 50 heures. Le diagramme de Bode de la phase montre que le minimum de phase est déplacé d'environ 100 Hz à 10 Hz entre l'état initial et 50 heures. Un autre minimum de phase est visible à 1 kHz.

La Figure 35 montre le diagramme de Bode de la phase après 50 heures d'exposition au H₂S sur les AME du laboratoire.

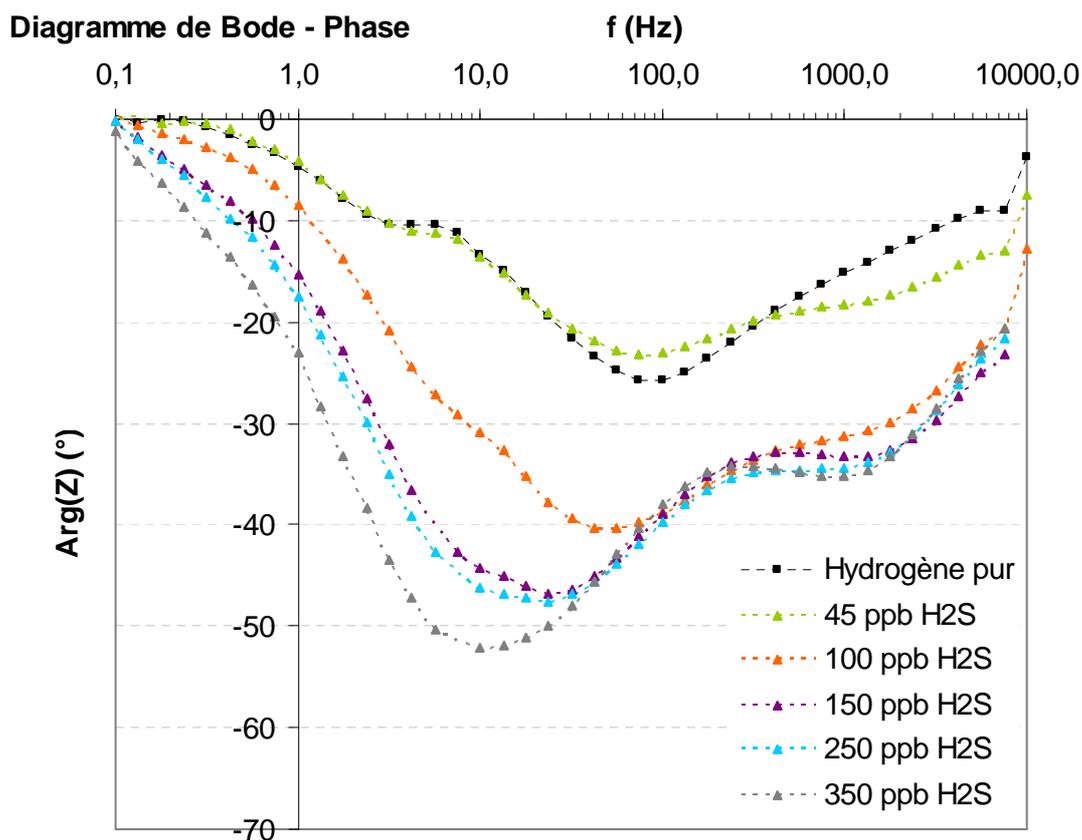


Figure 35 : Diagramme de Bode de la phase des spectres à 50 heures pour le H₂S avec les AME du laboratoire.

Cette figure montre une augmentation du déphasage autour de 1000 Hz avec 45 ppb de H₂S alors que le reste du domaine fréquentiel ne change pas. Lorsque la concentration augmente, le minimum de phase se décale vers les basses fréquences. Celui-ci était autour de 100 Hz en H₂ pur, il est à 10 Hz avec 350 ppb de H₂S.

L'empoisonnement par H₂S montre donc une **augmentation importante de la résistance de polarisation**. De plus, deux minimums de phase apparaissent progressivement, autour de 10 Hz et de 1000 Hz. Tous ces changements sont totalement irréversibles malgré le passage en H₂ pur.

2.3.1.3 Discussions

Le Tableau 15 rappelle l'équivalence concentration/débit pour H₂S.

Concentration de H ₂ S (ppb)	15	45	100	150	250	350
Q _{H₂S} (μmol h ⁻¹)	0,004	0,013	0,029	0,043	0,072	0,101

Tableau 15. Equivalence concentration/débit de H₂S. j = 0,6 A cm⁻², St = 1,03.

Nous avons observé que l'impact de H_2S entraîne une perte de performance lente. La Figure 36 présente la vitesse de perte de performance calculée sur les 25 premières heures, en fonction du débit de H_2S .

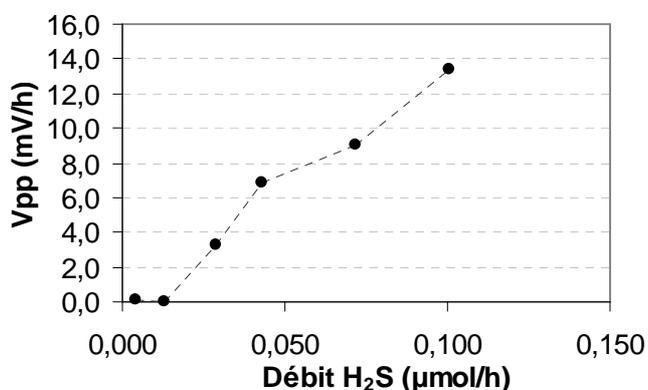


Figure 36 : Vitesse de perte de performance calculée sur les 25 premières heures en fonction du débit de H_2S .

Cette vitesse évolue linéairement avec le débit de H_2S . Il est également intéressant de noter que cette vitesse de perte de performance est constante sur la durée étudiée (pente de perte de performance constante).

Avec 350 ppb de H_2S , nous avons observé une stabilisation de la tension de cellule. La question de l'existence d'un état quasi stationnaire avec H_2S n'est pas arrivée à un consensus dans la littérature. En effet, Sethuraman *et al.* estiment que l'empoisonnement par H_2S conduit à un recouvrement total de soufre sur le platine, ce qui entraîne un arrêt du fonctionnement de la pile. Selon les auteurs, **la stabilisation du courant ou de la tension n'est donc pas possible** [40]. Ils montrent expérimentalement que l'impact de 2 ppm de H_2S en mode potentiostatique conduit à un courant nul en moins de 20 heures. Shi *et al.* ont modélisé l'empoisonnement d'une anode par H_2S en ne prenant en compte que les réactions d'adsorption et de désorption de H_2S [41]. Dans leur modèle, le soufre adsorbé sur le platine ne peut être enlevé que par désorption en H_2S . Leurs simulations montrent donc qu'**un état stationnaire peut être atteint, celui-ci étant dû à l'égalité des cinétiques d'adsorption et de désorption de H_2S** . Shah *et al.* prennent en compte les réactions d'oxydation du soufre en trioxyde de soufre (SO_3) ou en ion sulfate (SO_4^{2-}) [42]. Leurs simulations montrent également que la tension de cellule se stabilise. L'évolution de leurs vitesses de réactions montre que **cet état stationnaire est dû à une égalité des cinétiques d'adsorption de H_2S et d'oxydation du soufre adsorbé**, libérant ainsi le platine. Ces trois publications s'opposent donc sur cette question. Nos essais à courant constant seront complétés par l'étude en cycles de courant.

La Figure 37 présente l'impact au bout de 50 heures en fonction du débit de H_2S .

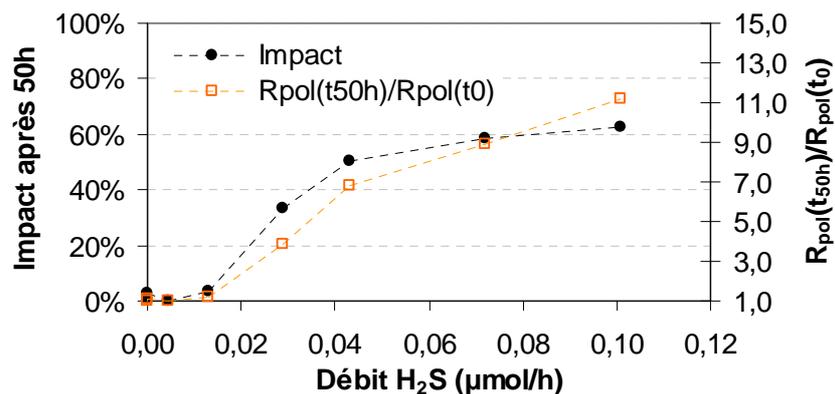


Figure 37 : Impact et résistance de polarisation normalisée en fonction du débit de H₂S.

Cette courbe montre un impact en fonction du débit de H₂S très différent du CO. L'impact à faible débit est limité, puis à partir d'environ 0,025 μmol h⁻¹, l'impact augmente fortement puis se stabilise autour des 0,10 μmol h⁻¹. Cette figure montre également que la diminution de la tension est générée par l'augmentation de la résistance de polarisation et que cette évolution n'est pas linéaire.

L'impact de H₂S par spectroscopie d'impédance électrochimique n'ayant été que très peu étudié dans la littérature, il nous est difficile d'analyser l'évolution des spectres d'impédances ainsi que du déphasage.

Les **principales conclusions de cette partie** sont résumées ci-dessous :

- **Le H₂S empoisonne** les sites catalytiques de l'anode, ce qui entraîne une perte de performance,
- La perte de performance issue de l'impact de 350 ppb de H₂S atteint un **palier**,
- L'impact est **totalemtent irréversible à courant constant**,
- La **résistance ohmique** et donc la membrane, n'est pas sensible à l'impact de H₂S,
- La **résistance de polarisation** augmente de manière irréversible en présence de H₂S,
- H₂S impacte également le **domaine fréquentiel**, entre 1 et 10 000 Hz. L'interprétation de cette observation est cependant difficile à l'heure actuelle.
- La perte de performance n'est pas proportionnelle à la concentration (impact non-linéaire),
- La vitesse de perte de performance sur les 25 premières heures est probablement fonction du débit de H₂S,
- L'impact de H₂S et la résistance de polarisation évoluent de manière conjointe en fonction du débit de H₂S, **l'impact est donc lié aux changements de résistance de polarisation.**

2.3.2 Etude avec d'autres AME du laboratoire

2.3.2.1 Etude avec un chargement anodique très faible

Une première série d'essais a été réalisée avec des AME du laboratoire ayant un **chargement de $17 \mu\text{g cm}^{-2}$ à l'anode** et de $520 \mu\text{g cm}^{-2}$ à la cathode. La Figure 38 présente l'impact de 15 et 45 ppb de H_2S .

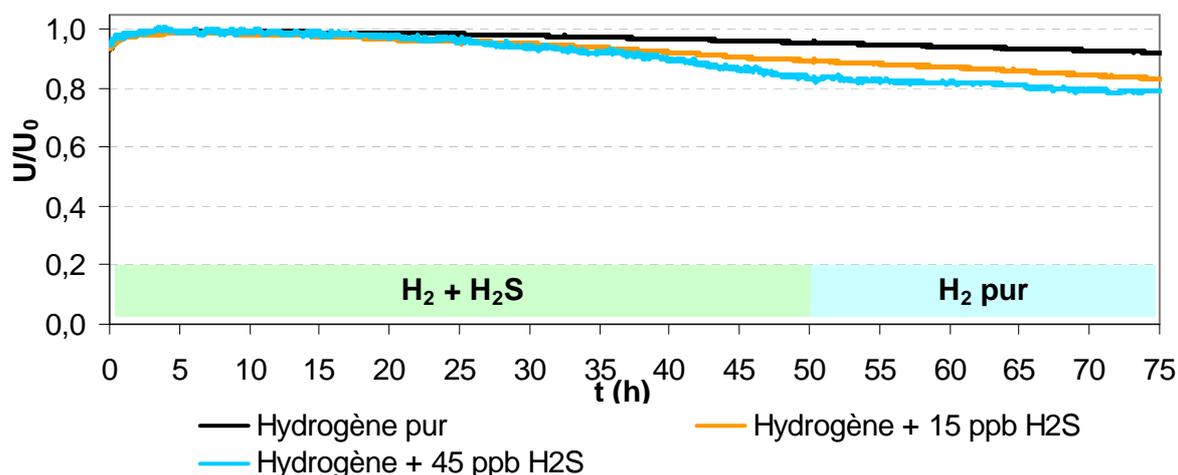


Figure 38 : Evolution de la tension normalisée avec H_2S dans H_2 (valeurs : Annexe 8 Tableau 9).

	Impact à 50h (%)	Impact à 75h (%)
Hydrogène pur	- 4,4	- 7,6
H_2 + 15 ppb de H_2S	- 10,5	- 16,7
H_2 + 45 ppb de H_2S	- 16,5	- 20,8

Tableau 16 : Données de l'impact de H_2S dans H_2 .

Avec ce chargement, nous observons une diminution des performances en H_2 pur, jusqu'à 8% à la fin du test. Les essais avec H_2S montrent des pertes de performance plus importantes à partir de 25 heures d'exposition au polluant. Le retour en H_2 pur pour les essais avec H_2S ralentit seulement les pertes de performance qui sont de 17% et de 21% avec 15 et 45 ppb de H_2S respectivement, à la fin de l'essai.

2.3.2.2 Etude avec un chargement anodique identique aux AME commerciaux

Une deuxième série d'essais a été réalisée avec des AME du laboratoire ayant un **chargement de $310 \mu\text{g cm}^{-2}$ à l'anode** et de $570 \mu\text{g cm}^{-2}$ à la cathode. Sur ces AME, aucun impact n'a été observé avec une concentration en H_2S de 250 ppb dans H_2 , sur la durée de l'essai de 50 heures. Cet essai a été reproduit trois fois. Pour chacun de ces essais, les spectres d'impédances à 50 heures se superposent parfaitement et sont identiques au spectre en H_2 pur.

Ces essais ont ainsi permis de valider la reproductibilité des essais en présence de polluant et de mettre en évidence **l'absence d'impact de 250 ppb de H₂S** avec ce chargement sur 50 heures.

L'étude de l'effet du chargement en catalyseur à l'anode n'est pas présentée dans cette partie car les performances de l'AME très faiblement chargé diminuent significativement même en absence de H₂S. Il serait donc difficile de dissocier l'effet du polluant de l'effet du vieillissement normal. Avec un chargement plus élevé à l'anode, il n'y a pas d'impact jusqu'à au moins 250 ppb sur 50 heures.

La partie qui suit présente l'étude de l'impact des mélanges d'impuretés, CO + H₂S dans l'hydrogène.

2.4 Impact des mélanges monoxyde de carbone et sulfure d'hydrogène

2.4.1 Evolution de la tension de cellule

Les essais de mélange de polluants ont été réalisés avec des concentrations de 1, 5 et 10 ppm de CO avec 100 ppb de H₂S. Dans la suite, nous présenterons également les résultats des essais avec les polluants individuels pour comparaison.

2.4.1.1 Mélange 1 ppm de CO + 100 ppb de H₂S dans l'hydrogène

La Figure 39 et le Tableau 17 présentent l'évolution de la tension de cellule pour le mélange 1 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

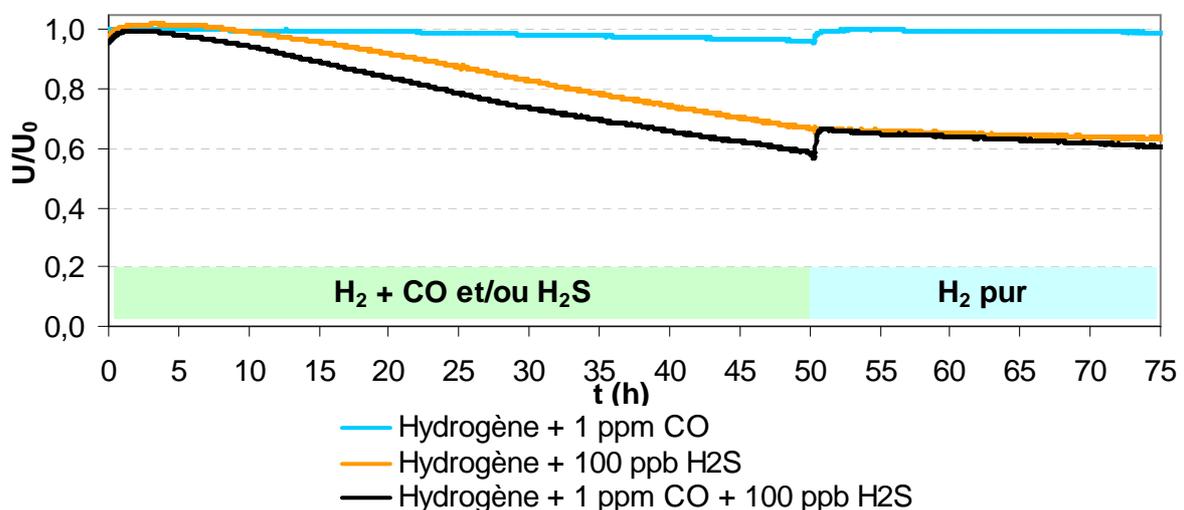


Figure 39 : Evolution de la tension normalisée avec un mélange 1 ppm de CO + 100 ppb H₂S dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 10).

	Impact à 50h (%)	Récupération des performances (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 1 ppm de CO	- 3,5	+ 100	- 0,9
H ₂ + 100 ppb de H ₂ S	- 33,1	-	- 36,4
H ₂ + 1 ppm de CO + 100 ppb de H ₂ S	- 41,3	+ 18,9	- 39,3

Tableau 17 : Données de l'impact du mélange 1 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

La perte de performance pendant l'essai du mélange correspond à l'impact de l'essai avec H₂S seul mais avec une perte supplémentaire et réversible à 19%. Lors du retour en H₂ pur, la tension mesurée pour le mélange se superpose à celle obtenue pour H₂S seul. Le retour en H₂ pur permet donc de récupérer la partie des pertes dues au CO. **Pour ce mélange, H₂S a plus d'impact que CO.**

Dans ce cas, la perte de performance à 50 heures montre **un effet de type additif de l'impact** des polluants individuels.

2.4.1.2 Mélange 5 ppm de CO + 100 ppb de H₂S dans l'hydrogène

La Figure 40 présente l'évolution de la tension de cellule pour l'impact du mélange 5 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

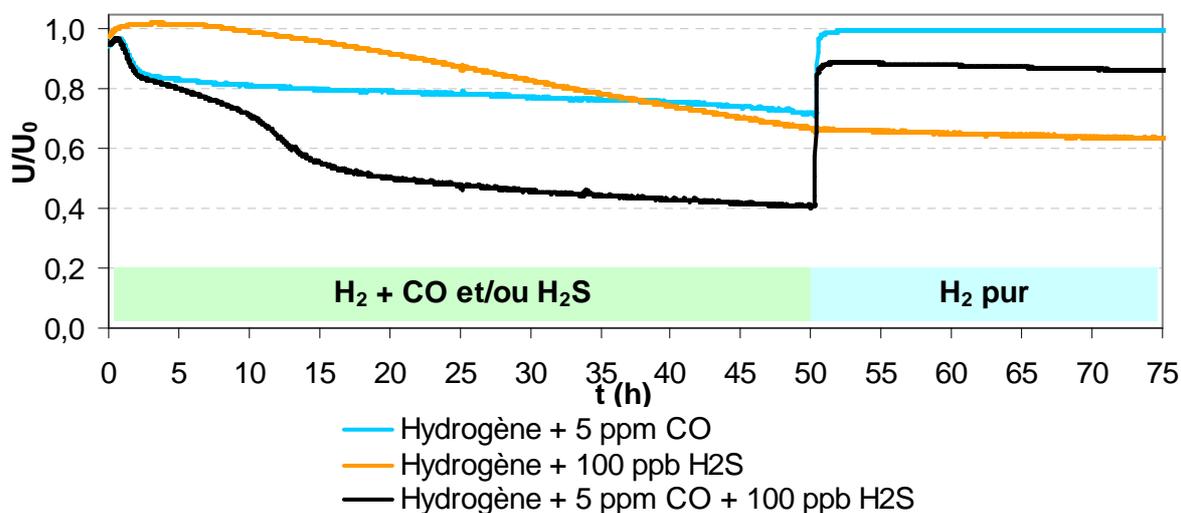


Figure 40 : Evolution de la tension normalisée avec un mélange 5 ppm de CO + 100 ppb H₂S dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 10).

	Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Récupération des performances (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 5 ppm de CO	- 15,2	- 27,9	+ 97,9	- 0,6
H ₂ + 100 ppb de H ₂ S	-	- 33,1	-	- 36,4
H ₂ + 5 ppm de CO + 100 ppb de H ₂ S	- 14,3 - 48,2	- 59,2	+ 80,7	- 13,9

Tableau 18 : Données de l'impact du mélange 5 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

Pour ce mélange, la tension de cellule semble d'abord se stabiliser au même niveau et en même temps que pour les 5 ppm de CO seuls (impact à environ 15%). Sur cette première phase, l'impact est similaire à CO seul. La présence de H₂S déstabilise l'état quasi stationnaire, ce qui accélère la perte de performance, avant de se stabiliser à nouveau au bout d'environ 15 heures. La présence de ces deux impuretés crée donc une compétition à l'empoisonnement des sites catalytiques. L'adsorption conjointe du CO et de H₂S dans les proportions de cet essai semble modifier l'état quasi stationnaire atteint pour le CO dans les premières heures. Le taux de recouvrement en CO pour cet essai semble être supérieur à l'essai avec CO seul. La perte de performance à 50 heures montre **l'effet de type additif** des polluants.

Le retour en H₂ pur permet une récupération améliorée des performances par rapport à l'essai avec H₂S seul. L'impact à 50 heures est réversible à 80% par le passage en H₂ pur. Il semblerait donc que ce mélange CO/H₂S permette l'adsorption de CO et de H₂S dans des proportions différentes des essais avec les polluants individuels. La récupération des performances en H₂ pur est donc meilleure pour le mélange CO + H₂S que pour H₂S seul.

Pour ce mélange, H₂S et CO sont en compétition et l'impact est de type additif.

2.4.1.3 Mélange 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S dans l'hydrogène

La Figure 41 présente l'évolution de la tension de cellule de l'impact du mélange 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S. Le pic à 30 heures correspond à un redémarrage de l'essai suite à un problème avec le banc de test.

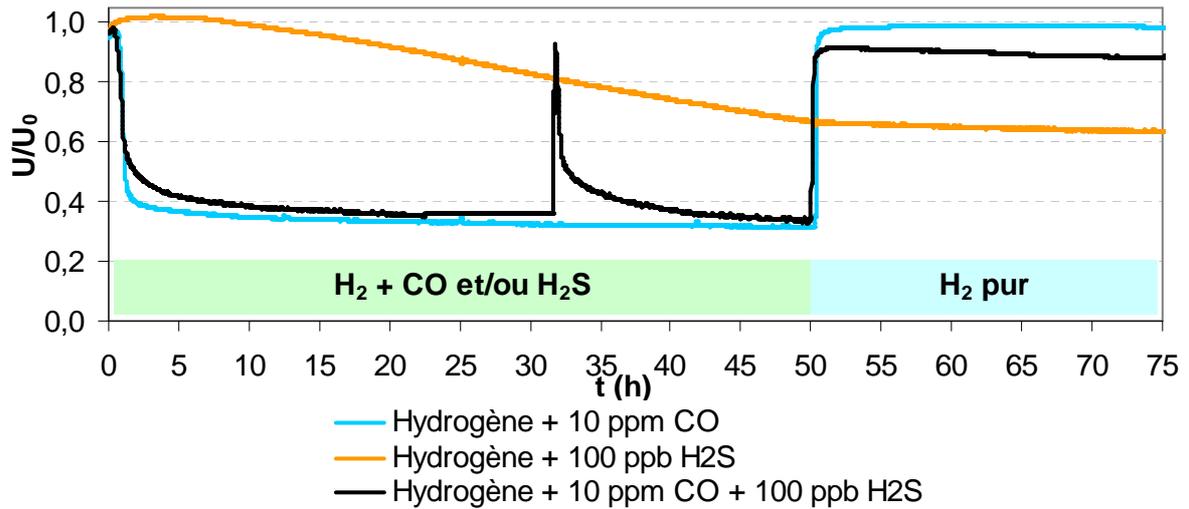


Figure 41 : Evolution de la tension normalisée avec un mélange 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 10).

	Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Récupération des performances (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 10 ppm de CO	- 58,6	- 68,5	+ 96,2	- 1,5
H ₂ + 100 ppb de H ₂ S	-	- 33,1	-	- 36,4
H ₂ + 10 ppm de CO + 100 ppb de H ₂ S	- 60,1	- 66,2	+ 87,0	- 11,8

Tableau 19 : Données de l'impact du mélange 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

Le mélange de 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S est très similaire à l'essai avec CO seul, à quelques différences près. En effet, la perte de performance est légèrement plus lente dans les premières heures. La perte de performance à 50 heures de cet essai **ne correspond plus au cumul** des impacts des essais avec les polluants individuels. Elle est de 66% pour le mélange contre 69% et 33% pour CO et H₂S seul respectivement.

En fin d'essai, le retour en H₂ pur ne permet qu'une récupération partielle des performances, ce qui indique qu'une partie de la surface est empoisonnée par H₂S. **Pour ce mélange, CO a plus d'impact que H₂S.**

Selon les concentrations respectives des polluants CO et H₂S, l'impact du mélange peut être ou non **dominé** par l'un des deux polluants. L'impact résultant n'est pas forcément de type additif. Lorsqu'aucune des deux impuretés ne domine l'impact, les deux polluants peuvent être en **compétition**, c'est-à-dire que les deux impuretés s'adsorbent et impactent significativement les performances conjointement. Ces résultats de mélange n'ont jamais été présentés dans la littérature.

2.4.2 Analyse des spectres d'impédance

La Figure 42 présente l'évolution de l'impédance pour l'essai avec le mélange 1 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

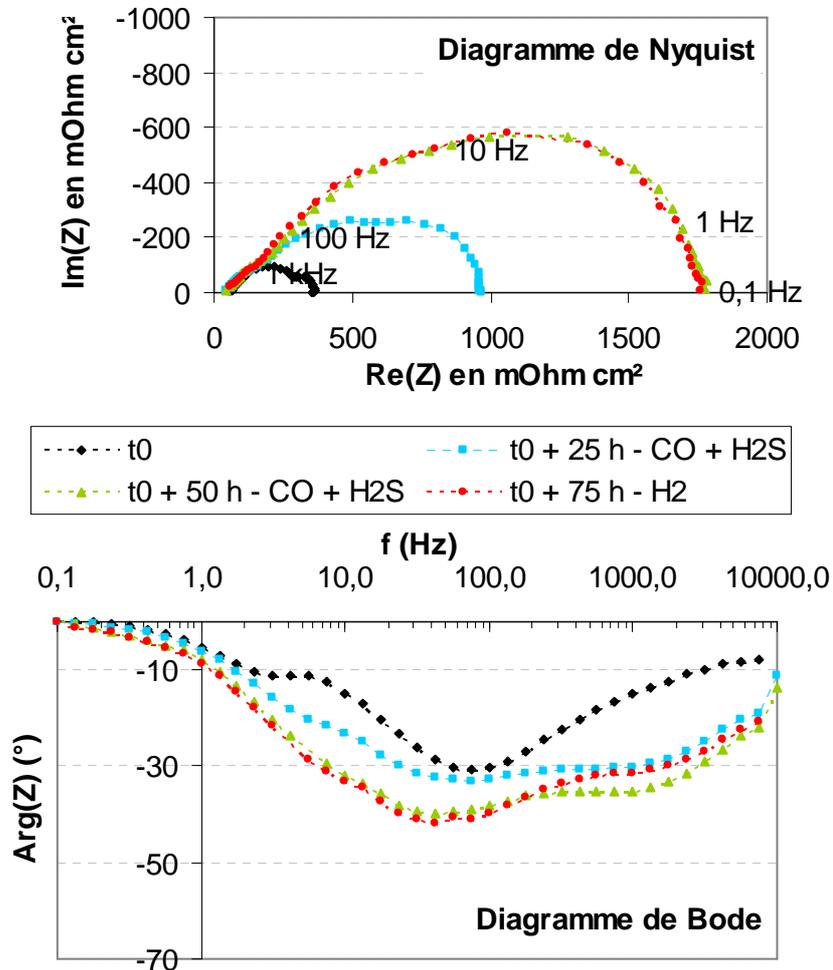


Figure 42 : Spectres d'impédance électrochimique avec 1 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

La série de spectres du diagramme de Nyquist est très proche de celle de l'essai avec 100 ppb de H₂S seul (cf. Figure 33). La résistance de polarisation à 50 heures est plus grande d'environ 500 mOhm cm². De plus, malgré un retour partiel des performances en H₂ pur, la résistance de polarisation à 75 heures ne diminue pas. Le diagramme de Bode de la phase correspondant à cet essai est également très semblable à celui de l'essai avec 100 ppb de H₂S seul.

La Figure 43 présente l'impédance mesurée pour l'essai du mélange 5 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

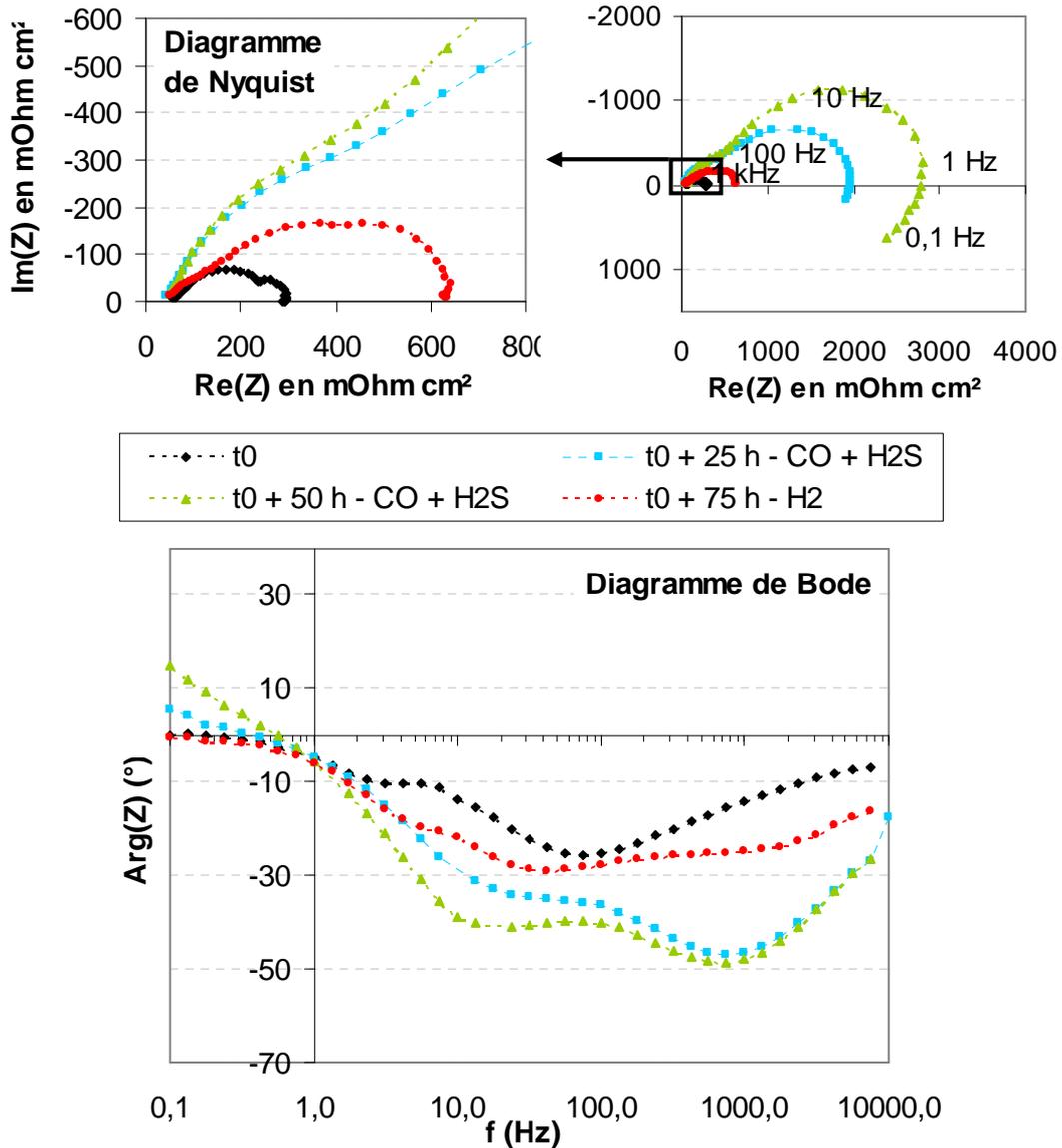


Figure 43 : Spectres d'impédance électrochimique avec 5 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

Sur les diagrammes de Nyquist, les spectres à 25 et 50 heures présentent une partie inductive à basse fréquence. Le retour en H₂ pur permet de diminuer l'impédance qui redevient purement capacitive. La partie inductive (argument positif) correspond aux fréquences inférieures à 0,5 Hz. Deux vagues sont visibles autour de 10 et 1000 Hz alors que celles en H₂ pur sont autour de 3 et 100 Hz.

L'impédance de l'essai du mélange 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S sont présentés à la Figure 44. A cause d'un problème sur le banc d'essai, le spectre d'impédance à 25 heures n'a pas pu être mesuré.

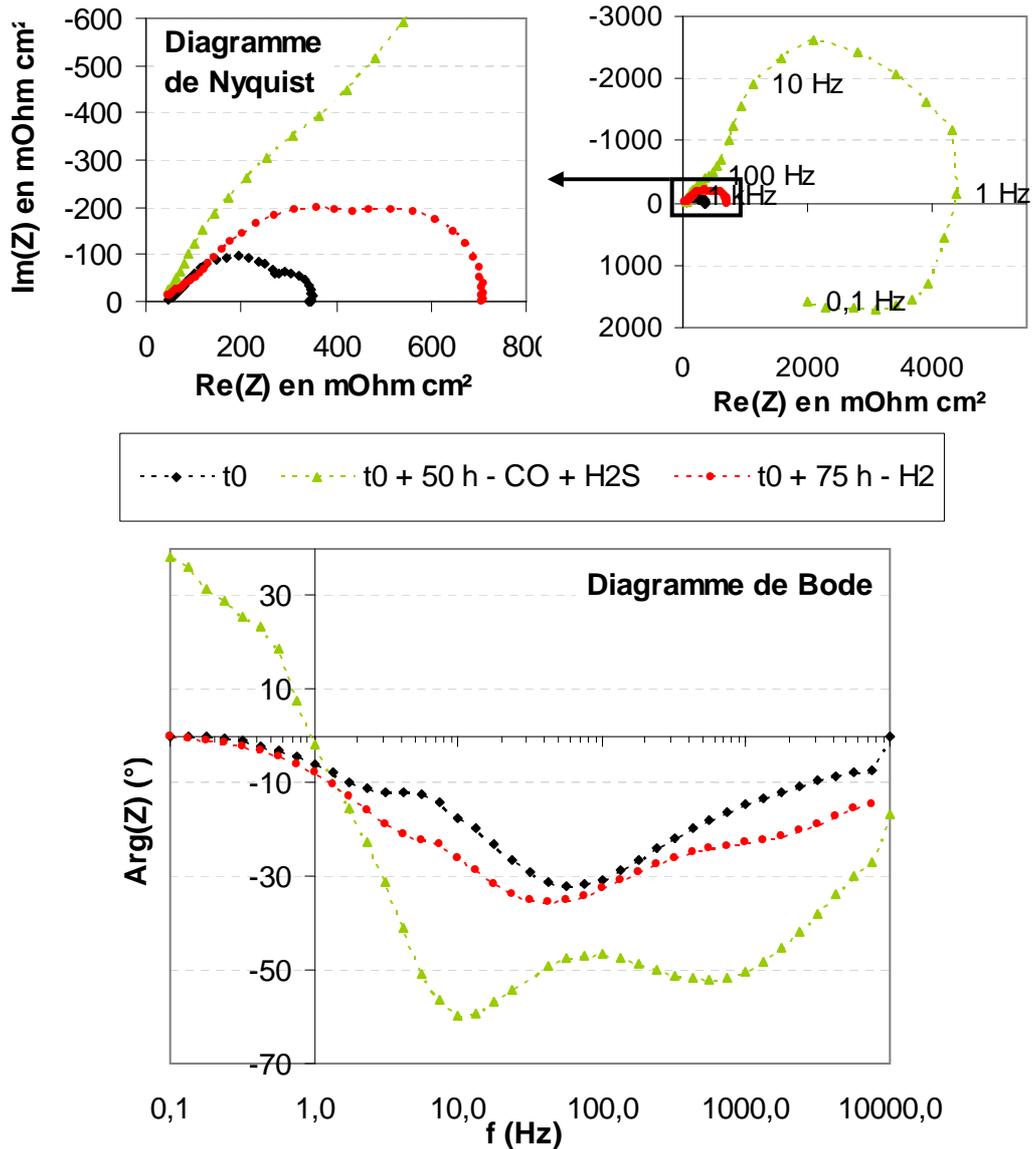


Figure 44 : Spectres d'impédance électrochimique avec 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

A 50 heures, l'impédance devient très grande, avec un comportement inductif pour des fréquences inférieures à 1 Hz. Les deux vagues sont autour de 10 et 1000 Hz, le minimum de phase est à 10 Hz. La résistance de polarisation et le déphasage diminue lors du retour en H₂ pur.

La Figure 45 montre le diagramme de Bode de la phase après 50 heures d'exposition aux mélanges CO / H₂S sur les AME du laboratoire.

Diagramme de Bode - Phase

f (Hz)

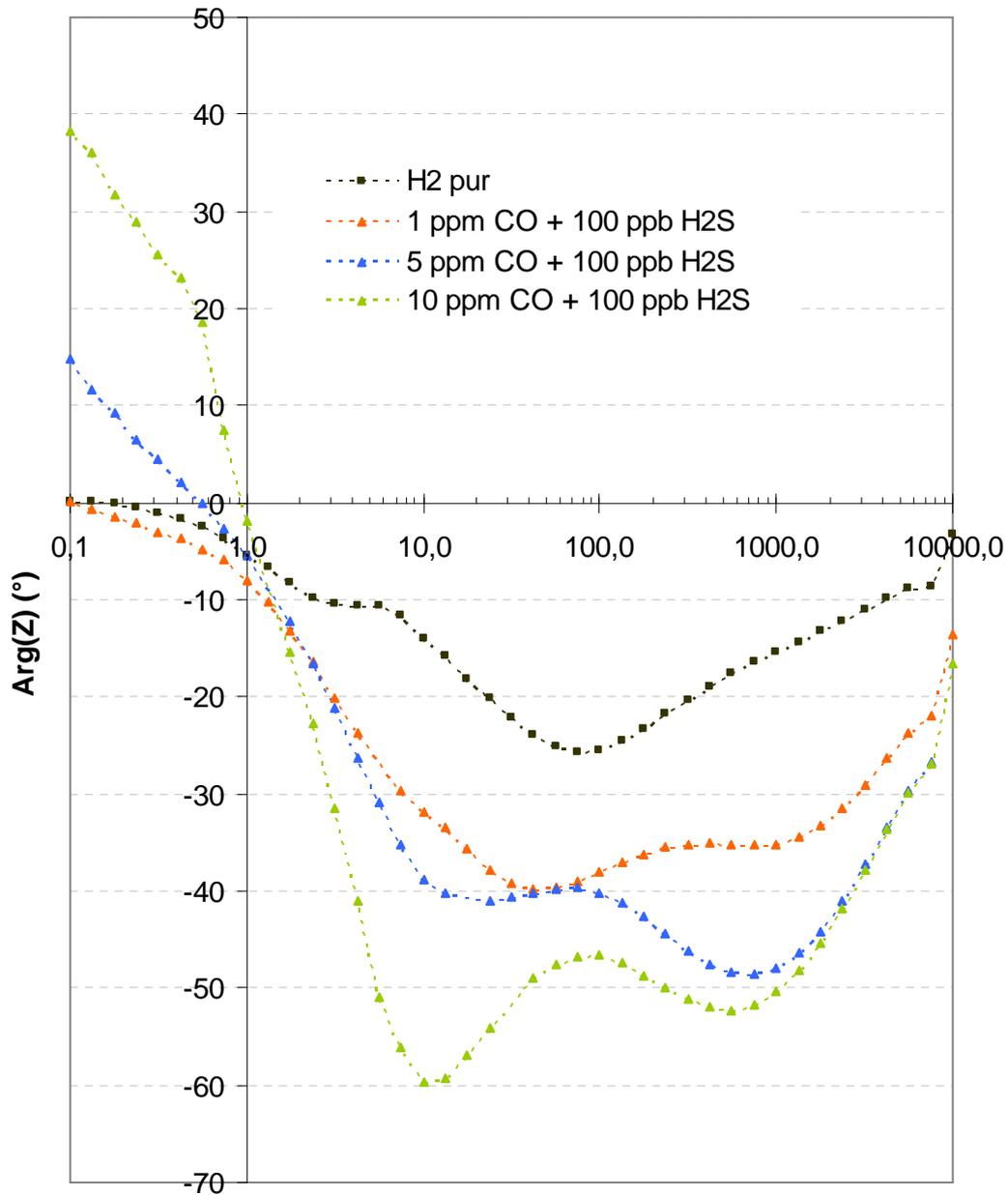


Figure 45 : Diagramme de Bode de la phase des spectres à 50 heures pour le mélange CO / H₂S avec les AME du laboratoire.

Cette figure montre les caractéristiques des deux composés individuels. En effet, **deux minimums de phase se distinguent** pour des fréquences plus élevées (comme pour le CO) et plus basses (comme pour le H₂S) que le minimum de phase en H₂ pur. De plus, le **comportement inductif à basse fréquence** apparaît avec une concentration plus faible de CO. Enfin, pour les essais avec 5 et 10 ppm de CO, le déphasage est le même pour les fréquences supérieures à 2000 Hz. Il semble donc que les phénomènes qui génèrent ces déphasages pour les polluants pris individuellement ne soient pas en compétition dans les mélanges. Ces phénomènes peuvent avoir lieu conjointement.

L'étude des spectres d'impédance pour les mélanges montre qu'ils sont une combinaison des spectres pour les polluants individuels. En effet, à faible concentration de CO, les spectres des mélanges sont semblables aux spectres de H₂S seul. La résistance de polarisation augmente de manière irréversible et deux minimums de phase apparaissent caractéristiques pour l'un au CO et l'autre à H₂S. Pour ces concentrations de CO plus élevées, l'augmentation de la résistance de polarisation devient partiellement réversible et un comportement inductif apparaît à basse fréquence.

2.4.3 Discussions

Tous ces essais ayant été réalisés avec la même concentration de H₂S, la Figure 46 illustre l'impact des polluants en fonction du débit de CO.

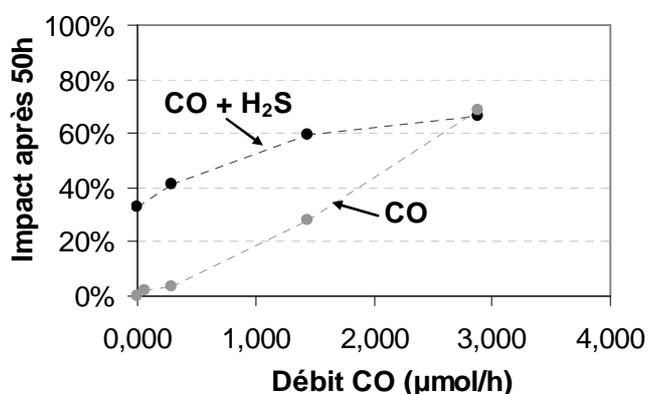


Figure 46 : Impact de mélanges CO/H₂S au bout de 50h en fonction du débit de CO et pour un débit de H₂S de 0,029 µmol h⁻¹. Les résultats avec CO seul sont ajoutés pour comparaison.

En présence de H₂S et contrairement à la Figure 18, l'impact des polluants en fonction du débit de CO ne suit plus une évolution polynomiale. L'impact est plus important pour le mélange à faible débit de CO. A fort débit de CO, les courbes se rejoignent.

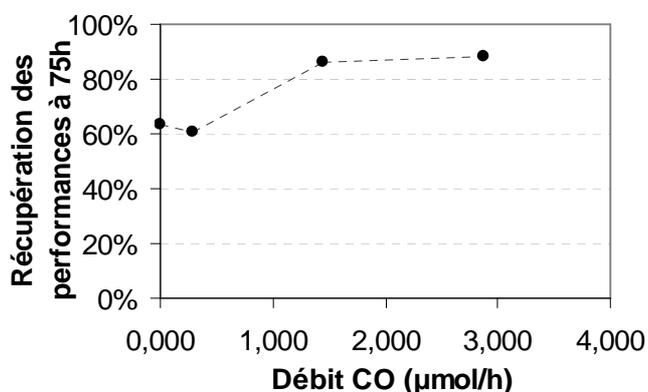


Figure 47 : Récupération des performances en fin d'essai pour les mélanges CO/H₂S pour un débit de H₂S de 0,029 µmol h⁻¹.

En outre, la récupération des performances en H₂ pur est améliorée par la présence de CO (Figure 47). Pour l'essai en absence de CO, le retour en H₂ pur permet de récupérer environ 60% des performances alors que pour les essais avec du CO, le retour en H₂ pur permet de récupérer plus de 85% des performances.

Par ailleurs, nous supposons que l'observation d'un comportement inductif à basse fréquence avec une concentration de 5 ppm de CO dans le mélange indique que la présence de H₂S permet d'atteindre un potentiel anodique suffisamment élevé pour favoriser l'oxydation du CO à cette concentration.

Les **principales conclusions de cette partie** sont résumées ci-dessous :

- **Le cumul** des impacts des polluants individuels n'est **pas systématique**,
- L'impact peut être dominé par CO ou H₂S **selon les concentrations**,
- Il y a une possible **compétition** entre les deux polluants selon les concentrations, entraînant un déplacement de l'équilibre entre adsorption et oxydation du CO,
- L'impact est **partiellement réversible** et la réversibilité dépend de la concentration en CO,
- **Un comportement inductif** à basse fréquence est possible pour les concentrations en CO les plus grandes,
- Les mélanges impactent tout le domaine fréquentiel.

2.5 Synthèse des essais à courant constant

2.5.1 Essais avec CO et H₂S individuellement

En première approche, nous pourrions imaginer que l'impact d'un polluant est uniquement dépendant du nombre de moles de polluant injecté. Or, nos essais ont montré que ce n'est pas le cas. En effet, l'injection d'une même quantité molaire de polluant pendant deux durées différentes et donc avec deux concentrations différentes, produit deux impacts différents. Par exemple, avec des AME du laboratoire, l'injection de 1 ppm de CO pendant 10 heures a un impact inférieur à 1 mV alors que l'injection de 10 ppm de CO pendant 1 heure a un impact d'environ 140 mV. Ceci démontre l'importance du temps d'exposition et du débit de polluant injecté. Nos essais ont également montré que l'impact de H₂S est plus fort que celui de CO, à concentration égale. Ceci est en accord avec la littérature.

L'analyse de nos résultats à courant constant a montré que :

- **Le CO et H₂S empoisonnent les sites catalytiques** de l'anode, ce qui entraîne une perte de performance. **La cinétique d'adsorption** du polluant dépend du débit de polluant.
- **Pour le CO**, l'état quasi stationnaire dépend du débit et correspond à un **taux de recouvrement différent**, alors que **pour H₂S**, la tension de cellule semble converger vers le même état quasi stationnaire, qui correspondrait alors au **même taux de recouvrement**.
- L'impact du CO est totalement réversible **lors du retour en H₂ pur**, et totalement irréversible pour H₂S.

- Pour CO et H₂S, l'**effet du chargement** est très important. L'impact est plus élevé avec un chargement catalytique plus faible.
- L'étude par courbe de polarisation de l'impact du CO montre que la distribution hétérogène du CO à la surface de l'anode est à l'origine de l'**augmentation de la surtension aux deux électrodes**.
- Pour les deux impuretés, la **résistance ohmique** et donc la membrane, n'est pas impactée.
- La **résistance de polarisation** augmente de manière réversible en présence de CO, et irréversiblement pour H₂S.
- Un **comportement inductif** à basse fréquence apparaît avec 10 ppm de CO. Selon la littérature, il est être lié à l'oxydation du CO. Pour les concentrations en H₂S étudié, le comportement est toujours capacitif.
- Pour les deux polluants, l'impact n'est pas proportionnel au débit de polluant. La tendance change selon le polluant et le débit de celui-ci. Il est donc **difficile d'extrapoler** l'évolution de l'impact pour d'autres débits.
- L'impact de H₂S est lié aux changements de résistance de polarisation, dans la gamme de concentration étudiée.

2.5.2 Essais avec CO et H₂S en mélange

Quelques essais de mélange CO/H₂S avec une concentration de H₂S fixé à 100 ppb et trois concentrations de CO (1 / 5 / 10 ppm) ont été réalisés au cours de cette thèse. De nombreux autres essais seraient utiles pour comprendre toutes les synergies et compétitions entre ces composés. Nous observons néanmoins quelques tendances :

- En fonction du débit respectif de CO et H₂S, l'impact du mélange varie entre la domination d'une des impuretés et la compétition entre les deux espèces. CO et H₂S peuvent également avoir un effet de type additif.
- L'impact des mélanges est **partiellement réversible** et la réversibilité dépend du débit de CO.
- Notre étude a montré qu'il est difficile d'extrapoler les résultats avec les polluants individuels. Pour les mélanges, l'extrapolation des résultats avec les polluants est très périlleuse.

La partie suivante présente l'étude de CO et H₂S en cycles de courant.

Partie 3 ETUDE EN CYCLES DE COURANT

Pour rappel, le cycle a été décrit dans la partie 1.1. Sur toutes les figures présentées dans cette partie, les deux séries de valeurs correspondent donc à la tension aux deux densités de courant. La tension évoluant de manière inverse au courant, la tension à I_{\min} est supérieure à la tension à I_{\max} . Les figures présentent les résultats obtenus lors de la phase de test, après la phase de stabilisation (Figure 1). Pour chaque densité de courant, les différentes surtensions définies à la Figure 7 seront suivies. De plus, l'évolution de la tension sur un cycle est également analysée.

Les spectres d'impédance ayant été acquis seulement pour le début et la fin de chaque essai, il est seulement possible de discuter de la réversibilité de l'impact du polluant sans en connaître l'impact avant le retour en H_2 pur. Les spectres ne seront donc pas présentés et analysés dans cette partie.

Cette partie présente d'abord les essais de référence en H_2 pur. Ensuite, l'impact de CO et H_2S est testé en cycles de courant individuellement. Ces deux polluants sont enfin étudiés en mélange et en séquence d'injection l'un après l'autre.

3.1 Essai de référence en hydrogène pur

L'impact du protocole en H_2 pur en cycles de courant sur les performances est présenté pour les deux types d'AME.

3.1.1 Etude avec les AME du laboratoire

La Figure 48 présente la tension de cellule en H_2 pur avec un AME du laboratoire.

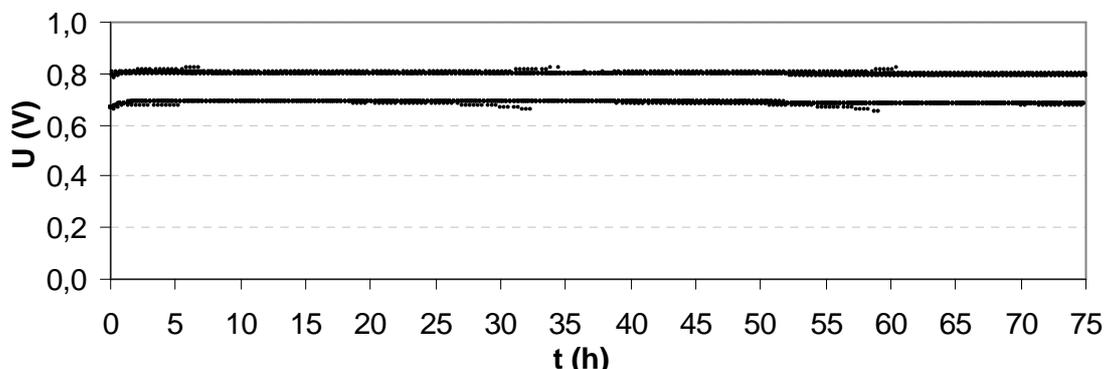


Figure 48 : Evolution de la tension en H_2 pur (valeurs : Annexe 8 Tableau 11).

		Impact à 75h (%)	V_{PP} à 75h ($\mu V h^{-1}$)
Hydrogène pur	à I_{\min}	- 0,9	- 93
	à I_{\max}	- 0,4	- 40

Tableau 20 : Données de l'essai en H_2 pur sur 75 heures.

Pour les deux courants, la perte de performance en fin d'essai est inférieure à 1%. Les vitesses de perte de performance sont présentées dans le Tableau 20. Les vitesses de perte de performance en cycles de courant sont donc plus faibles que celles à courant constant.

3.1.2 Etude avec les AME commerciaux

La Figure 49 présente la tension de cellule en H₂ pur avec un AME commerciaux.

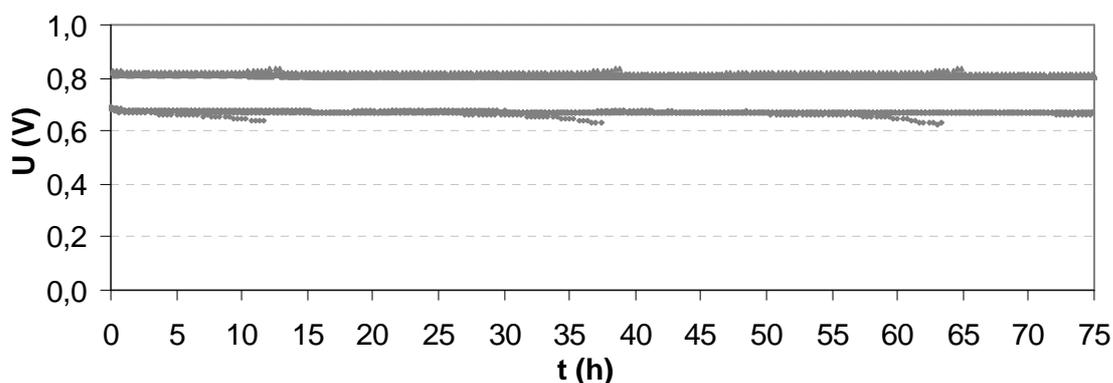


Figure 49 : Evolution de la tension en H₂ pur (valeurs : Annexe 8 Tableau 12).

		Impact à 75h (%)	V _{PP} à 75h (μV h ⁻¹)
Hydrogène pur	à I _{min}	- 1,1	- 120
	à I _{max}	- 1,3	- 120

Tableau 21 : Données de l'essai en H₂ pur sur 75 heures.

La perte de performance en fin d'essai est légèrement supérieure à 1% sur cet AME. Les vitesses de perte de performance présentées dans le Tableau 21 sont de 120 μV h⁻¹ à I_{min} et à I_{max}.

Les performances sont suffisamment stables pour étudier l'impact des impuretés avec les AME du laboratoire et du commerce.

3.2 Impact du monoxyde de carbone

L'étude de l'impact du CO sur les performances en cycles de courant I_{min}/I_{max} a été réalisée sur les AME du laboratoire et du commerce.

3.2.1 Etude avec les AME du laboratoire

L'étude porte d'abord sur l'évolution globale de la tension de cellule en cycles de courant avec des concentrations de 1, 5 et 10 ppm de CO. Une analyse des transitoires de courant est ensuite réalisée.

3.2.1.1 Evolution de la tension de cellule

La Figure 50 et le Tableau 22 présentent l'évolution de la tension de cellule avec 1, 5 et 10 ppm de CO. Pour l'essai avec 1 ppm de CO, l'essai a été interrompu suite à un problème avec le banc de test.

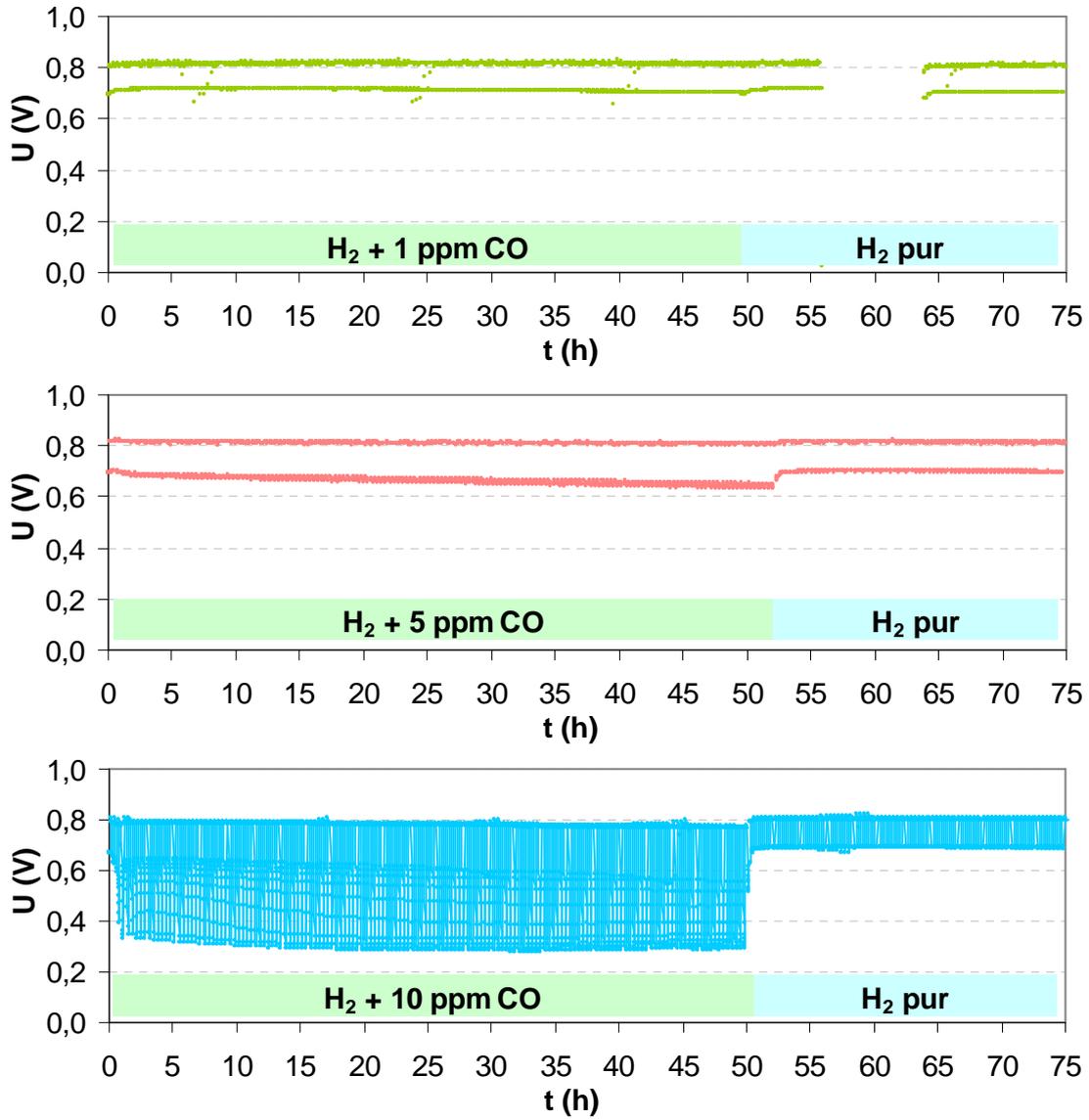


Figure 50 : Evolution de la tension avec CO dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 13).

		Impact à 50h (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 1 ppm CO	à I _{min}	+ 0,2	- 0,5
	à I _{max}	- 1,3	- 1,3
H ₂ + 5 ppm CO	à I _{min}	- 1,5	- 1,1
	à I _{max}	- 6,8	+ 0,6
H ₂ + 10 ppm CO	à I _{min}	- 2,7	+ 1,4
	à I _{max}	- 56,4	+ 3,1

Tableau 22 : Données des essais avec CO dans H₂.

Toutes ces figures montrent une évolution différente à I_{min} et à I_{max}. La perte de performance est supérieure à I_{max}. Le Tableau 22 récapitule les données.

Avec 1 ppm de CO, la perte à I_{max} est de l'ordre de 1% après 50 heures d'exposition. Avec 5 ppm de CO, la perte à I_{min} est d'environ 1,5% et celle à I_{max} d'environ 7%. Avec 10 ppm de CO, l'impact est de 2,7% à I_{min} au bout de 50 heures. L'impact à I_{max} évolue de plusieurs centaines de mV pour chaque cycle, ce qui explique le faisceau de point. Ce comportement est plus amplement analysé dans la partie suivante. L'impact atteint 56% à I_{max} au bout de 50 heures.

Pour ces trois concentrations, toutes les pertes de performances sont récupérées lors du retour en H₂ pur.

Les essais en cycles de courant sur les AME du laboratoire montrent un **impact du CO plus important à I_{max} qu'à I_{min}**. Ce résultat est en accord avec l'étude des courbes de polarisation en présence de CO. Les performances sont également totalement récupérées en H₂ pur.

La partie suivante se focalise sur l'impact à l'échelle d'un cycle.

3.2.1.2 Evolution de la tension de cellule à l'échelle du cycle

L'évolution de la tension de cellule à l'échelle d'un cycle est présentée sur la Figure 51.

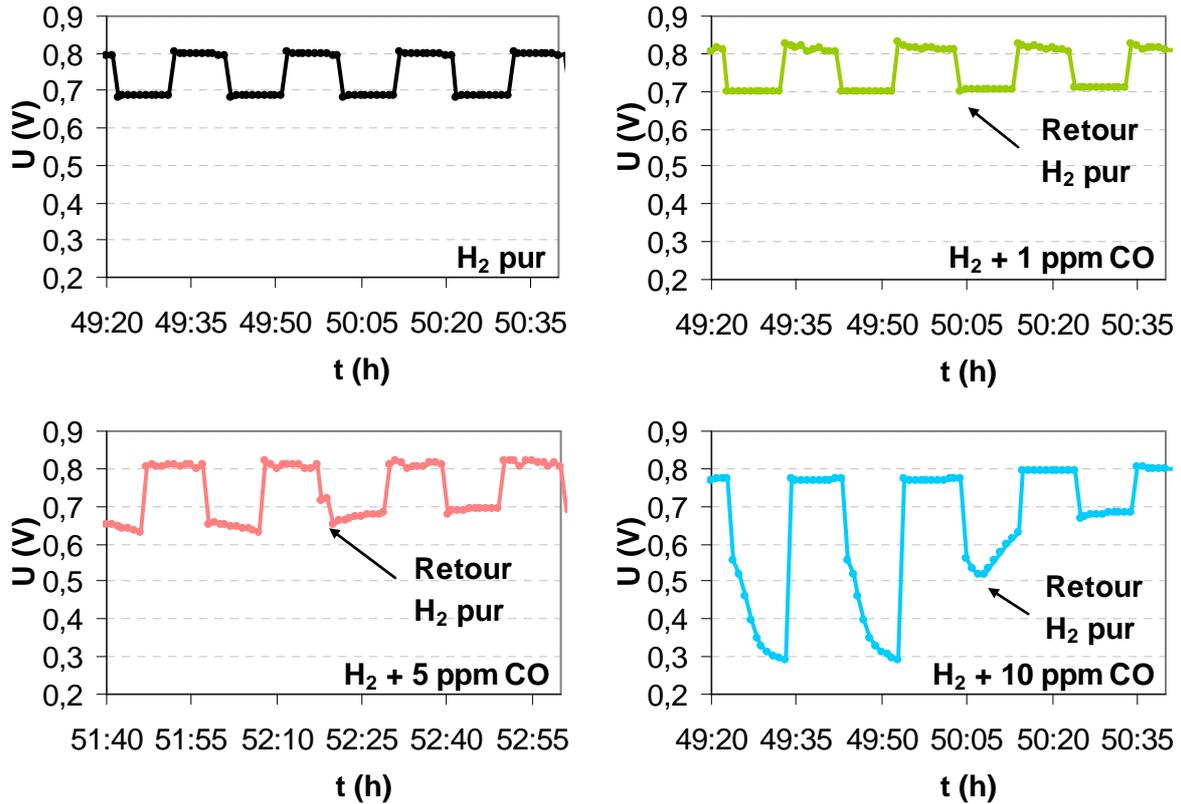


Figure 51 : Evolution de la tension pour quelques cycles.

Pour les essais en H_2 pur et avec 1 ppm de CO, les paliers à I_{min} et à I_{max} sont stables. Pour l'essai avec 5 ppm de CO, la tension de cellule à I_{max} diminue d'une dizaine de mV pendant la durée du palier. Lors du retour en H_2 pur, la tension de cellule est récupérée très rapidement. Pour l'essai avec 10 ppm de CO, le palier à I_{max} n'est pas stable, la tension de cellule diminue de plus de 250 mV. Une partie des performances est récupérée lors du passage à I_{min} car la tension à I_{max} diminue à chaque cycle. La Figure 50 montre de plus, que la tension de début de palier à I_{max} diminue d'environ 50 mV. Enfin, la tension en fin de palier à I_{max} semble avoir atteint un palier.

L'impact sur la tension à l'échelle du cycle de courant varie également avec la concentration. Ainsi, l'impact est stable pour les plus faibles concentrations alors que l'impact avec 10 ppm de CO atteint un palier sur la durée d'un cycle et est partiellement réversible par le passage à I_{min} .

3.2.1.3 Discussions

Les données de l'essai avec 10 ppm de CO en cycles de courant avec les AME du laboratoire montrent que la surface est recouverte de CO et que l'augmentation du taux de recouvrement de CO pendant 10 minutes à $0,54 \text{ A cm}^{-2}$ suffit à faire perdre plus de la moitié des performances. L'impact à I_{min} n'est cependant pas semblable à l'impact à I_{max} . En effet, moins de sites catalytiques sont nécessaires pour fournir un courant plus faible.

3.2.2 Etude de l'effet du chargement en catalyseur à l'anode

Quelques essais avec le CO ont été réalisés en cycles de courant avec les AME commerciaux. Seul l'essai avec 10 ppm de CO est différent de l'essai en H₂ pur. La comparaison avec le résultat de l'AME du laboratoire est présentée sur la Figure 52. Le Tableau 23 présente les données de l'impact sur l'AME commercial.

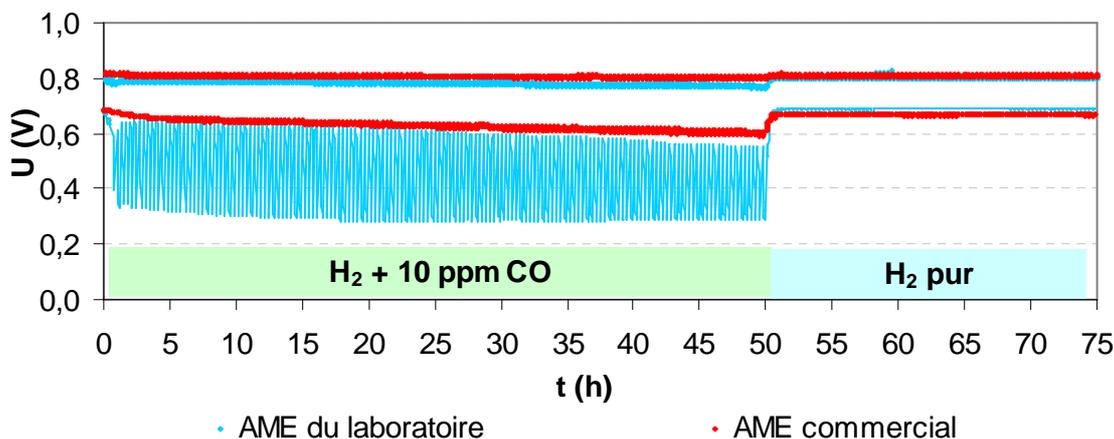


Figure 52 : Evolution de la tension avec CO dans H₂ pour les deux types d'AME (valeurs : Annexe 8 Tableau 14).

		Impact à 50h (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 10 ppm CO	à I _{min}	- 1,6	- 0,9
	à I _{max}	- 12,0	- 2,5

Tableau 23 : Données de l'essai avec 10 ppm de CO pour l'AME commercial.

L'impact sur l'AME commercial est beaucoup plus faible. Il est d'environ 12% sur l'AME commercial à I_{max} après 50 heures alors qu'il est de 56% sur l'AME du laboratoire. De plus, la durée du palier est trop courte pour que l'impact du CO avec ce chargement en catalyseur à l'anode atteigne un état stationnaire. En cycles de courant, le chargement anodique a donc également une forte influence sur l'impact du CO.

L'impact du CO en cycles de courant dépend du chargement en catalyseur à l'anode. Plus le chargement est faible plus l'impact augmente. De plus, l'impact augmente plus pour la densité de courant la plus élevée.

3.3 Impact du sulfure d'hydrogène

L'impact de H₂S en cycles de courant a été étudié uniquement sur les AME du laboratoire. Les résultats seront présentés en se focalisant sur l'évolution de la tension de cellule ainsi que sur les potentiels anodique et cathodique.

3.3.1 Evolution de la tension de cellule

La Figure 53 et le Tableau 24 présentent les résultats de l'essai avec 100, 150, 250 et 350 ppb de H₂S.

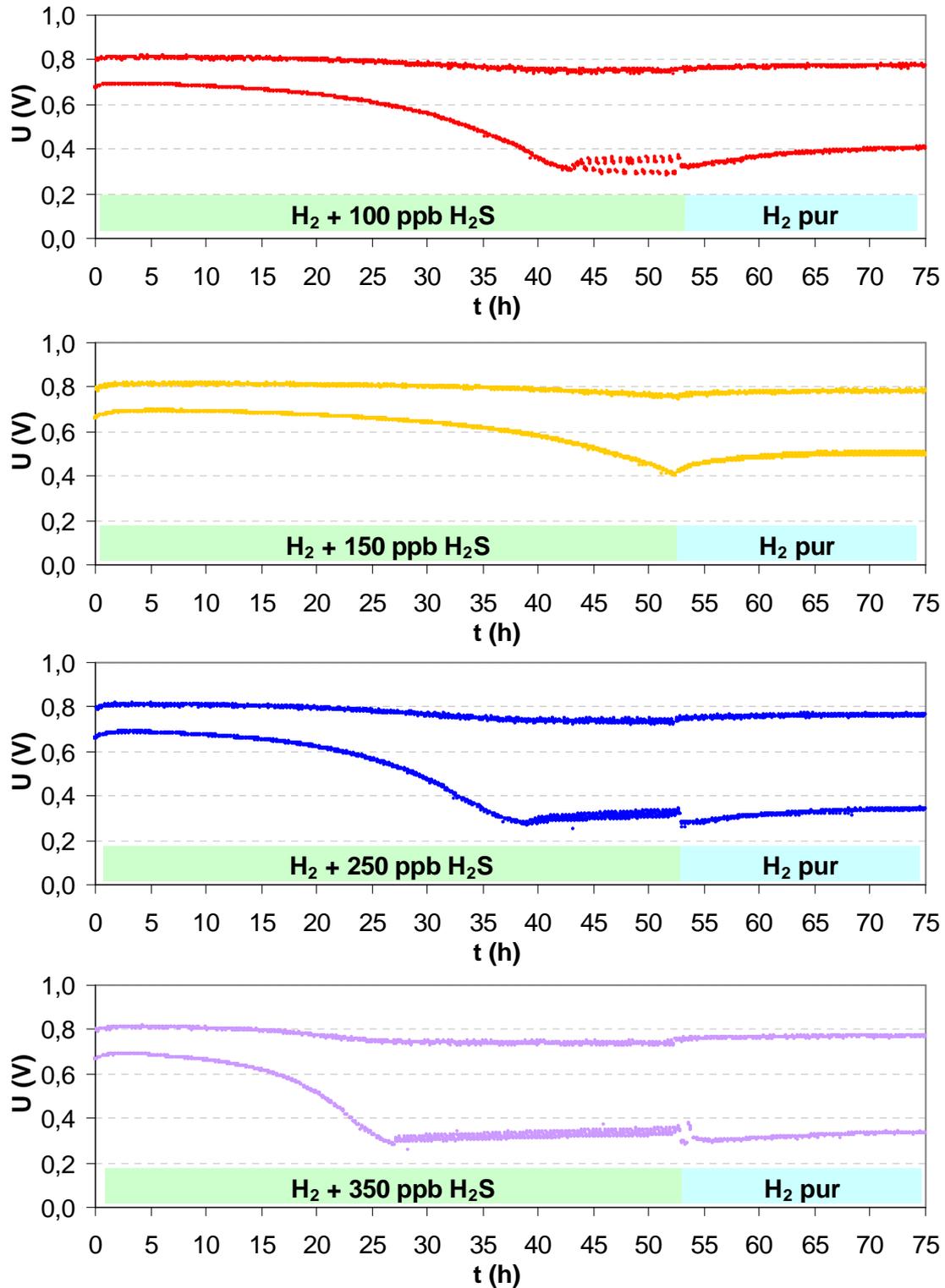


Figure 53 : Evolution de la tension avec H₂S dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 15).

		Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 100 ppb H ₂ S	à I _{min}	-	- 5,9	- 3,3
	à I _{max}	- 53,9	- 56,1	- 39,8
H ₂ + 150 ppb H ₂ S	à I _{min}	-	- 3,5	- 1,4
	à I _{max}	-	- 32,6	- 24,9
H ₂ + 250 ppb H ₂ S	à I _{min}	-	- 7,4	- 3,9
	à I _{max}	- 57,1	- 51,9	- 48,6
H ₂ + 350 ppb H ₂ S	à I _{min}	-	- 7,2	- 3,5
	à I _{max}	- 55,8	- 48,7	- 49,9

Tableau 24 : Données de l'essai avec H₂S dans H₂.

Avec 100 ppb de H₂S, la perte de performance est plus importante à I_{max} qu'à I_{min}. Elle est de 56% à I_{max} à 50 heures alors qu'elle est d'environ 6% à I_{min}. A I_{max}, la tension de cellule se stabilise après 40 heures d'injection de H₂S. La perte de performance n'est plus que de 40% à I_{max} après le retour en H₂ pur.

Cet essai a été réalisé avec un AME provenant d'un lot différent du lot utilisé pour les essais suivants. Ces essais ayant été réalisés avec deux lots d'AME du laboratoire différents (et donc deux chargements différents), il est normal d'avoir une légère différence d'impact. Ainsi l'essai avec 150 ppb de H₂S a moins d'impact que l'essai avec 100 ppb de H₂S. L'essai avec 100 ppb de H₂S doit donc être comparé aux autres essais avec prudence. Les essais suivant (de 150 à 350 ppb de H₂S) ont tous été réalisés avec le même lot d'anode.

La concentration de 150 ppb d'H₂S ne permet pas d'atteindre un état stationnaire à I_{max} en 50 heures, avec ce lot d'AME. La diminution de la tension de cellule est de 33% à I_{max} et de 4% à I_{min} après 50 heures puis de 25% à I_{max} et de 1% à I_{min} après le retour en H₂ pur.

Pour l'essai avec 250 ppb de H₂S dans H₂, la tension de cellule à I_{max} atteint un palier après 40 heures d'injection de H₂S. La perte de performance à I_{max} passe de 52% après 50 heures à 49% après le retour en H₂ pur. En effet, lors du retour en H₂, la tension de cellule augmente très lentement.

La Figure 53 présente l'évolution de l'impact de 350 ppb de H₂S. Pour cet essai, le palier est atteint après environ 25 heures d'exposition au polluant. Mise à part la durée pour atteindre le palier qui est différente, les tendances entre cet essai et l'essai avec 250 ppb de H₂S sont les mêmes. La perte de performance à I_{max} après 50 heures est de 49%.

Les essais d'impact de H₂S en cycles de courant montrent clairement la possibilité d'atteindre un état stationnaire de tension de cellule à I_{min} et à I_{max}. Cette observation expérimentale n'a jamais été montrée dans la littérature. Le passage en H₂ pur entraîne une légère augmentation de la tension de cellule.

3.3.2 Evolution des potentiels anodique et cathodique

La Figure 54 présente l'évolution des potentiels anodique et cathodique à I_{\min} et à I_{\max} pour les essais avec H_2S et en H_2 pur.

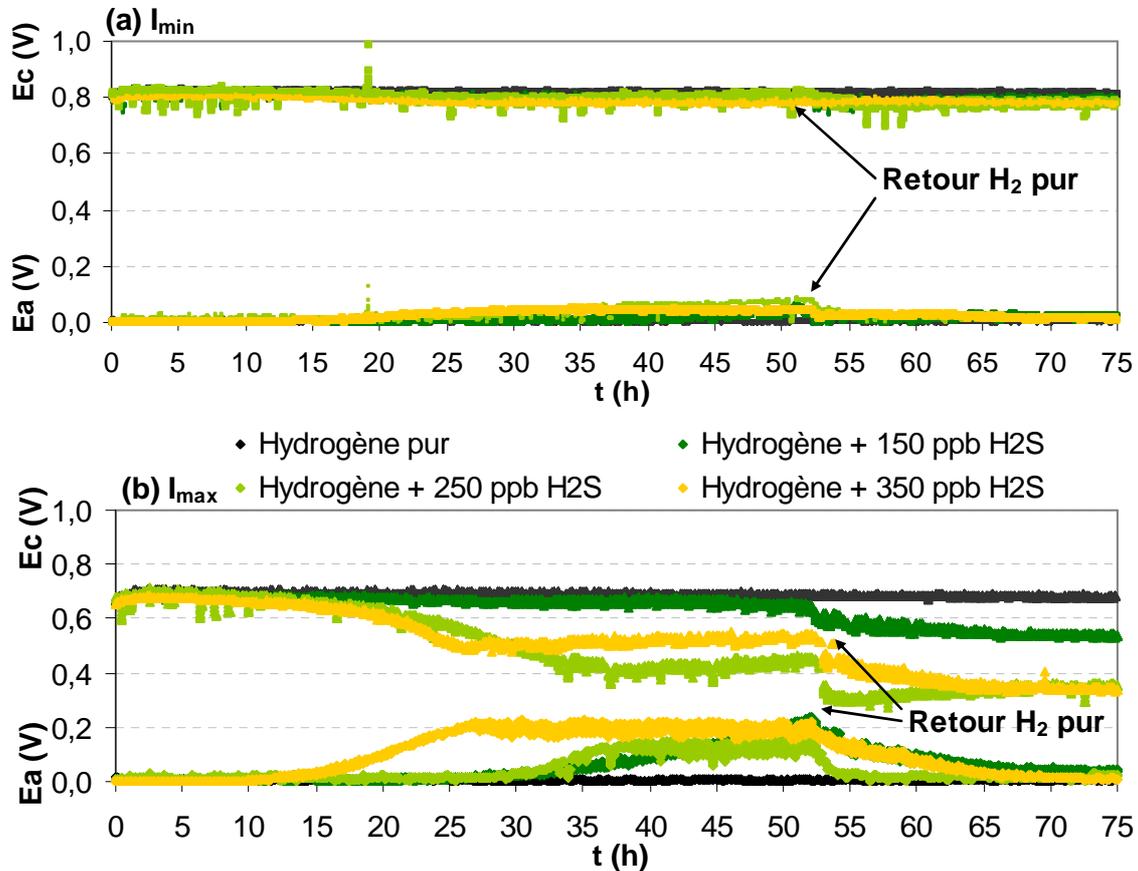


Figure 54 : Evolution des potentiels pour les essais avec H_2S . (a) à I_{\min} . (b) à I_{\max} .

Comme pour le CO (cf. § 2.2.4), l'impact de H_2S se traduit par une diminution des deux potentiels anodique et cathodique. Pour les trois essais avec H_2S , la diminution du potentiel cathodique précède l'augmentation du potentiel anodique. Nous proposons d'expliquer ces observations par le mécanisme suivant :

- Le soufre s'adsorbe sur une fraction de l'anode, proche de l'entrée.
- La surface anodique libre est suffisante pour fournir le courant.
- La surface cathodique située en face de la fraction de l'anode qui est désactivée par le soufre n'est plus active pour la réduction de l'oxygène.
- La cathode fonctionnant sur une surface plus petite, la surtension cathodique augmente.
- Plus la surface de l'anode se recouvre de soufre, plus les surtensions anodiques et cathodiques augmentent.

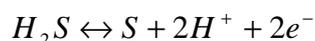
Pour les essais avec 250 et 350 ppb de H_2S , les potentiels atteignent un palier. La valeur des potentiels entre ces deux essais est différente. Ceci peut s'expliquer par la différence de fraction de surface recouverte par le soufre. Le palier de la tension de cellule lors de l'empoisonnement par H_2S

s'expliquerait par une quasi égalité des cinétiques d'adsorption et d'oxydation du soufre (Équation 2), en accord avec Shah *et al.* [42].



Équation 2 : Oxydation de H₂S en sulfate.

La réaction d'oxydation de H₂S en ion sulfate décrite par l'Équation 2 a un potentiel redox de 303 mV [43], ce qui est de l'ordre de grandeur du potentiel anodique. Cette réaction peut donc intervenir à I_{max}. A I_{min}, le potentiel anodique reste inférieur à 100 mV, la réaction de l'Équation 3 qui a un potentiel redox de 141 mV, se passe donc dans le sens inverse c'est-à-dire dans le sens de la réduction. Le potentiel cathodique suit l'évolution du potentiel anodique.



Équation 3 : Oxydation de H₂S en soufre.

Lors du retour en H₂ pur, la réduction du soufre en H₂S à I_{min} permet de dépolluer les sites catalytiques et donc de récupérer les performances de l'anode.

L'explication de la diminution du potentiel cathodique lors du retour en H₂ pur n'est pas totalement claire pour nous. Une hypothèse pourrait être l'assèchement de la fraction de surface de la cathode en face de l'anode recouverte de soufre. Lors de la régénération de l'anode, cette fraction serait alors à nouveau sollicitée pour la réduction de l'oxygène mais l'hydratation de l'ionomère étant mauvaise, la surtension augmente.

Quoiqu'il en soit, l'évolution de la tension de cellule en cycles de courant lors du retour en H₂ pur ne semble pas être due à l'anode, qui est régénérée, mais à la cathode.

L'observation expérimentale d'un état quasi stationnaire avec H₂S n'a jamais été montrée dans la littérature. De plus, le mécanisme associé à l'état stationnaire rapporté dans les publications de modélisation n'a pas atteint de consensus. Enfin, la mesure des potentiels anodique et cathodique pour ces essais rend ce résultat encore plus intéressant car il permet de proposer un mécanisme associant l'hétérogénéité de distribution de H₂S sur l'anode et la récupération des performances grâce au passage à faible densité de courant.

3.3.3 Evolution de la tension de cellule à l'échelle du cycle

L'évolution de la tension de cellule à l'échelle d'un cycle est présentée sur la Figure 55.

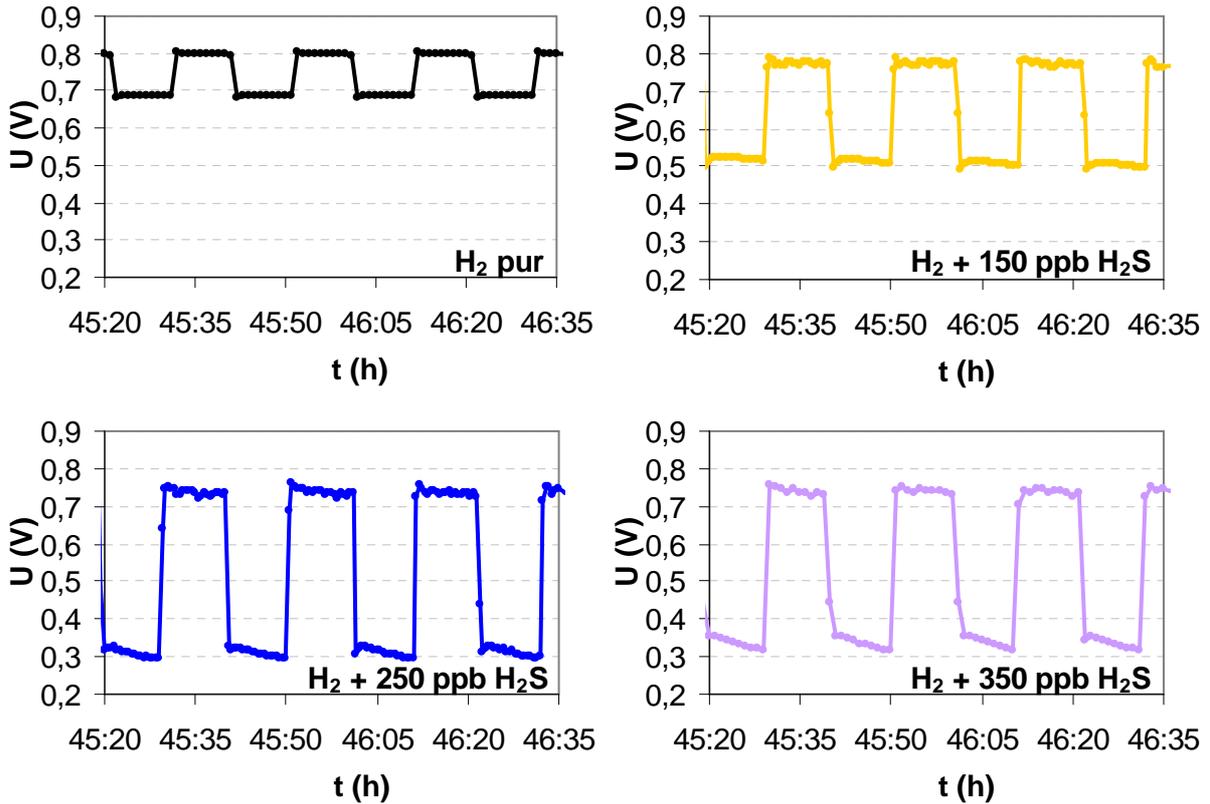


Figure 55 : Evolution de la tension pour quelques cycles.

Pour l'essai en H_2 pur, les paliers à I_{min} et à I_{max} sont stables. Pour l'essai avec 150 ppb de H_2S , la tension de cellule évolue très peu à chaque palier. Pour les essais avec 250 et 350 ppb de H_2S , la tension à I_{max} diminue d'une trentaine de mV à chaque cycle. De plus, pour ces deux concentrations, les cycles sont similaires une fois que le palier a été atteint.

3.4 Impact des mélanges monoxyde de carbone / sulfure d'hydrogène

Quelques essais de mélange de polluants ont été réalisés en cycles de courant. La Figure 56 présente les essais de mélange de 1 et 5 ppm de CO + 100 ppb de H_2S . Le Tableau 25 récapitule les résultats.

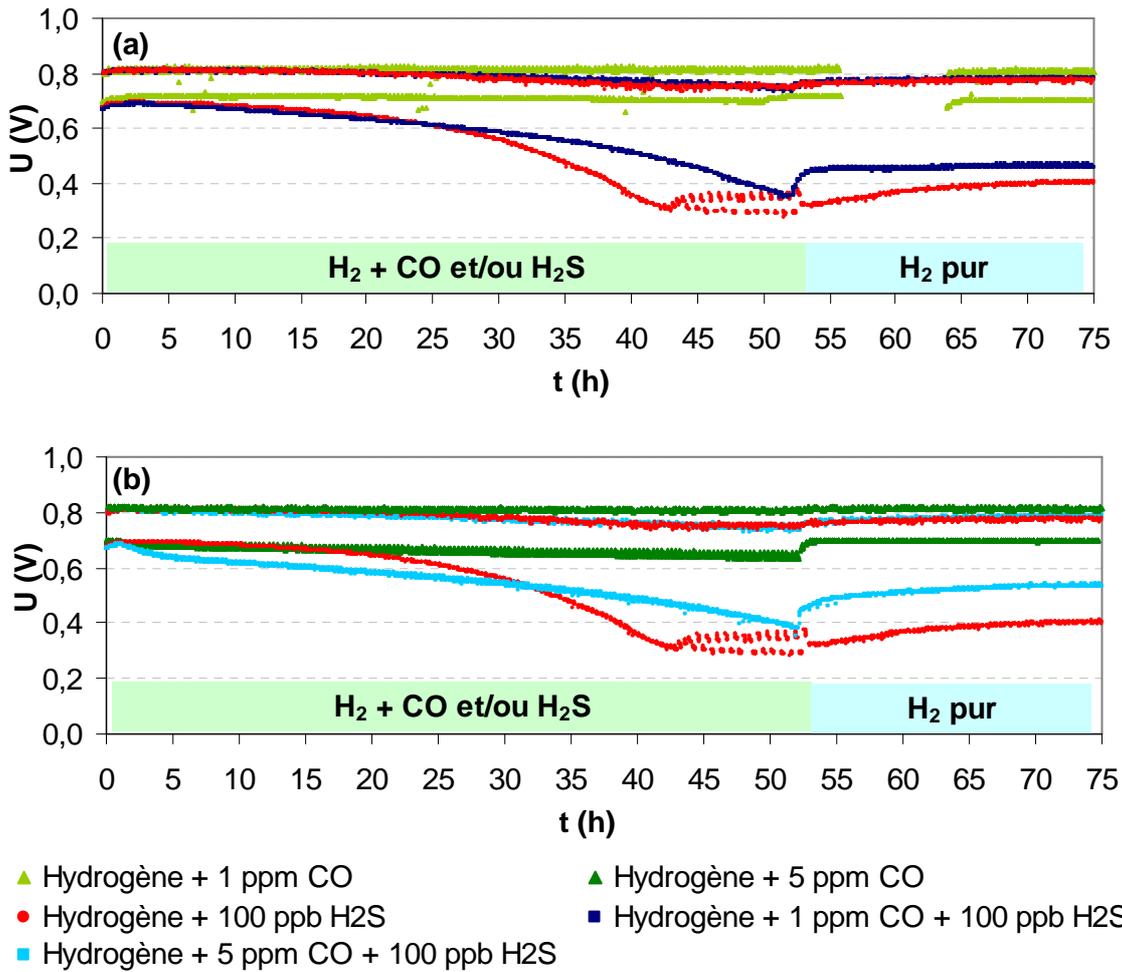


Figure 56 : Evolution de la tension avec (a) 1 ppm de CO + 100 ppb de H₂S dans H₂ (b) 5 ppm de CO + 100 ppb de H₂S dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 16).

		Impact à stabilisation (%)	Impact à 50h (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 1 ppm CO	à I_{min}	-	+ 0,2	- 0,5
	à I_{max}	-	- 1,3	- 1,3
H ₂ + 5 ppm CO	à I_{min}	-	- 1,5	- 1,1
	à I_{max}	-	- 6,8	+ 0,6
H ₂ + 100 ppb H ₂ S	à I_{min}	-	- 5,9	- 3,3
	à I_{max}	- 53,9	- 56,1	- 39,8
H ₂ + 1 ppm de CO + 100 ppb H ₂ S	à I_{min}	-	- 5,9	- 2,5
	à I_{max}	-	- 43,6	- 30,7
H ₂ + 5 ppm de CO + 100 ppb H ₂ S	à I_{min}	-	- 7,2	- 2,0
	à I_{max}	-	- 39,8	- 20,2

Tableau 25 : Données des essais de mélange CO + H₂S dans H₂.

Pour le premier mélange, la figure montre que l'impact à I_{\min} est identique à celui de H_2S seul. Le CO empoisonne les sites catalytiques à I_{\max} car l'impact du mélange est plus lent qu'en présence de H_2S seul. De plus, le retour en H_2 pur permet de récupérer partiellement les performances. La récupération des performances à I_{\max} en H_2 pur permet de limiter l'impact à 31% pour le mélange contre 40% pour H_2S seul.

Pour le mélange de 5 ppm de CO + 100 ppb de H_2S , la comparaison avec l'essai en H_2S seul doit être faite avec prudence car ces deux essais ont été réalisés avec deux lots d'AME différents pouvant entraîner des tendances différentes. Néanmoins, l'impact du mélange à I_{\min} est identique à celui de H_2S . A I_{\max} , l'impact est aussi dominé par H_2S . Le retour en H_2 pur est amélioré par la présence de CO. La récupération des performances à I_{\max} en H_2 pur permet de limiter l'impact à 20% pour le mélange contre 40% pour H_2S seul.

La diminution de la tension de cellule à I_{\max} est plus rapide avec le mélange contenant 5 ppm de CO. Ces deux essais montrent une perte de performance à 50 heures dominée par l'impact de H_2S . Le retour des performances est cependant meilleur lorsque la concentration de CO est la plus élevée. En effet, l'empoisonnement par le CO étant réversible, le retour en H_2 pur permet de récupérer plus de performance.

3.5 Séquences de polluants

Les figures suivantes présentent l'évolution de la tension de cellule pour deux essais de séquence de polluants avec 1 ppm de CO et 100 ppb de H_2S . Ces concentrations ont été comparées avec l'essai de 100 ppb de H_2S seul et en mélange avec l'essai à 1 ppm de CO.

Le premier essai de séquence suit l'ordre d'injection suivant (Figure 57, haut):

- 100 ppb de H_2S pendant 25 heures,
- puis 1 ppm de CO pendant 25 heures,
- et enfin le retour en H_2 pur pendant 25 heures.

Pour le second essai (Figure 57, bas), la structure est la même avec l'injection de :

- 1 ppm de CO pendant 25 heures,
- puis 100 ppb de H_2S pendant 25 heures,
- et enfin le retour en H_2 pur pendant 25 heures.

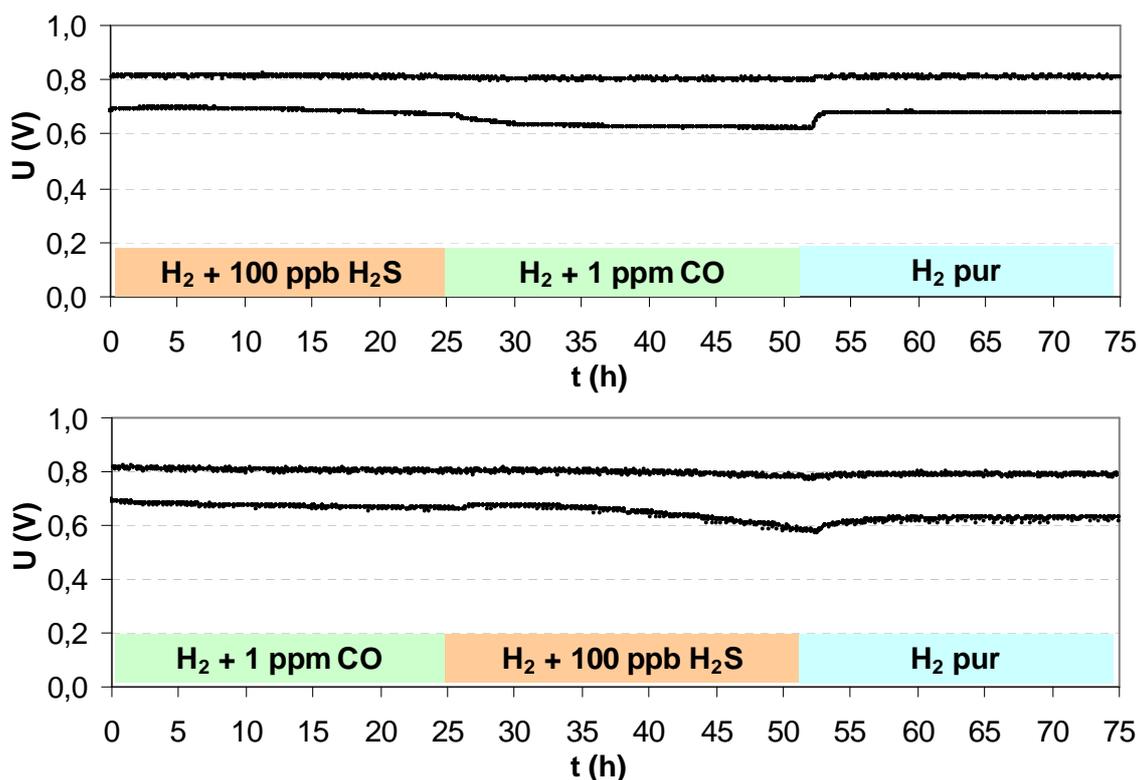


Figure 57. Evolution de la tension pour l'injection séquentielle des polluants dans H₂ (valeurs : Annexe 8 Tableau 17).

		Impact à 25h (%)	Impact à 50h (%)	Impact à 75h (%)
H ₂ + 100 ppb H ₂ S puis H ₂ + 1 ppm CO	à I _{min}	- 0,4	- 1,4	- 0,5
	à I _{max}	- 2,5	- 9,5	- 1,6
H ₂ + 1 ppm CO puis H ₂ + 100 ppb H ₂ S	à I _{min}	- 1,3	- 4,0	- 3,3
	à I _{max}	- 4,6	- 14,6	- 10,0

Tableau 26 : Données des essais de séquence H₂S puis CO.

Pour les séquences de polluants, nous définissons l'impact à 25h, de la même manière que nous avons défini l'impact à 50h.

La première séquence montre que l'injection de H₂S pendant les 25 premières heures n'a pas d'impact sur la tension. Lors des 25 heures suivantes **avec 1 ppm de CO, un état quasi stationnaire est atteint à I_{max}**, ce qui n'avait jamais été le cas avec cette concentration sur une durée de 50 heures. Cela signifie donc que le nombre de sites catalytiques empoisonné par le soufre est suffisamment important et donc que le potentiel est suffisamment haut localement pour que le taux de recouvrement en CO se stabilise sur cette durée. La perte de performance à la fin de la séquence d'injection des polluants est de 1% à I_{min} et de 9% à I_{max}. Les performances sont totalement récupérées lors du retour en H₂ pur.

Pour la seconde séquence, le CO entraîne une très légère perte de performance visible à I_{\max} par le décrochement à 25 heures lors du passage à l'injection de H_2S . En effet, le débit de H_2S ayant un impact très lent, l'arrêt de l'injection de CO équivaut sur la première heure à un retour en H_2 pur et donc à une récupération des performances. L'injection de H_2S entraîne une perte de performance équivalente aux 25 premières heures d'injection de H_2S seul. Le Tableau 26 montre que l'impact de cette séquence est partiellement réversible. Après le retour en H_2 pur, l'impact est 3% à I_{\min} et de 10% à I_{\max} . De plus, l'impact de cette séquence est plus important que l'impact de la séquence précédente.

Le débit de H_2S utilisé ayant un impact sur la tension de cellule plus lent que celui de CO, l'injection de H_2S en premier a peu d'impact. Lorsque H_2S est injecté en second, son impact est plus fort car le nombre de site actif de Pt est plus faible à cause du CO. L'impact de la séquence « CO puis H_2S » est donc moins réversible que la séquence inverse.

3.6 Synthèse des essais en cycles de courant

Cette étude en cycles de courant a permis de mettre en évidence une différence d'impact par rapport à l'étude à courant constant. Les polluants interagissent différemment selon la sollicitation, ce qui est principalement dû au fait que l'impact des polluants dépend de la densité de courant appliquée : l'impact augmente avec la densité de courant, comme le montrent les courbes de polarisation.

L'analyse des essais sur une période d'un cycle montre que le CO impacte rapidement et fortement la tension de cellule lorsque le débit dépasse $2,8 \mu\text{mol h}^{-1}$ (10 ppm).

De plus, cette étude a clairement montré la **possibilité d'arriver à une stabilisation de la tension de cellule avec H_2S** . Cette question n'était pas clairement tranchée dans la littérature. Le montage d'une électrode de référence dans la cellule nous a également permis d'émettre une proposition de mécanisme pour expliquer les différentes phases de l'essai.

L'étude des mélanges de polluant montre que l'impact est dominé par H_2S , pour la gamme de concentrations de polluant étudiée. Cependant, la récupération des performances est meilleure lorsque la concentration de CO est la plus élevée.

Enfin, l'injection séquencée de ces deux polluants entraîne des pertes de performances différentes selon l'ordre d'injection des polluants. L'impact des séquences de polluants dépend également sans doute de la durée de l'injection de chacun. Sur la durée de nos essais, la séquence avec H_2S en premier impacte moins les performances que dans l'autre ordre. Dans les deux cas, l'impact de CO est toujours réversible.

Partie 4 CONCLUSION

Cette étude a permis d'obtenir de nombreux résultats expérimentaux sur l'impact de CO et H₂S injectés individuellement, en mélange ou en séquence.

L'analyse de ces résultats a permis de montrer que l'extrapolation des tendances obtenues pour une gamme de conditions est très complexe du fait de la compétition ou synergie entre l'adsorption des polluants, l'hydrogène et l'eau présente dans l'environnement des sites actifs.

Plusieurs résultats uniques dans la littérature ont été obtenus. Ainsi, l'analyse des courbes de polarisation avec le CO a montré que les polluants entraînent un empoisonnement des sites catalytiques d'une partie de l'anode, ce qui entraîne un fonctionnement hétérogène de l'AME. A la cathode, les sites actifs situés en face de l'anode empoisonnée ne participent plus à la réduction de l'oxygène, ce qui entraîne une augmentation de la surtension cathodique globale.

De plus, nous avons montré que l'impact de H₂S, en cycles de courant comme à courant constant, peut conduire à une stabilisation de la tension de cellule à un niveau indépendant de la concentration de H₂S.

Les essais réalisés avec des mélanges CO + H₂S ont montré des impacts très différents selon la concentration de chaque impureté. L'impact peut aussi bien être dominé par le CO que par H₂S. Le retour en H₂ est toutefois meilleur lorsque la concentration en CO est importante.

La comparaison de l'étude en courant constant et en cycles de courant a montré que l'impact dépend fortement du type de sollicitation. La détermination d'une concentration limite pour la normalisation de la qualité de l'hydrogène doit donc reposer sur des essais correspondant aux applications. D'une manière générale, les applications des piles PEM fonctionnent en cycles de courant, les essais utilisés pour arbitrer les concentrations limites dans les normes doivent donc reposer sur des essais en cycles de courant. De plus, cette étude a montré que l'impact des polluants est plus lent et plus faible en cycles de courant qu'à courant constant.

Références :

- 1 R. Lin, B. Li, Y.P. Hou, J.M. Ma, *Int. J. Hydro. Ener.*, **34**, 2369-2376 (2009).
- 2 S. Dorn, G. Bender, K. Bethune, M. Angelo, R. Rocheleau, *ECS Trans.*, **16** (2) 659-667 (2008).
- 3 Research Solutions & Resources, Fitting EIS Data - Diffusion Elements – Warburg, Disponible en ligne : <http://www.consultrsr.com/resources/eis/diffusion.htm>
- 4 J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010, 16 - 21 mai 2010, Essen.
- 5 R. Borup *et al.*, *Chem. Rev.*, **107**, 3904-3951 (2007).
- 6 P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (11) A2256-A2271 (2005).
- 7 E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (1) B96-B105 (2007).
- 8 E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (11) B1106-B1114 (2007).
- 9 A.V. Virkar, Y. Zhou, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (6) B540-B547 (2007).
- 10 S.C. Ball, S.L. Hudson, D. Thompsett, B. Theobald, *J. Power Sources*, **171**, 18-25 (2007).
- 11 L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (1) A19-A22 (2004).
- 12 D.A. Stevens, M.T. Hicks, G.M. Haugen, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (12) A2309-A2315 (2005).
- 13 M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K.A. Friedrich, *Electrochim. Acta*, **52** 2328-2336 (2007).
- 14 H.M. Yu, J.O. Schumacher, M. Zobel, C. Hebling, *J. Power Sources*, **145**, 216-222 (2005).
- 15 C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.-Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (11) B1115-B1120 (2007).
- 16 J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, *Fuel Cells*, **5** (2) 302-308 (2004).
- 17 A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1549 (2003).
- 18 A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *ECS Trans.*, **3** (1), 519-529 (2006).
- 19 ISO/DIS 14687-2, Hydrogen fuel – product specification – part 2 : proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles, 2011.
- 20 N. Wagner, E. Gülzow, *J. Power Sources*, **127**, 341 (2004).
- 21 R. Jiang, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2) A1329-A1340 (2005).
- 22 M. Ciureanu, H. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (11) 4031-4040 (1999).
- 23 Rapport d'avancement à t0+18, Projet POLIMPAC, juin 2008.
- 24 Rapport d'avancement à t0+24, Projet POLIMPAC, novembre 2008.
- 25 M. Murthy, M. Esayian, W-k Lee, J.W. Van Zee, *J. Electrochem. Soc.*, **150** A29 (2003).
- 26 G.A. Camara, E.A. Ticianelli, S. Mukerjee, S.J. Lee, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A748 (2002).
- 27 S.J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **44** 3283 (1999).

- 28 R. Jiang, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1329, (2005).
- 29 W. Wang, *J. Power Sources*, **191**, 400, (2009).
- 30 Q. Li, R. He, J.A. Gao, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1599 (2003).
- 31 Z. Qi, C. He, A. Kaufman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A204, (2001).
- 32 Z. Qi, C. He, A. Kaufman, *J. Power Sources*, **111**, 239 (2002).
- 33 N. Zamel, X. Li, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1** (2010).
- 34 S. Gottesfeld and J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2651 (1988).
- 35 J.J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.*, **25**, 695 (2001).
- 36 G. Bender, T.A. Zawodzinski, *Electrochem. Soc. Meeting*, October 2002, Salt Lake City (USA).
- 37 D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A.R. Kucernak, *J. Power Sources*, **133**, 205-213 (2004).
- 38 C. Bonnet, L. Franck-Lacaze, S. Ronasi, S. Besse, F. Lopicque, *Chem. Engin. Sci.*, **65**, 3050-3058 (2010).
- 39 M.V. Santis Alvarez, PhD thesis, (2006).
- 40 V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, *Electrochem. Acta*, **55**, 5683-5694 (2010).
- 41 Z. Shi, D. Song, J. Zhang, Z.-S. Liu, S. Knights, R. Vohra, NY. Jia, D. Harvey, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (7) B609-B615 (2007).
- 42 A.A. Shah, F.C. Walsh, *J. Power Sources*, **185**, 287-301 (2008).
- 43 Generalic, Eni. "EniG. Tableau périodique des éléments." 3 Jan. 2012. KTF-Split. En ligne : <http://www.periodni.com/fr/>.

Chapitre IV - Modélisation

Après une présentation des étapes du processus de modélisation, ce chapitre se focalise sur les apports au modèle MEMEPhys qui ont permis de réaliser les simulations dans des conditions plus proches du fonctionnement de la pile. Ce chapitre décrit notamment les mécanismes entrant en jeu dans le fonctionnement d'une pile à combustible en H₂ pur ainsi qu'en présence de CO et/ou de H₂S.

Partie 1 LA METHODE

Le choix de développer un modèle multi-échelles a été détaillé dans le Chapitre II. Cette partie décrit la méthode utilisée pour modéliser l'impact des impuretés de l'hydrogène dans les conditions de fonctionnement d'une pile PEM.

1.1 Les étapes

Le développement du modèle comprend plusieurs étapes avant la réalisation et l'analyse des simulations. Ainsi, Spérandio *et al.* décrivent les principales étapes d'un projet de modélisation résumé par le synoptique de la Figure 1 [1]. Nous utilisons également cette méthode pour le développement de notre modèle.

- **Définition du projet, collecte des données et structuration du modèle.** Ces deux premières étapes ont déjà été réalisées. En effet, les bases du modèle MEMEPhys ont été établies au cours de la thèse de Franco au laboratoire [2]. Le modèle étant modulaire, de nombreux ajouts ont été réalisés par la suite. Citons par exemple, la description de la dissolution du Pt [3], de la corrosion du carbone [4], de l'empoisonnement par le CO [5], ou encore de la dégradation chimique de la

membrane [6,7]. Les essais réalisés au laboratoire ou publiés dans la littérature fournissent les données expérimentales de fonctionnement d'une pile PEM en H₂ pur et dans différentes conditions de fonctionnement. Ces résultats sont comparés aux simulations du modèle. D'autres données liées à l'impact des polluants de l'H₂ ont été collectées et présentées dans le Chapitre III.

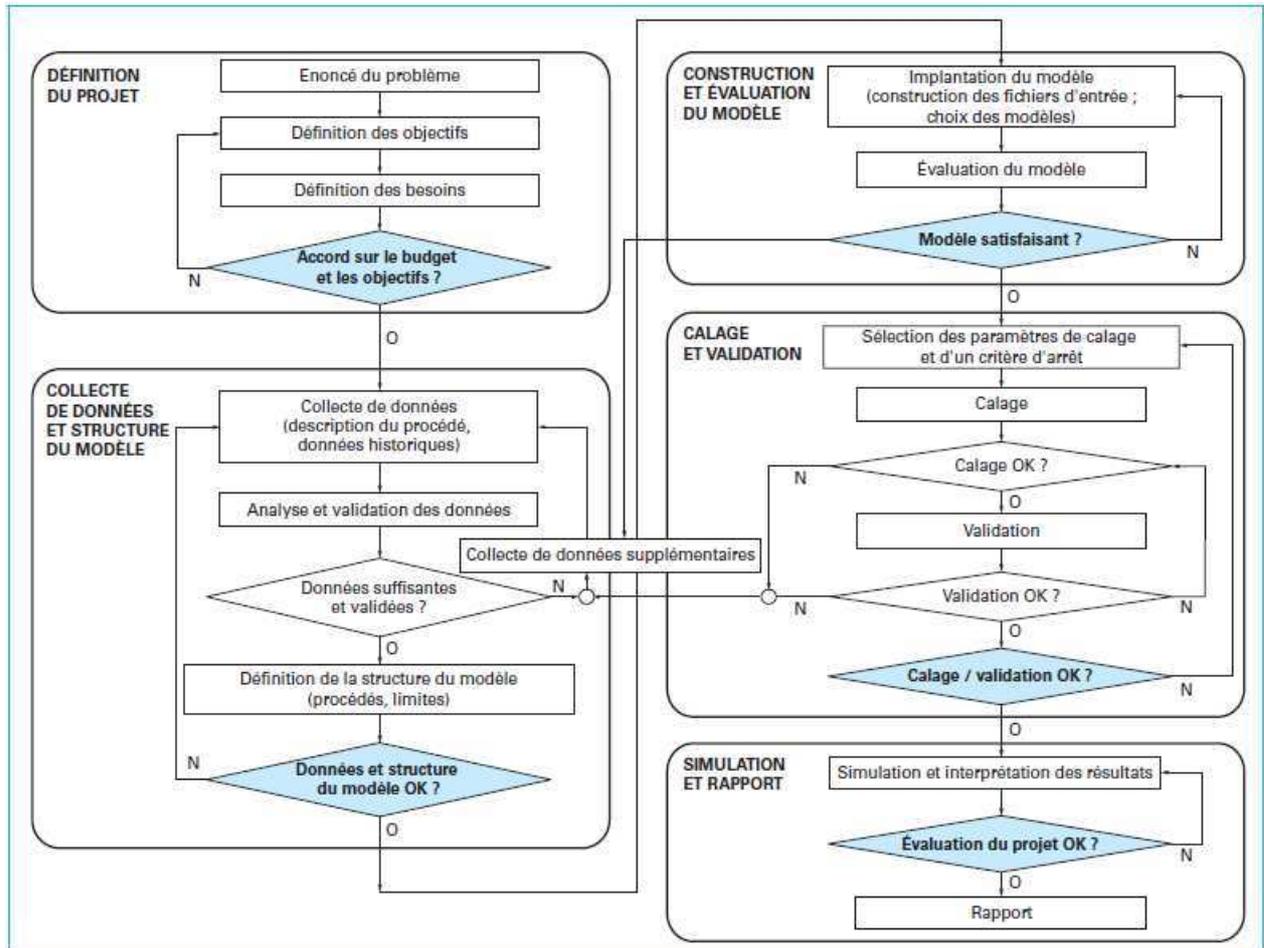


Figure 1 : Principales étapes d'un projet de modélisation [1].

- **Construction et évaluation.** Cette étape est étudiée dans ce chapitre qui présente les améliorations du modèle de base : description de phénomènes fluidiques dans les canaux et les GDL, description plus fine de la double couche électrochimique, ajout des cinétiques de réaction de H₂S sur le platine pour décrire l'empoisonnement par H₂S et par les mélanges CO/H₂S. Toutes ces modifications constituent une évolution du modèle dans le but de rapprocher les simulations des résultats expérimentaux.
- **Calage et validation du modèle.** C'est l'étape la plus difficile. L'implémentation d'équations mathématiques traduisant les phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans la pile suppose de connaître de nombreux paramètres. Par exemple, les énergies d'adsorption peuvent être issues des méthodes de calculs atomistiques (cf. Chapitre II, § 1.9.2). Autre exemple : les coefficients de diffusion peuvent être déterminés par des tests expérimentaux. Beaucoup de données sont également disponibles dans la littérature. Pour les grandeurs qui n'ont jamais été déterminées par

l'expérience ou par le calcul, la méthode choisie est le calage. Cette méthode consiste à ajuster les paramètres de manière à ce que la simulation reproduise la mesure. Les paramètres calés dans ce travail sont principalement les constantes cinétiques. Les simulations peuvent être analysées lorsque le calage est terminé et que le modèle a été validé.

Dans toute la suite du chapitre, nous discutons des limitations du modèle d'origine avant de présenter les améliorations apportées dans le cadre de cette étude :

- **Modèle d'origine.** Ce modèle a servi de base à ce travail. Il correspond au modèle développé par Franco *et al.* dans le cadre de l'étude de l'impact du CO à l'anode et de la corrosion du carbone cathodique [5,8]. Les modules décrivant les mécanismes de dégradation des matériaux ont été retirés pour simplifier le modèle. Les limitations de ce modèle sont présentées dans la partie suivante (cf. § 1.2).
- **Modèle développé dans ce travail.** Le détail des améliorations^a est présenté dans la Partie 2 de ce chapitre. L'objectif de ce modèle est de simuler l'impact des impuretés de l'hydrogène dans les conditions opératoires utilisées expérimentalement.

Ces deux modèles sont implémentés dans Matlab/Simulink avec le solveur à pas de temps variable « ode23s ».

La partie suivante présente un état de l'art du modèle ayant servi de base aux développements effectués dans cette étude.

1.2 Limitations du modèle d'origine

Les principales hypothèses sur lesquelles repose le modèle d'origine sont présentées ici.

- La définition du système modélisé est identique aux premières versions du modèle [2,9,10]. En effet, le modèle reproduit un **AME simplifié** (couches actives et membrane). La membrane est assimilée à une résistance ohmique. Pour les électrodes, la description du transport de matière est limitée à la diffusion des espèces dans le film d'ionomère recouvrant le catalyseur.
- L'épaisseur réelle de ce film dépend de la formulation initiale de l'encre catalytique. Dans ce modèle, elle est supposée indépendante et égale à 100 nm [2,9,10].

Les conditions opératoires utilisées dans le modèle d'origine sont des conditions idéales :

- Les réactifs dissous dans le film d'ionomère sont supposés être à l'équilibre de saturation avec les réactifs en phase gazeuse dans les pores (loi de Henry). La **concentration en réactifs** au voisinage des sites actifs est donc fonction de la pression dans l'électrode, **quelle que soit la valeur du courant**.
- La cathode est alimentée en **oxygène pur**.
- L'AME est supposé **entièrement hydraté** (HR = 100%). Le transport d'eau est donc négligé.

^a Nous entendons par améliorations du modèle, toutes les modifications qui ont permis de rapprocher les simulations des résultats expérimentaux.

- Le modèle est **isotherme**. Les cinétiques de réactions ne décrivent ni la production ni la consommation de chaleur.
- Le modèle ne comprend qu'**une seule maille**. Les conditions de fonctionnement sont supposées homogènes sur toute la surface.

Ce modèle ne prend donc pas en compte la gestion dynamique des flux de gaz, les rapports à la stœchiométrie, les humidités relatives ou l'alimentation en air à la cathode.

Le modèle de double couche électrochimique et les approximations sont décrits au Chapitre II § 2.5. Bien que ce modèle permette de reproduire qualitativement certaines tendances expérimentales, les hypothèses et approximations faites sur le cœur du modèle ne permettent pas de reproduire quantitativement les performances d'une pile à combustible alimentée en H₂ pur (cf. Chapitre V partie 2).

Le paragraphe suivant présente les inconvénients des limitations détaillées ci-dessus avant de proposer les voies de développement nécessaires pour modéliser l'impact des impuretés de l'hydrogène sur les piles PEM dans les conditions de fonctionnement des applications.

1.3 Problématique et voies de développement

Les conditions opératoires expérimentales de ce travail sont éloignées des conditions idéales utilisées dans le modèle d'origine. Il est donc nécessaire de modifier ce modèle pour utiliser les conditions d'essais pour les simulations.

De plus, le chapitre II a montré que la présence d'une impureté dans l'hydrogène entraîne une perturbation des performances de l'anode, mais aussi de la cathode. La description du cœur du modèle doit pouvoir reproduire le lien entre les deux électrodes.

Enfin, le modèle doit être validé pour le fonctionnement en hydrogène pur avant de modéliser l'impact des impuretés.

Ce paragraphe présente les axes de développement et d'amélioration du modèle pour prendre en compte l'effet des conditions opératoires sur le fonctionnement de la pile. La plupart des extensions du modèle ont été faites sur la base de travaux de modélisation d'un « système de pile à combustible » développés au laboratoire [11,12].

- La structure du modèle est élargie à l'échelle de la **monocellule**. Une première phase de développement a consisté à **décrire le transport et les bilans de matière dans les canaux et les GDL**. Cette première amélioration permet la gestion dynamique des flux de gaz et donc la **prise en compte des rapports à la stœchiométrie**. La quantité de réactifs à proximité des sites catalytiques est donc maintenant ajustée en fonction du courant.
- La description des bilans et des phénomènes de transport de matière a également permis d'ajouter le **choix d'alimentation de la cathode (air ou oxygène)** comme pour les essais.
- La **gestion diphasique de l'eau** (vapeur et eau liquide) dans l'ensemble de la cellule a été ajoutée au modèle pour décrire le fonctionnement avec une hydratation non-idéale. Les

humidités relatives des gaz en entrée de cellule sont ainsi prises en compte. Elle permet par ailleurs de décrire la saturation en eau dans les GDL et donc le noyage de l'AME.

- Dans un premier temps, le modèle reste isotherme. Pour les essais expérimentaux, le système de chauffage de la cellule permet de maintenir la même température pour des densités de courant inférieures à 1 A cm^{-2} . Nos simulations seront donc limitées aux densités de courant inférieures à cette valeur.
- L'épaisseur du film d'ionomère doit être déterminée à partir de la formulation de l'encre catalytique. Une amélioration de la description de la structure de la couche active a donc été réalisée en tenant compte de la composition de l'encre et de la répartition de l'ionomère sur le carbone.
- D'autres améliorations ont été nécessaires pour caler les performances en H_2 pur aux données expérimentales dans les conditions de fonctionnement. Ainsi, une description plus rigoureuse de la double couche électrochimique que dans la version du modèle précédente, a été nécessaire. Enfin, la modélisation des cinétiques de réaction à l'anode ainsi que les critères de validation pour le calage des cinétiques d'empoisonnement par le CO et le H_2S sont présentés.
- Un début de couplage de ce modèle avec les mécanismes de dégradation a été initié avec le traitement de la maturation d'Ostwald décrit en Annexe 9.

Partie 2 APPORTS AU MODELE

Le modèle est structuré en modules imbriqués les uns dans les autres, ce qui permet l'aspect multi-physique de l'approche (cf. Chapitre II). L'architecture du modèle développé dans cette étude est rappelée à la Figure 2.

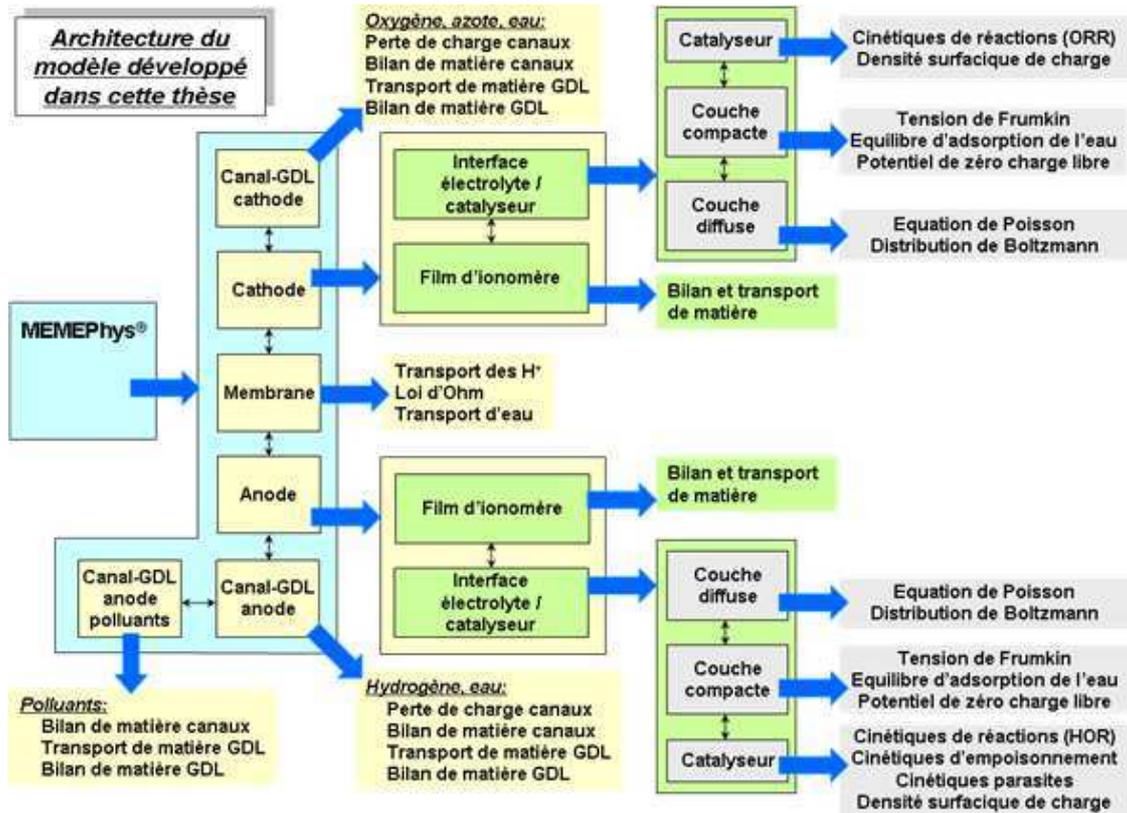


Figure 2. Architecture du modèle développé dans cette étude.

De chaque côté de la membrane, les bilans et le transport de matière sont décrits dans les canaux et les GDL. A l'échelle de la couche active, les espèces diffusent dans le film d'ionomère jusqu'à l'interface électrolyte/catalyseur. A cette interface, le modèle de double couche électrochimique décrit le profil de potentiel ainsi que la distribution des espèces ioniques à proximité de la surface du catalyseur où ont lieu les réactions électrochimiques.

Cette partie décrit les principales améliorations faites dans le modèle. Celles-ci se divisent en trois catégories : la structure de la couche active, les phénomènes fluidiques et la double couche électrochimique.

2.1 Structure de la couche active

La description de la couche active a été améliorée par la détermination de l'épaisseur du film d'ionomère en fonction de paramètres expérimentaux (composition de l'encre, épaisseur de la couche active et type de carbone). L'épaisseur du film d'ionomère sur le catalyseur est déterminée par l'Équation 1.

$$e_{ionomère} = \frac{\mathcal{E}_{ionomère}}{\left(\frac{S_{ionomère / carbone}}{V_{CA}} \right)_{eff}}$$

Équation 1 : Epaisseur du film d'ionomère.

Avec $\varepsilon_{ionom\grave{e}re}$ la fraction volumique d'ionomère dans la couche active, $S_{ionom\grave{e}re/carbone}$ la surface des grains de carbone imprégnés d'ionomère et V_{CA} le volume de la couche active. Le noir de carbone utilisé comme support catalytique dans les couches actives est structuré en agglomérats (Figure 3) [13].

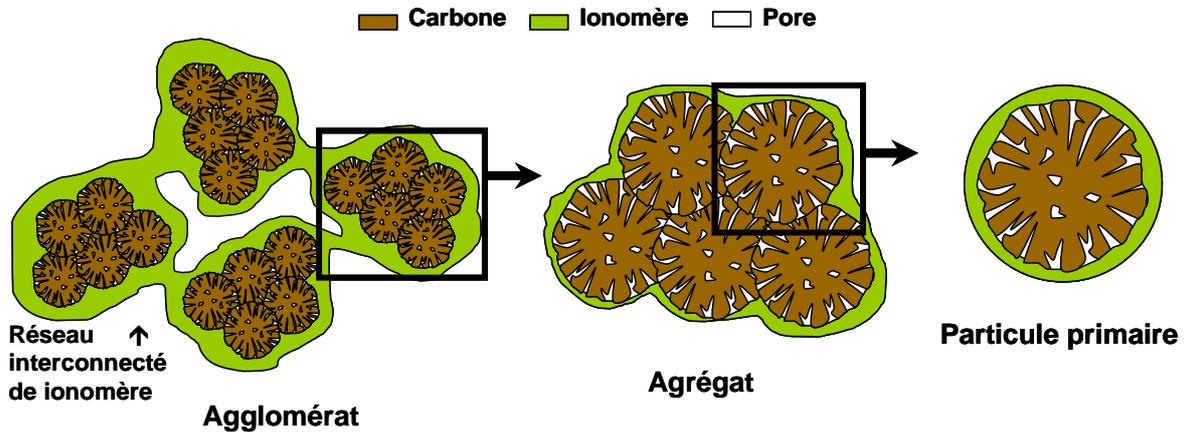


Figure 3 : Structure de la couche active.

Chaque agglomérat est composé d'agrégats de carbone connectés par un réseau d'ionomère. Un agrégat est un ensemble de particules primaires de carbone. Deux hypothèses sont faites pour déterminer la surface des grains de carbone imprégnés d'ionomère.

- Il n'y a pas d'ionomère dans les pores des particules primaires,
- Il n'y a pas d'ionomère à l'intérieur des agrégats [14].

Nous pouvons donc approximer la surface couverte d'ionomère à la surface externe des agrégats.

$$S_{ionom\grave{e}re/carbone} = S_{agr\acute{e}gat} \times \frac{m_C}{\rho_C \times V_{agr\acute{e}gat}}$$

Équation 2 : Surface des grains de carbone imprégnés d'ionomère.

Avec $S_{agr\acute{e}gat}$ la surface d'un agrégat de carbone, m_C la masse de carbone, ρ_C la masse volumique du carbone et $V_{agr\acute{e}gat}$ le volume des agrégats de carbone.

La totalité de la surface de platine n'est pas en contact avec l'ionomère et/ou le carbone. Le coefficient d'utilisation du platine définit donc le rapport de la surface active réelle sur la surface active théorique. Ce coefficient dépend, entre autres, du procédé de fabrication de l'encre catalytique et de l'électrode. Sa valeur est dans un premier temps fixée arbitrairement. Un ordre de grandeur peut être obtenu en comparant la surface théorique à la surface mesurée par voltampérométrie cyclique. La surface mesurée par cette méthode surestime cependant la surface active réelle car elle ne nécessite pas l'accès des gaz.

L'observation de la structure des nanoparticules de platine dans la couche active montre une prédominance de la morphologie cuboctaèdre tronqué [15]. Un cuboctaèdre tronqué est composé de plan de platine (100) et (111) ainsi que d'arêtes et de coins (Figure 4).

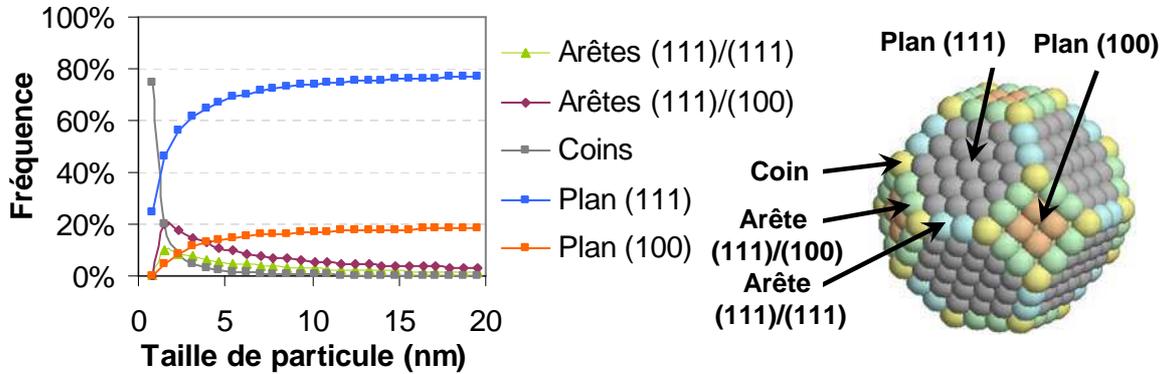


Figure 4 : Répartition des atomes de platine dans un cuboctaèdre tronqué.

Etant donnée la répartition des atomes de platine à la surface des nanoparticules, la surface catalytique est modélisée par un plan de platine (111). Le nombre maximum de sites actifs par unité

de surface est donc fonction du diamètre d'un atome de platine : $n^{\max} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{d_{Pt}^2}$.

La formulation utilisée au laboratoire pour les encres catalytiques a été prise en compte. Les autres paramètres sont présentés dans le Tableau 1. Les caractéristiques des AME utilisés pour les simulations sont présentées dans le chapitre V.

Paramètre	Valeur	Unité
Taille agrégats de carbone	250	nm
Masse volumique du carbone	2267	kg m ⁻³
Masse volumique du platine	21470	kg m ⁻³
Masse volumique de l'ionomère	2100	kg m ⁻³
Diamètre d'un atome de Pt, d_{Pt}	0,278	nm

Tableau 1. Paramètres structuraux de la couche active.

2.2 Transport de matière

La description du transport de matière ajoutée au modèle permet la prise en compte dans le modèle de la gestion dynamique des flux ainsi que de la gestion de l'eau dans les canaux, les GDL, les couches actives et la membrane (Figure 5).

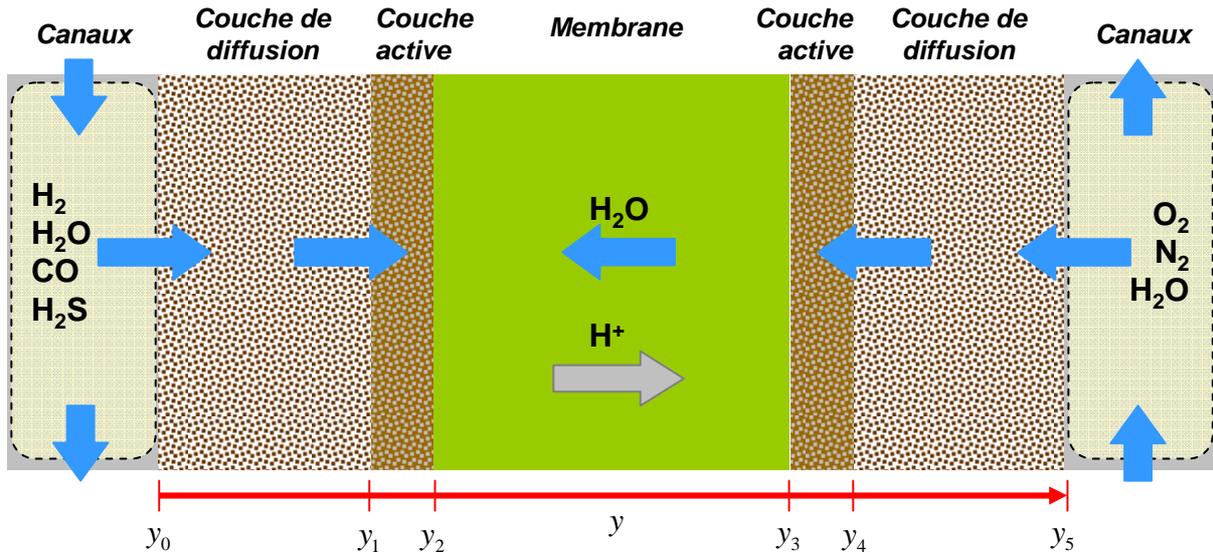


Figure 5 : Modélisation de la monocellule.

2.2.1 Canaux

Les débits d'entrée de l'anode (Équation 3) et de la cathode (Équation 4) sont déterminés à partir du courant demandé et des rapports à la stœchiométrie.

$$Q_{H_2} \text{ (mol/s)} = St_{Anode} \times \frac{I}{2 \times F}$$

Équation 3 : Débit d'hydrogène.

$$Q_{Air} \text{ (mol/s)} = St_{Cathode} \times \frac{I}{0,21 \times 4 \times F}$$

Équation 4 : Débit d'air.

avec I le courant, F la constante de Faraday, St_{anode} le rapport à la stœchiométrie d'hydrogène et $St_{cathode}$ le rapport à la stœchiométrie d'air. La valeur 0,21 représente le ratio d'oxygène dans l'air. Les canaux ne sont pas discrétisés entre l'entrée et la sortie, mais sont assimilés à un volume homogène dans lequel est fait un bilan de matière pour déterminer la concentration C de chaque espèce i (Équation 5). V_{canal} est estimé à $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

$$\frac{dC_i^{canal} \text{ (mol/m}^3\text{)}}{dt} = \frac{y_i^E \times Q_{total}^E + J_i^{GDL} \times S_{electrode} - y_i^S \times Q_{total}^S}{V_{canal}}$$

Équation 5 : Bilan de matière.

avec y_i la fraction molaire du composé i en entrée ou en sortie, Q_{total} le débit total en entrée ou en sortie et J_i^{GDL} le flux du composé i vers les couches de diffusion.

La composition du mélange des gaz réactifs est déterminée à partir des conditions d'humidité relative en entrée de pile et de la présence éventuelle d'impureté. La pression dans le canal de pile est déterminée à partir de la loi des gaz parfaits (Équation 6). Le débit total de gaz en entrée de l'anode est donc le rapport du débit d'hydrogène sur la fraction molaire d'hydrogène. Le débit total de gaz en sortie est calculé à partir de la perte de charge liée au design des canaux (Équation 7).

$$P^{canal} = \sum_i C_i^{canal} \times R \times T$$

Équation 6 : Loi des gaz parfaits.

$$Q_{totale}^S \left(\frac{mol}{s} \right) = \frac{P^{canal} - P^S}{K_{PC}}$$

Équation 7 : Détermination du flux de sortie.

avec K_{PC} le coefficient de perte de charge, R la constante des gaz parfaits et T la température en K. Les conditions aux limites sont déterminées à l'entrée des canaux par les conditions de fonctionnement (HR, rapport à la stœchiométrie, courant, température) et à la sortie par la pression.

2.2.2 Couches de diffusion

Les couches de diffusion sont modélisées en une seule maille et en régime stationnaire. Les conditions aux limites sont imposées par le bilan de matière pour les concentrations, et la loi des gaz parfaits pour les pressions, dans les canaux (y_0 et y_5) et à l'interface avec la couche active (y_1 et y_4) (Figure 5).

Le transport de matière (hydrogène et eau à l'anode ; oxygène, azote et eau à la cathode) dans la GDL est soumis à deux contributions, un flux diffusif et un flux convectif. En accord avec les travaux antérieurs du laboratoire, nous avons choisi de décrire la diffusion des espèces les unes dans les autres et dans le milieu suivant l'équation de Stefan-Maxwell modifiée avec un terme de diffusion de Knudsen (Équation 8) [16,17].

$$\frac{J_i^d}{D_{i,Kn}} + \sum_j \frac{x_j \cdot J_i^d - x_i \cdot J_j^d}{D_{ij}} = -\frac{P_g}{R.T} \nabla_y x_i - \frac{x_i}{R.T} \nabla_y P_g$$

Équation 8 : Equation de Stefan-Maxwell modifiée [16].

avec J_i^d le flux diffusif de l'espèce i , $D_{i,Kn}$ le coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i , x_i la fraction molaire de l'espèce i , D_{ij} le coefficient de diffusion binaire relatif aux espèces i et j , P_g la

pression de gaz, R la constante des gaz parfaits et T la température. Le premier terme (Knudsen) de cette équation correspond aux chocs des molécules sur les parois, le second terme correspond aux chocs des molécules entre elles, le troisième terme correspond au gradient de fraction molaire et enfin, le quatrième terme correspond au gradient de pression. La résolution de cette équation pour la détermination des flux passe par l'écriture de l'Équation 8 sous forme d'un système matriciel et l'inversion de cette matrice.

A l'anode, la prise en compte de la présence d'impuretés dans l'hydrogène augmente le nombre d'espèces. La résolution des équations modifiées de Stefan-Maxwell est alors beaucoup plus complexe. Cependant, les impuretés étant dans des concentrations très faibles, leur effet est négligeable sur la diffusion des autres espèces, qui est donc toujours représentée par l'Équation 8. La diffusion des impuretés peut être décrite en parallèle suivant la loi de Fick (Équation 9).

$$J_i^d = -D_i \cdot \nabla_y C_i$$

Équation 9 : Equation de Fick.

avec J^d le flux diffusif, D le coefficient de diffusion et C la concentration. Chaque coefficient de diffusion est multiplié par une correction de Bruggeman pour prendre en compte la porosité et la tortuosité de la GDL, et par un terme relatif à la saturation en eau liquide dans la GDL (Équation 10) [18].

$$D^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times (1-s)^{1.5} \times D$$

Équation 10 : Coefficient de diffusion effectif.

Avec ε la porosité, τ la tortuosité, s la saturation en eau liquide et D le coefficient de diffusion. Les coefficients de diffusion utilisés dans le modèle pour les GDL sont identiques à ceux du modèle « système » [12].

La convection des espèces en phase gaz et en phase liquide, suit la loi de Darcy (Équation 11) [18].

$$\begin{cases} J_g^c = -\frac{K_g}{\mu_g} \times \nabla_y P_g & \text{pour les gaz,} & \text{avec } K_g = K \times (1-s)^3 \\ J_l^c = -\frac{K_l}{\mu_l} \times \nabla_y P_l & \text{pour l'eau liquide,} & \text{avec } K_l = K \times s^3 \end{cases}$$

Équation 11 : Equation de Darcy.

Avec K la perméabilité (en m^2), s la saturation en eau et μ la viscosité dynamique (Pa s). La pression de la phase liquide est la différence entre la phase gaz et la pression capillaire. La pression capillaire est déterminée par l'Équation 12.

$$P_c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{K}} \times \sigma \times \cos \theta \times J(s)$$

Équation 12 : Pression capillaire.

Avec ε la porosité, K la perméabilité, σ la tension de surface, θ l'angle de mouillage et $J(s)$ la fonction de Leverett (Équation 13). Les valeurs des paramètres utilisées sont identiques à celles du modèle « système » [12].

$$J(s) = 1,417 \times (1-s) - 2,12 \times (1-s)^2 + 1,263 \times (1-s)^3$$

Équation 13 : Fonction de Leverett.

Pour chaque composé en phase gaz, le flux de matière est la somme du flux diffusif et du flux convectif (Équation 14).

$$J_i^{GDL} = J_i^d + C_i \times J_g^c$$

Équation 14 : Flux total.

Avec J^d le flux diffusif et C la concentration de l'espèce i et J_g le flux convectif de la phase gaz.

La présence d'eau liquide est testée en comparant la concentration d'eau à la pression de saturation (Tableau 2). La démonstration de l'équation qui donne la saturation s pour une concentration d'eau supérieure à la concentration de saturation est faite en Annexe 10.

	$C_{H_2O} < \frac{P_{sat}}{R \times T}$	$C_{H_2O} > \frac{P_{sat}}{R \times T}$
Quantité d'eau en phase vapeur	$C_{vap} = C_{H_2O}$	$C_{vap} = \frac{P_{sat}}{R \times T}$
Saturation en eau liquide	$s = 0$	$s = \frac{(C_{H_2O} - C_{vap}) \times V_m}{1 - C_{vap} \times V_m}$

Tableau 2. Changement d'état de l'eau dans les couches de diffusion.

La saturation en eau liquide est donc le rapport du volume d'eau liquide sur le volume de pore total dans la GDL.

2.2.3 Couche active

2.2.3.1 Cas de l'eau

Dans le cas de l'eau, nous supposons que l'eau est répartie de manière homogène dans le film d'ionomère de la couche active qui est donc modélisé par une seule maille (Figure 6).

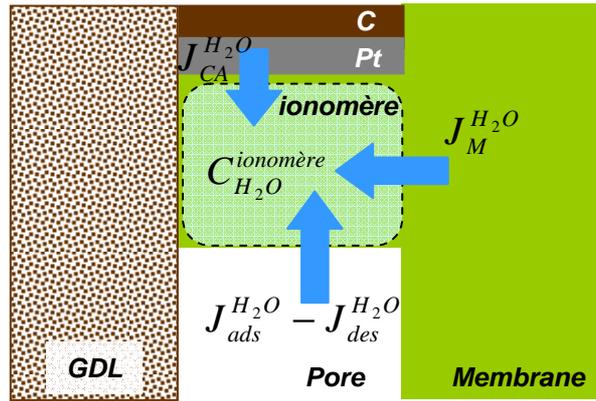


Figure 6 : Modélisation de la couche active pour l'eau.

Dans cette zone, le chargement en eau est exprimée par λ , le nombre de molécules d'eau par groupement acide sulfonique. Cette grandeur adimensionnelle est reliée à la concentration d'eau dans l'ionomère par l'Équation 15.

$$\lambda = C_{H_2O}^{ionomère} \times \frac{E_w}{\rho_{Nafion}}$$

Équation 15 : Lien entre le chargement en eau et la concentration d'eau dans l'ionomère.

En absence d'eau liquide (activité de la vapeur d'eau inférieure à 1), cette grandeur à l'équilibre est déterminée par une expression empirique [19]. Le chargement en eau dans l'ionomère évolue ensuite linéairement jusqu'à la saturation de l'ionomère ($\lambda_{éq} = 22$) qui est atteinte lorsque l'eau liquide occupe 10% du volume libre de la GDL, valeur choisie arbitrairement (Équation 16, Figure 7). Nous supposons ainsi que la membrane peut être saturée en eau sans que l'électrode soit complètement noyée ($s=1$). La saturation en eau liquide s dans la couche active correspond à la saturation en y_1 et y_4 (Figure 5).

$$\begin{cases} 0 < a < 1 & \lambda_{éq} = 0,043 + 17,81 \times a - 39,85 \times a^2 + 36 \times a^3 \\ 0 < s < 0,1 & \lambda_{éq} = 14,003 + 79,57 \times s \\ 0,1 < s < 1 & \lambda_{éq} = 22 \end{cases}$$

Équation 16 : Chargement en eau à l'équilibre.

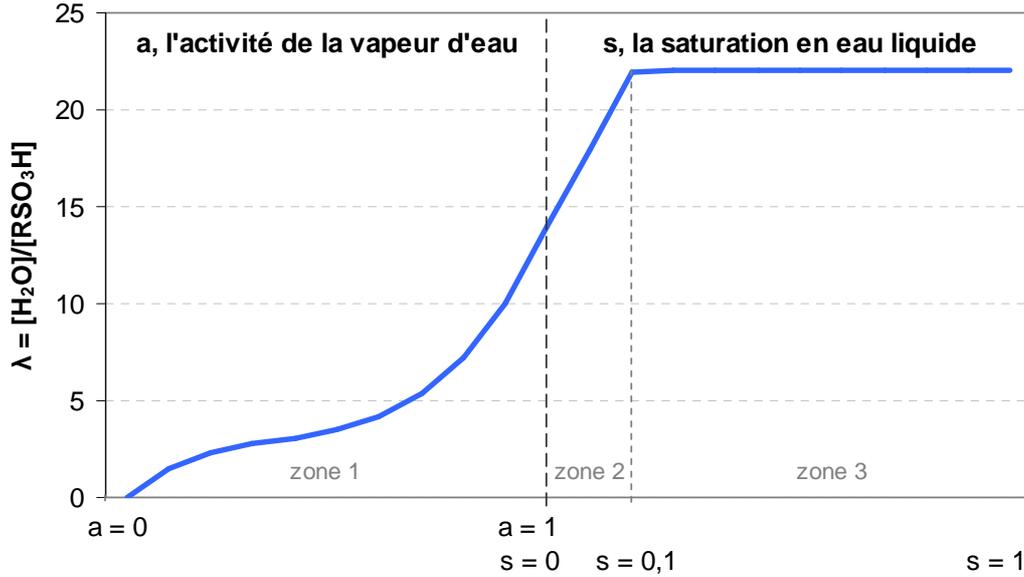


Figure 7 : Hydratation de l'ionomère en fonction de la quantité et de l'état de l'eau [19].

Le bilan de l'eau est défini par Équation 17.

$$e_{ionomère} \times \frac{dC_{H_2O}^{ionomère}}{dt} = J_{H_2O}^{membrane} + J_{H_2O}^{CA} + J_{H_2O}^{ads/des}$$

Équation 17 : Bilan de l'eau dans la couche active.

Les flux sources pour le bilan de matière de l'eau sont :

- le flux d'eau qui traverse la membrane (cf. § 2.2.4),
- le flux d'eau produite ou consommée sur le catalyseur,
- le flux d'eau issu de la cinétique d'adsorption/désorption entre l'ionomère et les pores.

Le transfert d'eau entre le film d'ionomère et les pores est décrit par une cinétique d'adsorption et de désorption (Équation 18).

$$J_{H_2O}^{ads/des} = k_{ads/des} \times \frac{(\lambda - \lambda_{eq})}{S_{active}}$$

Équation 18 : Cinétique de transfert de l'eau.

avec $k_{ads/des}$ la constante cinétique d'adsorption ou de désorption. La constante $k_{ads/des}$ a été estimée à $- 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}$.

2.2.3.2 Gaz réactifs et impuretés

Pour les autres composés, la couche active est modélisée par la diffusion (loi de Fick) et les bilans de matière dans l'épaisseur du film d'ionomère (Figure 8). Cette épaisseur est discrétisée en quatre parties.

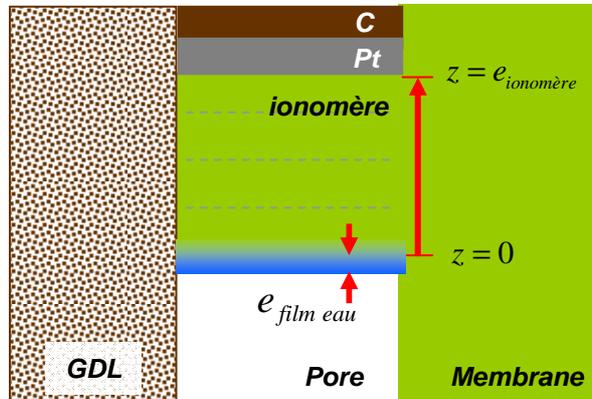


Figure 8 : Modélisation de la couche active pour les autres composés.

Selon la saturation en eau dans les GDL, un film d'eau peut être présent à la surface de l'ionomère. L'épaisseur de ce film d'eau est donnée par l'Équation 19.

$$e_{film\ eau} = \frac{s \times \varepsilon \times V_{GDL}}{S_{active}}$$

Équation 19 : Epaisseur du film d'eau.

Avec s la saturation en eau liquide, ε la porosité de la GDL, V_{GDL} le volume de la GDL et S_{active} la surface active. Les gaz dissous diffusent à travers cette épaisseur de film d'eau puis le film d'ionomère.

Bien que la dissolution des gaz réactifs dans l'ionomère ait été relativement bien étudiée, toutes les études n'aboutissent pas aux mêmes conclusions. Haug *et al.* rapportent cinq valeurs de solubilité différentes pour l'oxygène dans le Nafion® 117, allant de $7,2 \text{ mol m}^{-3}$ à 26 mol m^{-3} pour des températures allant de 20°C à 30°C [20]. Ogumi *et al.* mesurent des solubilités pour l'oxygène et pour l'hydrogène beaucoup plus grandes dans le PTFE et le Nafion® que dans l'eau [21]. Pour Mann *et al.*, la quantité d'eau et la forme du Nafion® ont une grande influence sur la solubilité des gaz [22].

Nous avons choisi d'écrire la dissolution des gaz réactifs et des impuretés dans l'ionomère comme une égalité des potentiels chimiques. Nous définissons l'enthalpie libre de dissolution du composé gazeux X dans l'ionomère par la différence des potentiels chimiques standards (Équation 20). Cette grandeur doit être négative pour que le transfert de matière se fasse du milieu poreux vers l'ionomère.

$$\Delta G_{AdsX / ionomère} = \mu_X^{ionomère} - \mu_X^{pore}$$

Équation 20 : Enthalpie standard de dissolution.

L'équilibre des potentiels chimiques est équivalent à la loi de Henry. Une amélioration supplémentaire consisterait à décrire une cinétique de dissolution des espèces dans l'ionomère. Le Tableau 3 présente les enthalpies libres de dissolution des différents composés utilisés dans le modèle.

Composé	$\Delta G_{AdsX / ionomère}$ (kJ mol ⁻¹)	Sources
H ₂	- 9,05	Conversion de la constante de Henry de [22]
O ₂	- 5,88	[23]
CO	- 3,74	[23]
CO ₂	- 3,74	Supposée identique au CO
H ₂ S	- 7,61	[23]

Tableau 3. Enthalpie libre de dissolution.

L'expression de la concentration de l'espèce X dissoute dans l'ionomère est donnée par l'Équation 21.

$$C_X^{ionomère}(z=0) = \frac{p_X}{P_0} \times e^{\frac{-\Delta G_{AdsX / ionomère}}{R \times T}}$$

Équation 21 : Egalité des potentiels chimiques.

avec C la concentration dans l'ionomère, P° la pression standard. La pression partielle p_X dans les pores est calculée à partir de la loi des gaz parfaits et des concentrations en y_1 et y_4 .

Les conditions aux limites sont donc les concentrations et les flux de transport de matière à l'interface avec la GDL (y_1 et y_4), ainsi que les flux de consommation ou de production à la surface catalytique ($z = e_{ionomère}$).

2.2.4 Membrane

La membrane est modélisée en une seule maille. Les conditions aux limites sont imposées par la concentration en eau dans l'ionomère des couches actives en y_2 et y_3 (Figure 5).

Le flux d'eau dans la membrane est soumis à deux contributions. Le flux diffusif qui est généré par le gradient d'eau entre l'anode et la cathode et le flux électro-osmotique qui correspond à un flux de molécules d'eau qui solvatent les protons en transit de l'anode vers la cathode.

$$J_{H_2O}^{membrane} = -D_{H_2O}(\lambda) \times \left(\frac{C_{H_2O}^{(y=3)} - C_{H_2O}^{(y=2)}}{e_{membrane}} \right) + a_{eo}(\lambda) \times J_{H^+}^{membrane}$$

Équation 22 : Flux d'eau dans la membrane.

avec D le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane et a_{eo} le coefficient d'électro-osmose, exprimés en fonction de l'hydratation de la membrane et de la température. Pour ces deux coefficients, de nombreuses corrélations semi-empiriques sont disponibles dans la littérature [19,24,25]. Nous avons choisi le coefficient de diffusion de Weber *et al.* et le coefficient d'électro-osmose de Meier *et al.* de manière à avoir une dépendance de ces coefficients avec l'hydratation de la membrane. La conductivité protonique de la membrane est également une corrélation semi-empirique. Nous avons choisi celle de Meier *et al.* Le chargement en eau dans la membrane est la valeur moyenne entre l'anode et la cathode en y_2 et y_3 .

La membrane étant électro-neutre en dehors des doubles couches électrochimiques (de l'ordre du nanomètre, cf. Chapitre V, Figure 6), la concentration en protons est uniforme dans toute la membrane. Le flux de protons est défini par (Équation 23) :

$$J_{H^+}^{membrane} = -\frac{F}{R \times T} \times D_{H^+} \times C_{H^+} \times \left(\frac{\phi^{(y=3)} - \phi^{(y=2)}}{e_{membrane}} \right)$$

Équation 23 : Flux de protons dans la membrane.

avec D_{H^+} le coefficient de diffusion des protons [26]. La force motrice de ce flux est donc la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Ces potentiels sont calculés par la loi d'Ohm (Équation 24) en considérant le potentiel de référence ($\phi = 0$) au milieu de la membrane.

$$\begin{cases} \phi^{(y=2)} = R \times \frac{i}{2} \\ \phi^{(y=3)} = -R \times \frac{i}{2} \end{cases}$$

Équation 24 : Potentiel à l'interface entre la membrane et la couche diffuse.

Avec R la résistance ohmique de la membrane (en ohm) déterminée à partir de la conductivité protonique [2]. Le courant i est déterminé dans l'Équation 25 par le produit du flux de protons dans la membrane (en mol s⁻¹) par la constante de Faraday (en C mol⁻¹).

$$i = J_{H^+}^{membrane} \times F$$

Équation 25 : Définition du courant.

Cette définition permet de faire le lien entre l'anode et la cathode pour le transport des protons.

2.3 Théorie de la double couche électrochimique

Comme présenté dans le chapitre II § 2.5.1, la double couche électrochimique est modélisée par une couche diffuse et une couche compacte (Figure 9). Cette partie décrit les modifications apportées au modèle d'origine, dans chacune de ces deux couches.

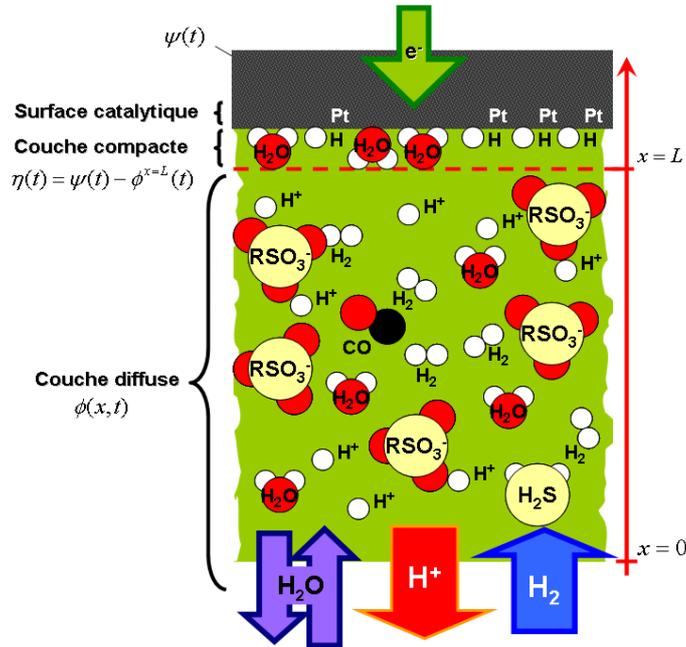


Figure 9. Schéma de la double couche électrochimique de l'anode.

2.3.1 Conditions aux limites

Les conditions aux limites (Équation 26 et Équation 27) sont données par :

- les concentrations à l'interface membrane/couche diffuse (en $x = 0$, Figure 9) supposées homogènes dans l'épaisseur de la couche active (entre y_3 et y_4 , Figure 5),
- les potentiels ioniques à l'interface entre la membrane et les couches diffuses (en $x = 0$, Figure 9) supposées uniformes dans l'épaisseur de la couche active (entre y_3 et y_4 , Figure 5).

$$C_{RSO_3H}^{(x=0)} = C_{RSO_3H}^{(y_2)} = C_{RSO_3H}^{(y_3)} = \frac{\rho_{ionom\grave{e}re}}{E_W}$$

Équation 26 : Concentration des groupements acides sulfoniques dans l'ionomère.

avec $\rho_{ionom\grave{e}re}$ la masse volumique d'ionomère (kg m^{-3}) et E_W la masse équivalente d'ionomère par mole de groupes sulfonés (kg mol^{-1}).

$$\begin{cases} \phi^{(x=0)} = \phi^{(y_2)} & \text{à l'anode} \\ \phi^{(x=0)} = \phi^{(y_3)} & \text{à la cathode} \end{cases}$$

Équation 27 : Potentiel de chaque côté de la membrane.

2.3.2 Couche diffuse

Le transport des protons peut être décrit par l'équation de Nernst-Planck [2] (Équation 28).

$$J_{H^+} = -D_{H^+} \times \nabla C_{H^+} - \frac{F}{R \times T} \times D_{H^+} \times C_{H^+} \times \nabla \phi$$

Équation 28 : Equation de Nernst-Planck.

Le premier terme traduit la diffusion des protons sous l'influence du gradient de concentration et le deuxième terme traduit la migration des protons sous l'influence du champ électrique. Dans les conditions de fonctionnement de la pile, la diffusion des protons est estimée suffisamment rapide pour que la densité de flux de protons net puisse être considérée comme nulle devant les termes de diffusion et de migration. En effet, le flux de protons est de l'ordre du $1 \text{ mmol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ alors que les deux autres termes sont de l'ordre de $100 \text{ kmol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Le transport des protons n'est donc pas décrit et la distribution des ions en présence (H^+ et $R-SO_3^-$) est supposée à l'équilibre et peut être décrite par les équations de Boltzmann (Équation 29, cf. Chapitre II § 2.5).

$$\begin{cases} C_{H^+}(x) = C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times e^{-f \cdot (\phi(x) - \phi^\infty)} \\ C_{RSO_3^-}(x) = C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times e^{+f \cdot (\phi(x) - \phi^\infty)} \end{cases}$$

Équation 29 : Equations de Boltzmann.

La résolution algébrique du système d'équations Poisson-Boltzmann aboutit à l'Équation 30 [27]. La démonstration complète est faite en Annexe 10.

$$\phi^{(x=L)} = \frac{2 \times R \times T}{F} \times \arg \sinh \left[E^{(x=L)} \times \sqrt{\frac{\mathcal{E}_{CD}}{8 \times C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times R \times T}} \right] + \phi^{(x=0)}$$

Équation 30 : Expression algébrique du potentiel à l'interface entre les deux couches.

Cette expression est une résolution exacte de l'équation de Poisson dans la couche diffuse, ce qui constitue la principale amélioration du modèle par rapport au modèle d'origine. L'utilisation de ce système d'équations suppose cependant l'absence d'autres ions. Dans le cas des simulations de l'impact de H_2S , l'oxydation du soufre produit des ions sulfate (cf. § 3.3). Néanmoins, ces ions sont en très faible concentration et ils sont évacués avec l'eau liquide. Cette hypothèse est donc acceptable.

Dans cette expression, le champ électrique est calculé à partir de la densité surfacique de charge selon l'Équation 31.

$$E^{(x=L)} = \frac{\sigma}{\epsilon_{CD}}$$

Équation 31 : Champ électrique en x=L.

2.3.3 Couche compacte

La densité surfacique de charge (en C m⁻²) est déterminée à partir de la conservation de la charge. La densité de courant locale circulant dans la charge j et la densité de courant aux électrodes j_{Far} sont en A cm⁻². A l'anode, les électrons de la phase métallique sont produits par l'oxydation de l'hydrogène et sont évacués vers la charge externe (Équation 32).

$$\frac{d\sigma}{dt} = -[j_{Far} - j]$$

Équation 32 : Densité surfacique de charge à l'anode.

A la cathode, les électrons de la phase métallique sont issus du circuit externe et sont consommés par la réduction de l'oxygène (Équation 33).

$$\frac{d\sigma}{dt} = -[j - j_{Far}]$$

Équation 33 : Densité surfacique de charge à la cathode.

La densité surfacique de charge est utilisée dans le calcul de la tension aux bornes de la couche compacte. Plusieurs modifications ont été apportées à l'expression de cette tension pour aboutir à l'Équation 34.

- Le signe du premier terme a été changé car les dipôles s'orientent de manière à annuler la charge électrique à la surface du métal.
- Meng *et al.* ont présenté la variation d'énergie totale d'une molécule d'eau en fonction de l'orientation de la molécule. Ils rapportent que les dipôles d'eau sont plus favorablement orientés avec un angle β de 13° [28]. Nous choisissons donc d'affecter le moment dipolaire des molécules d'eau par cet angle.
- Une troisième contribution a été ajoutée dans le calcul de cette tension, il s'agit du potentiel de charge libre nulle. Le **potentiel de charge libre nulle** (PZFC, Potential of Zero Free Charge) correspond au potentiel pour lequel la charge à la surface métallique est nulle, où les concentrations des cations et des anions dans la couche diffuse sont égales. Le PZFC se distingue du potentiel de charge totale nulle (PZTC, Potential of Zero Total Charge) qui est atteint lorsque la charge à la surface métallique est égale à la charge des espèces adsorbées dans la couche compacte.

$$\eta^M = \frac{+\sigma \times d}{\epsilon_{CC}} - \frac{2 \times K_{H_2O} \times n^{\max} \times \theta^{Pt} \times a_{H_2O} \times [\mu \times \sin(\beta)] \times \sinh(X)}{\epsilon_{CC}} + E_{PZFC}$$

Équation 34 : Tension aux bornes de la couche compacte du modèle de cette étude.

Avec σ la densité surfacique de charge, $K_{H_2O} = e^{\frac{-\Delta G_{adseau}}{RT}}$, θ^{Pt} le taux de recouvrement de site de platine libre, a_{H_2O} l'activité de l'eau et X une solution de l'équation transcendante, cette équation a déjà été largement décrite précédemment [2,9,10]. Les autres paramètres sont définis dans le Tableau 4.

Paramètre	Valeur	Unité
Epaisseur de la couche compacte, d	0,2	nm
Permittivité électrique dans la couche compacte, ϵ_{CC}	$6 \times \epsilon_0$	F m ⁻¹
Permittivité électrique dans la couche diffuse, ϵ_{CD}	$40 \times \epsilon_0$	F m ⁻¹
Enthalpie libre d'adsorption de l'eau sur le Pt, ΔG_{adseau}	-27,981	kJ mol ⁻¹
Moment dipolaire de l'eau, μ	$6,2 \cdot 10^{-30}$	C m
Orientation de l'eau à la surface du Pt, β	13	°
Potentiel de zéro charge libre nulle du Pt, E_{PZFC}	0,35	V

Tableau 4. Paramètres structuraux de la double couche électrochimique.

La valeur de ΔG_{adseau} a été déterminée par DFT au laboratoire [29]. Cette valeur est proche de la valeur déterminée par Meng *et al.* [28]. Le potentiel de charge libre nulle pour le platine est de 0,35 V sur le platine (111) [30,31].

Partie 3 MODELISATION DES CINETIQUES DE REACTION

Tous les mécanismes réactionnels présentés dans cette partie permettent de déterminer trois grandeurs, chacune étant reliée aux autres briques du modèle (Tableau 5). La densité locale de courant faradique permet de calculer la densité surfacique de charge (cf. § 2.3.3). Les flux de matière sont utilisés dans les bilans de matière du modèle de couche active (cf. § 2.2.3). Enfin, les taux de recouvrement des espèces intermédiaires impactent le taux de recouvrement à l'équilibre de l'eau [2,9,10].

Grandeur calculée	Unité	Expression
Densité locale de courant faradique	A m ⁻²	$j_{Far} = F \times \sum_j (v_{H^+,j} \times v_j)$
Densité de flux de matière	mol m ⁻² s ⁻¹	$J_i^{CA} = \sum_j (v_{i,j} \times v_j)$
Evolution du taux de recouvrement	-	$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{N_A}{n^{\max}} \sum_j (v_{i,j} \times v_j)$

Tableau 5. Equations de base de la partie électrochimie.

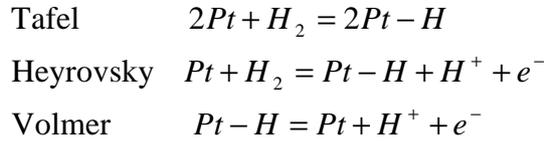
Avec $v_{i,j}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j dont la vitesse est v_j . F est la constante de Faraday, N_A le nombre d'Avogadro et n^{\max} le nombre maximum de site actif par unité de surface (cf. § 2.1).

Les paragraphes suivants détaillent les différents mécanismes mis en jeu en H₂ pur et en présence de polluants. Le calage des paramètres cinétiques a été effectué à l'aide de l'algorithme génétique de Matlab.

3.1 Fonctionnement nominal

3.1.1 Oxydation de l'hydrogène

Le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène communément admis est décrit ci-dessous (Équation 35).



Équation 35 : Etapes de l'oxydation de l'hydrogène.

$$\begin{aligned} v_{TAF} &= k_{TAF} \times \theta_{Pt}^2 \times a_{H_2} - k_{-TAF} \times \theta_{Pt-H}^2 \\ v_{HEY} &= k_{HEY} \times \theta_{Pt} \times a_{H_2} \times e^{\frac{(1-\alpha_{HEY}) \times F \times \eta^M}{RT}} - k_{-HEY} \times \theta_{Pt-H} \times a_{H^+} \times e^{\frac{-\alpha_{HEY} \times F \times \eta^M}{RT}} \\ v_{VOL} &= k_{VOL} \times \theta_{Pt-H} \times e^{\frac{(1-\alpha_{VOL}) \times F \times \eta^M}{RT}} - k_{-VOL} \times \theta_{Pt} \times a_{H^+} \times e^{\frac{-\alpha_{VOL} \times F \times \eta^M}{RT}} \end{aligned}$$

Équation 36 : Vitesses de réaction de l'oxydation de l'hydrogène.

Avec k les constantes cinétiques, θ les taux de recouvrement, C les concentrations, α les coefficients de transfert de charge et η^M la tension aux bornes de la couche compacte. Les conditions aux limites sont données par la couche compacte pour la tension η^M et par la diffusion dans l'épaisseur du film d'ionomère pour les activités. Par convention, l'activité des réactifs dilués dans l'ionomère est égale à la concentration. L'activité des protons est définie par l'Équation 37.

$$a_i = C_i^{x=L}$$

$$a_{H^+} = \frac{C_{H^+}^{x=L}}{C_{H^+}^o}$$

Équation 37 : Activité des réactifs et des protons.

En hydrogène pur, l'étape limitante est l'étape de Tafel. L'étape de Heyrovsky est négligeable mais elle doit être prise en compte pour des raisons que nous verrons plus loin (cf. § 3.2). Pour ces réactions, les énergies d'activation calculées par DFT sont disponibles dans la littérature [32,33]. Les valeurs de la littérature étant relativement différentes, nous avons préféré le calage. Le modèle étant isotherme, par souci de simplicité, les cinétiques ne sont pas calées avec les énergies d'activation, ce qui aurait permis de décrire la dépendance à la température, mais avec les constantes cinétiques. Le Tableau 6 présente les constantes cinétiques associées à chaque étape.

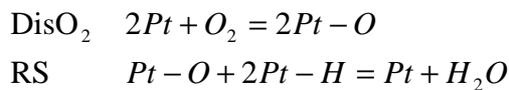
	Constante cinétique dans le sens direct (mol m ⁻² s ⁻¹)	Constante cinétique dans le sens inverse (mol m ⁻² s ⁻¹)	Coefficient de transfert de charge α
Tafel	4,7833 10 ⁹	2,0981 10 ⁻⁴	-
Heyrovsky	56,7877	4,64 10 ⁻⁵	0,5
Volmer	8,6253 10 ⁻⁴	1,6067 10 ⁴	0,2

Tableau 6. Constantes cinétiques des étapes de l'oxydation de l'hydrogène.

Les six constantes cinétiques sont ajustées de manière à retrouver par la simulation les valeurs du potentiel de l'anode mesurées expérimentalement (cf. Chapitre III, Figure 28).

3.1.2 Réactions parasites à l'anode

Lors du fonctionnement de la pile PEM, une certaine quantité d'oxygène peut traverser la membrane par diffusion, de la cathode vers l'anode. Notre modèle ne tient pas compte de la perméation d'oxygène à travers la membrane. Le modèle de Coulon *et al.* qui prend en compte la diffusion de l'oxygène de la cathode vers l'anode, a néanmoins permis d'estimer une concentration d'O₂ à l'anode, pour les conditions de fonctionnement utilisées dans ce travail [7]. Cette concentration est de 800 ppm, c'est donc cette valeur qui est utilisée pour simuler la présence d'oxygène à l'anode issu de la perméation. Les étapes des réactions parasites sont décrites par l'Équation 38 et les vitesses de réactions associées par l'Équation 39.



Équation 38 : Etapes des réactions parasites de la réduction de l'oxygène à l'anode.

$$v_{DisO_2} = k_{DisO_2} \times \theta_{Pt}^2 \times a_{O_2} \times e^{\frac{-\alpha_{DisO_2} \times \beta_{O_2} \times \theta_{Pt-CO}}{R \times T}}$$

$$v_{RS} = k_{RS} \times \theta_{Pt-O} \times \theta_{Pt-H}^2$$

Équation 39 : Vitesses de réaction de la réduction de l'oxygène.

Le potentiel anodique étant trop bas pour que des étapes électrochimiques aient lieu, la réduction de l'oxygène se fait par une réaction catalytique de surface [34]. Les valeurs des paramètres pour ces équations sont présentées dans le Tableau 7.

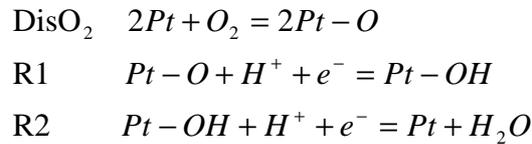
Paramètre	Valeur	Unité
k_{DisO_2}	$1,75 \cdot 10^5$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
α_{DisO_2}	0,5	-
β_{O_2}	15	kJ mol^{-1}
k_{RS}	50	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

Tableau 7. Paramètres cinétiques des étapes de la réduction de l'oxygène à l'anode.

Les deux constantes cinétiques sont ajustées de manière à avoir une faible variation du potentiel d'électrode à cause de ces réactions parasites.

3.1.3 Réduction de l'oxygène

Deux principaux mécanismes de réduction de l'oxygène sont communément admis : le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif [35,36,37]. Nous avons choisi d'utiliser une version simplifiée du mécanisme dissociatif (Équation 40) car il est suffisant pour décrire la réduction de l'oxygène. Le mécanisme est donc constitué de l'adsorption dissociative de l'oxygène ($DisO_2$), suivie de deux étapes de réduction (R_1 et R_2).



Équation 40 : Etapes du mécanisme dissociatif de la réduction de l'oxygène.

$$v_{DisO_2} = k_{DisO_2} \times \theta_{Pt}^2 \times a_{O_2} - k_{-DisO_2} \times \theta_{Pt-O}^2$$

$$v_{R1} = k_{R1} \times \theta_{Pt-O} \times a_{H^+} \times e^{\frac{-\alpha_{R1} \times F \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-R1} \times \theta_{Pt-OH} \times e^{\frac{(1-\alpha_{R1}) \times F \times \eta^M}{R \times T}}$$

$$v_{R2} = k_{R2} \times \theta_{Pt-OH} \times a_{H^+} \times e^{\frac{-\alpha_{R2} \times F \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-R2} \times \theta_{Pt} \times a_{H_2O} \times e^{\frac{(1-\alpha_{R2}) \times F \times \eta^M}{R \times T}}$$

Équation 41 : Vitesses de réaction de la réduction de l'oxygène.

Le Tableau 8 présente les constantes cinétiques associées à chaque étape. Des valeurs des énergies d'activation de ces réactions calculés par DFT sont également disponibles dans la littérature [29,36,37]. Les calculs ont cependant été réalisés soit sur un cluster de 35 atomes de Pt soit en phase gazeuse, ce qui n'est pas totalement représentatif de l'environnement d'une couche active d'une pile PEM.

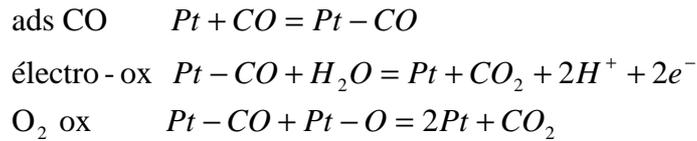
	Constante cinétique dans le sens direct (mol m ⁻² s ⁻¹)	Constante cinétique dans le sens inverse (mol m ⁻² s ⁻¹)	Coefficient de transfert de charge α
Dissociation O ₂	2,751286 10 ⁶	2,04621 10 ⁻⁵	-
Réduction 1	84	10 ⁻⁸	0,5
Réduction 2	1,3328 10 ⁴	4,2656 10 ⁻⁵	0,5

Tableau 8. Constantes cinétiques des étapes de la réduction de l'oxygène.

Les six constantes cinétiques sont ajustées de manière à retrouver par la simulation les valeurs du potentiel de la cathode mesurées expérimentalement (cf. Chapitre III, Figure 28).

3.2 Impact du monoxyde de carbone

Le mécanisme d'empoisonnement des sites catalytiques à base de platine par le CO a été largement étudié. Nous avons choisi les trois étapes suivantes pour décrire **l'adsorption, la désorption et l'oxydation du CO**, soit électrochimiquement soit par l'oxygène issu de la cathode. Il est toutefois difficile de connaître la part de chacune de ces réactions dans l'oxydation du CO en CO₂. Néanmoins, selon le modèle d'Argonne National Laboratory, la perméation de l'oxygène serait responsable à 60% de l'oxydation de 1 ppm de CO en CO₂ [38].



Équation 42 : Etapes du mécanisme d'empoisonnement par le CO.

$$\begin{aligned}
 v_{ads/des} &= k_{ads/des} \times a_{CO} \times \theta_{Pt} \times e^{\frac{-\alpha_{ads/des} \times \beta_{CO} \times \theta_{Pt-CO}}{R \times T}} - k_{-ads/des} \times \theta_{Pt-CO} \times e^{\frac{(1-\alpha_{ads/des}) \times \beta_{CO} \times \theta_{Pt-CO}}{R \times T}} \\
 v_{Eox} &= k_{Eox} \times \theta_{Pt-CO} \times a_{H_2O} \times e^{\frac{2 \times (1-\alpha_{Eox}) \times f \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-Eox} \times a_{CO_2} \times a_{H^+}^2 \times \theta_{Pt} \times e^{\frac{-2 \times \alpha_{Eox} \times f \times \eta^M}{R \times T}} \\
 v_{O_2ox} &= k_{O_2ox} \times \theta_{Pt-CO} \times \theta_{Pt-O} - k_{-O_2ox} \times \theta_{Pt}^2 \times a_{CO_2}
 \end{aligned}$$

Équation 43 : Vitesses de réaction de l'empoisonnement par le CO.

Les cinétiques de réaction ont déjà été décrites précédemment [5,8,39]. Le calage des cinétiques de ces réactions ne se limite pas à reproduire la surtension anodique créée par l'empoisonnement du platine, il doit également reproduire la **compétition avec les cinétiques d'oxydation de**

l'hydrogène, telle que décrite par Elezovic *et al.* [40]. En effet, les auteurs ont observé une modification du mécanisme d'oxydation de H₂ suivant le taux de recouvrement de CO (Tableau 9).

	Taux recouvrement CO faible	Taux recouvrement de CO moyen mais < 60%	Taux recouvrement CO > 60 %
Tafel	Étape limitante	Étape rapide	Négligeable
Heyrovsky	Négligeable	Négligeable	Étape limitante
Volmer	Étape rapide	Étape limitante	Étape rapide

Tableau 9. Interaction entre le taux de recouvrement de CO et le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène.

Le calage doit également permettre de reproduire la **récupération totale des performances lors du retour en H₂ pur**, telle que cela a été observé dans le Chapitre III. Nos mesures ont montré que la réversibilité de l'impact est supérieure à 95% en moins de 2 heures après le retour en H₂ pur. La récupération des performances est réalisée par l'oxydation du CO en CO₂ mais aussi par la désorption du CO [41,42]. Les constantes et les paramètres cinétiques utilisés dans ce modèle sont présentés dans le Tableau 10 et le Tableau 11.

	Constante cinétique dans le sens direct (mol m ⁻² s ⁻¹)	Constante cinétique dans le sens inverse (mol m ⁻² s ⁻¹)
CO ads	12,5	3,417 10 ⁻¹⁴
Electro-oxydation	3,322 10 ⁻¹¹	0,563
Oxydation par O ₂	2,5 10 ⁻⁶	500

Tableau 10. Constantes cinétiques des étapes de l'empoisonnement par CO.

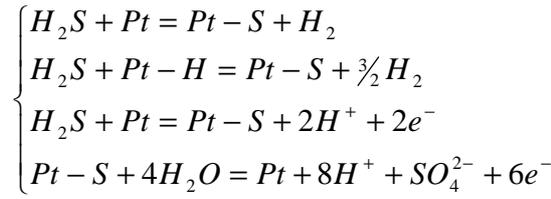
Paramètre	Valeur	Unité
$\alpha_{ads / des}$	0,1	-
β_{CO}	39,77	kJ mol ⁻¹
α_{Eox}	0,5	-

Tableau 11. Paramètres cinétiques des étapes de l'empoisonnement par CO [43].

Les six constantes cinétiques sont ajustées de manière à retrouver par la simulation la valeur du potentiel anodique en présence de 10 ppm de CO après 50 heures mesurée expérimentalement pour un chargement anodique de 50 µg cm⁻² (cf. Chapitre III, Figure 28).

3.3 Impact du sulfure d'hydrogène

Les mécanismes réactionnels de H₂S sur le Pt viennent essentiellement de travaux liés à l'électrolyse de H₂S sur le platine [44,45,46]. Deux mécanismes d'empoisonnement par H₂S sont décrits dans la littérature. Le premier mécanisme (Équation 44) comprend un seul intermédiaire réactionnel, le Pt-S [44,45,46].



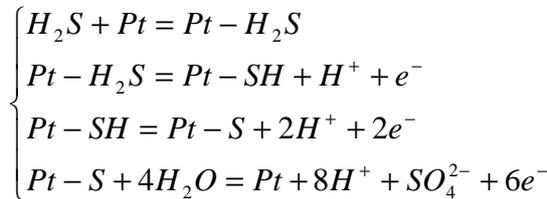
Équation 44 : Etapes du mécanisme d'empoisonnement par le H₂S – Mécanisme 1.

Les cinétiques des étapes du mécanisme 1 sont présentées ci-dessous :

$$\begin{cases} v_{S1} = k_{S1} \times a_{H_2S} \times \theta^{Pt} \times e^{\frac{-\alpha_{S1} \times \beta_{H_2S} \times \theta_S}{R \times T}} - k_{-S1} \times \theta_S \times a_{H_2} \times e^{\frac{(1-\alpha_{S1}) \times \beta_{H_2S} \times \theta_S}{R \times T}} \\ v_{S2} = k_{S2} \times a_{H_2S} \times \theta_H - k_{-S2} \times \theta_S \times a_{H_2}^{1,5} \\ v_{S3} = k_{S3} \times a_{H_2S} \times \theta^{Pt} \times e^{\frac{2 \times (1-\alpha_{S3}) \times F \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-S3} \times \theta_S \times a_{H_2}^2 \times e^{\frac{-2 \times \alpha_{S3} \times F \times \eta^M}{R \times T}} \\ v_{S4} = k_{S4} \times \theta_S \times a_{H_2O}^4 \times e^{\frac{6 \times (1-\alpha_{S4}) \times F \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-S4} \times a_{SO_4^{2-}} \times a_{H^+}^8 \times e^{\frac{-6 \times \alpha_{S4} \times F \times \eta^M}{R \times T}} \end{cases}$$

Équation 45 : Cinétique de l'empoisonnement par le H₂S – Mécanisme 1.

Le second mécanisme (Équation 46) passe par trois intermédiaires réactionnels : Pt-H₂S, Pt-SH et Pt-S [46,47].



Équation 46 : Etapes du mécanisme d'empoisonnement par le H₂S – Mécanisme 2.

Les cinétiques des étapes du mécanisme 2 sont présentées ci-dessous :

$$\begin{cases} v_{S1} = k_{S1} \times a_{H_2S} \times \theta^{Pt} \times e^{\frac{-\alpha_{S1} \times \beta_{H_2S} \times \theta_S}{R \times T}} - k_{-S1} \times \theta_{H_2S} \times e^{\frac{(1-\alpha_{S1}) \times \beta_{H_2S} \times \theta_{H_2S}}{R \times T}} \\ v_{S2} = k_{S2} \times \theta_{H_2S} \times e^{\frac{(1-\alpha_{S2}) \times F \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-S2} \times \theta_{SH} \times a_{H^+} \times e^{\frac{-\alpha_{S2} \times F \times \eta^M}{R \times T}} \\ v_{S3} = k_{S3} \times \theta_{SH} \times e^{\frac{2 \times (1-\alpha_{S3}) \times F \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-S3} \times \theta_S \times a_{H^+} \times e^{\frac{-2 \times \alpha_{S3} \times F \times \eta^M}{R \times T}} \\ v_{S4} = k_{S4} \times \theta_S \times a_{H_2O}^4 \times e^{\frac{6 \times (1-\alpha_{S4}) \times F \times \eta^M}{R \times T}} - k_{-S4} \times a_{SO_4^{2-}} \times a_{H^+}^8 \times e^{\frac{-6 \times \alpha_{S4} \times F \times \eta^M}{R \times T}} \end{cases}$$

Équation 47 : Cinétique de l'empoisonnement par le H₂S – Mécanisme 2.

Les trois premières étapes du mécanisme 1 peuvent intervenir en parallèle alors que les trois premières étapes du mécanisme 2 sont des réactions en chaîne. Les deux mécanismes seront discutés dans le Chapitre V.

Le calage des cinétiques de ces réactions ne se limite pas à reproduire la surtension anodique créée par l’empoisonnement du platine, il doit également reproduire la stabilisation de la tension de cellule à courant constant et en cycles de courant. Il doit également permettre de reproduire l’évolution du potentiel lors du retour en H₂ pur pour ces deux modes de sollicitation. Pour rappel, à courant constant, le retour en H₂ pur n’entraîne aucune récupération de performance, alors qu’en cycles de courant, la tension de cellule augmente légèrement. Les constantes et les paramètres cinétiques de ces deux mécanismes sont présentés dans le Tableau 12 et le Tableau 13.

	Constante cinétique dans le sens direct (mol m ⁻² s ⁻¹)	Constante cinétique dans le sens inverse (mol m ⁻² s ⁻¹)	Coefficient de transfert de charge α
Mécanisme 1, v1	4	10 ⁻¹³	-
Mécanisme 1, v2	5 10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁵	-
Mécanisme 1, v3	0,0125	5 10 ⁻¹³	0,5
Mécanisme 2, v1	2,736	10 ⁻¹⁵	-
Mécanisme 2, v2	2,1816 10 ⁻⁸	7,0719 10 ⁻²⁴	0,5
Mécanisme 2, v3	8,443 10 ⁻⁸	2,0838 10 ⁻²²	0,5
v4	3 10 ⁻¹⁵	5 10 ⁻⁵	0,5

Tableau 12. Constantes cinétiques des étapes de l’empoisonnement par H₂S.

Paramètre	Valeur	Unité
α_{s1}	0,5	-
β_{H_2S}	10	kJ mol ⁻¹

Tableau 13. Paramètres cinétiques des étapes de l’empoisonnement par H₂S [48].

Toutes les constantes cinétiques sont ajustées de manière à retrouver par la simulation la valeur du potentiel anodique en présence de 350 ppb de H₂S après 50 heures mesurée expérimentalement pour un chargement anodique de 50 µg cm⁻² (cf. Chapitre III, 31).

Partie 4 CONCLUSION

La modélisation d’une pile à combustible de type PEM fonctionnant en H₂ pur est complexe. En effet, de nombreux mécanismes doivent être pris en compte : mécanique des fluides, transport thermique, électrochimie, catalyse, chimie quantique... Bien que les débuts du développement d’un modèle multi-physiques multi-échelles au laboratoire datent de près de 10 ans, nous avons identifié que des développements étaient nécessaires pour permettre la simulation quantitative des données

expérimentales, dans les conditions de l'application. Au cours de cette étude, des améliorations ont permis de prendre en compte les conditions de fonctionnement (rapports à la stœchiométrie, humidités relatives...) dans le but de rapprocher les simulations des données expérimentales. Par ailleurs, la résolution de l'équation de Poisson a été modifiée de manière à être plus rigoureuse que dans le modèle d'origine. Enfin, ce travail a permis d'introduire la modélisation de l'impact des impuretés CO et H₂S dans l'H₂, ce qui ajoute de la complexité à l'ensemble du modèle. Le chapitre suivant va présenter les résultats obtenus avec le modèle que nous venons de développer.

Références :

- 1 M. Spérandio, M. Heran, S. Gillot, Modélisation dynamique des procédés biologiques de traitement des eaux, Techniques de l'Ingénieur, W 6 500.
- 2 A.A. Franco, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France, 2005.
- 3 A.A. Franco, M. Tembely, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (7) B712-B723 (2007).
- 4 A.A. Franco, M. Gérard, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4) B367-B384 (2008).
- 5 A.A. Franco, M. Guinard, B. Barthe, O. Lemaire, *Electrochim. Acta*, **54**, 5267-5279 (2009).
- 6 R. Coulon, W.G. Bessler, A.A. Franco, *ECS Trans.*, **25** (35) 259-273 (2010).
- 7 R. Coulon, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2012.
- 8 A.A. Franco, M. Gerard, M. Guinard, B. Barthe, O. Lemaire, *ECS Trans.*, **13** (15) 35-55 (2008).
- 9 A.A. Franco, P. Schott, C. Jallut, B. Maschke, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (6) A1053-A1061 (2006).
- 10 A.A. Franco, P. Schott, C. Jallut, B. Maschke, *Fuel Cells*, **2**, 99-117 (2007).
- 11 P. Schott, P. Baurens, *J. Power Sources*, **156**, 85-91 (2006).
- 12 P. Schott, Rapport technique, Projet CHAMEAU, Synthèse des études de modélisation des performances, (2010).
- 13 International Carbon Black Association, *Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information*. International Carbon Black Association. (2004).
- 14 K. Malek, M. Eikerling, Q. Wang, T. Navessin, Z. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **111** (36), 13627-13634 (2007).
- 15 I. Esparbé, E. Brillas, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P.L. Cabot, *J. Power Sources*, **190**, 201-209 (2009).
- 16 A. Runstedler, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 5021-5029 (2006).
- 17 J.B. Young, B. Todd, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **48**, 5338-5353 (2005).
- 18 S. Litster, N. Djilali, Two-phase transport in porous gas diffusion electrodes, in *Transport Phenomena in Fuel Cells*, Eds. B. Sunden and M. Faghri, WIT Press, Southampton, p175-213 (2005).
- 19 T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2334-2342 (1991).
- 20 A.T. Haug, R.W. White, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (3) 980-983 (2000).
- 21 Z. Ogumi, T. Kuroe, Z.-i. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (11) 2601-2605 (1985).
- 22 R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, C.P. Thurgood, *J. Power Sources*, **161**, 768-774 (2006).
- 23 V.A. Sethuraman, S. Khan, J.S. Jur, A.T. Haug, J.W. Weidner, *Electrochim. Acta*, **54** 6850-6860 (2009).
- 24 F. Meier, G. Eigenberger, *Electrochim. Acta*, **49**, 1731-1742 (2004).
- 25 A.Z. Weber, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2) A311-A325 (2004).
- 26 G. Maggio, V. Recupero, L. Pino, *J. Power Sources*, **101**, 275-286 (2001).
- 27 H.H. Girault (2007), *Electrochimie physique et analytique*, Deuxième éd., Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

- 28 S. Meng, E.G. Wang, S. Gao, *Phys. Rev. B*, **69**, 195404 (2004).
- 29 R. Ferreira De Morais, Thèse de doctorat, ENS Lyon, France, 2011.
- 30 T. Iwasita, X. Xia, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 95-102 (1996).
- 31 V. Climent, G.A. Attard, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 67-74 (2002).
- 32 J.X. Wang, T.E. Springer, P. Liu, M. Shao, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12425-12433 (2007).
- 33 E. Skulason, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jonsson, J.K. Norskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 3241-3250 (2007).
- 34 J. Nam, P. Chippar, W. Kim, H. Ju, *Applied Energy*, **87**, 3699-3709 (2010).
- 35 J.K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17886-17892 (2004).
- 36 T. Jacob, *Fuel Cells*, **3-4**, 159-181 (2006).
- 37 T. Jacob, W.A. Goddard III, *Chem. Phys. Chem.*, **7** (5), 992-1005 (2006).
- 38 X. Wang, R.K. Ahluwalia, International Workshop on Fuel and Air Quality Issues in Fuel Cells. Berlin (Germany) 9-11 septembre 2009.
- 39 S.K. Cheah, O. Sicardy, M. Marinova, L. Guétaz, O. Lemaire, P. Gélin, A.A. Franco, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (11) B1358-B1367 (2011).
- 40 N.R. Elezovic, Lj. Gajic-Krstajic, V. Radmilovic, Lj. Vracar, N.V. Krstajic, *Electrochim. Acta*, **54**, 1375-1382 (2009).
- 41 J.C. Davies, R.M. Nielsen, L.B. Thomsen, I. Chorkendorff, A. Logadottir, Z. Lodziana, J.K. Norskov, W.X. Li, B. Hammer, S.R. Longwitz, J. Schnadt, E.K. Vestergaard, R.T. Vang, F. Besenbacher, *Fuel Cells*, **4** 309-319 (2004).
- 42 V.A. Sethuraman, B. Lakshmanan, J.W. Weidner, *Electrochim. Acta*, **54**, 5492-5499 (2009).
- 43 A.A. Shah, P.C. Sui, G.-S. Kim, S. Ye, *J. Power Sources*, **166**, 1-21 (2007).
- 44 M.-V. Mathieu, M. Primet, *Applied Catalysis*, **9** (3) 361-370 (1984).
- 45 E. Najdeker, E. Bishop, *J. Electroanal. Chem.*, **41** (1) 79-87 (1973).
- 46 T. Loučka, *J. Electroanal. Chem.*, **31** (2) 319-332 (1971).
- 47 V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, *Electrochim. Acta*, **55**, 5683-5694 (2010).
- 48 A.A. Shah, F.C. Walsh, *J. Power Sources*, **185**, 287-301 (2008).

Chapitre V – Simulations

Ce chapitre présente les résultats des simulations du modèle décrit dans le chapitre IV. Dans un premier temps, les simulations du fonctionnement en H₂ pur sont analysées, ainsi que la sensibilité aux conditions opératoires et les résultats de la modélisation de la double couche électrochimique. Dans un second temps, les simulations du fonctionnement de la pile en présence de polluants sont comparées aux données expérimentales du chapitre III.

Partie 1 SIMULATIONS DU FONCTIONNEMENT EN HYDROGENE PUR

Cette partie présente la validation du modèle en H₂ pur.

1.1 Conditions de simulations

Les simulations de ce chapitre ont été réalisées selon les conditions opératoires du Tableau 1. Celles-ci correspondent aux essais effectués avec les AME du laboratoire (cf. chapitre III).

	Anode	Cathode
Température (°C)	70	
Humidités relatives (%)	50	75
Pressions (bar abs.)	1,25	1,10
Rapports à la stœchiométrie	1,03	2,3
Densité de courant (A cm ⁻²)	0,6	

Tableau 1 : Conditions opératoires pour les simulations.

Expérimentalement, la température est maintenue constante jusqu'à 1 A cm⁻² grâce à des tapis chauffants. Au-delà de cette valeur, la température de la cellule augmente de plusieurs degrés. Comme le modèle est isotherme, nous limiterons les simulations pour des densités de courant inférieures à 1 A cm⁻².

Les caractéristiques des AME simulés sont détaillées dans le Tableau 2.

	Anode	Cathode
Surface géométrique (cm ²)	25	
Épaisseur des couches actives (µm)	3	23
Chargement des électrodes (µg _{Pt} cm ⁻²)	50	500
Taille des particules de platine (nm)	4,8	
Épaisseur des GDL (µm)	215	
Taille des agrégats de carbone (nm)	250	
Rayon de pore dans les GDL (µm)	1	
Porosité des GDL (%)	73	
E _w (g _{ionomère} /mol _{RSO₃H})	1100	
Épaisseur de la membrane (µm)	25,4	

Tableau 2 : Caractéristiques des AME pour les simulations.

Les simulations de courbes de polarisation sont réalisées par paliers de 10 minutes, durée permettant d'atteindre un régime stationnaire expérimentalement. La densité de courant avant et après la courbe de polarisation est de 0,6 A cm⁻².

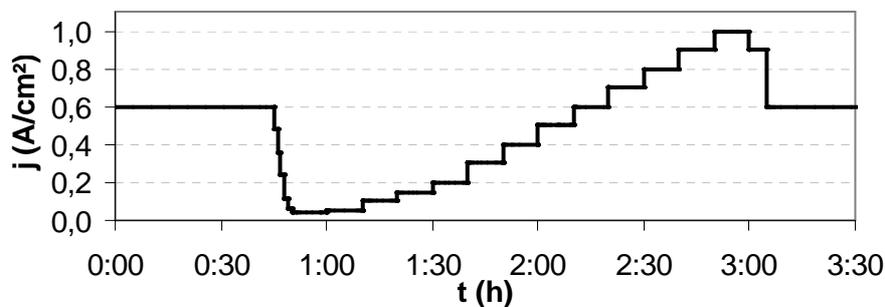


Figure 1 : Simulation de la consigne de courant pour les courbes de polarisation.

Cette méthode de simulation des courbes de polarisation par paliers présente l'avantage par rapport à une courbe de polarisation dynamique, de permettre la stabilisation de la tension de cellule pour chaque densité de courant. Par ailleurs, nous pouvons étudier l'impact de la courbe de polarisation sur l'ensemble des résultats de la simulation, l'historique de simulation est ainsi pris en compte.

1.2 Sensibilité aux conditions opératoires

Dans cette partie, nous nous limiterons à l'effet des conditions opératoires ajoutées au modèle, c'est-à-dire l'humidité relative et le rapport à la stœchiométrie. Comme le modèle est isotherme, il n'est pas pertinent d'étudier la sensibilité à la température.

1.2.1 Humidité relative

Le développement de la description de la gestion de l'eau permet de déterminer la quantité d'eau par mole de groupement acide sulfonique ($R-SO_3H$) en fonction des conditions de fonctionnement (Figure 2). L'hydratation est la même dans les deux couches actives et dans la membrane.

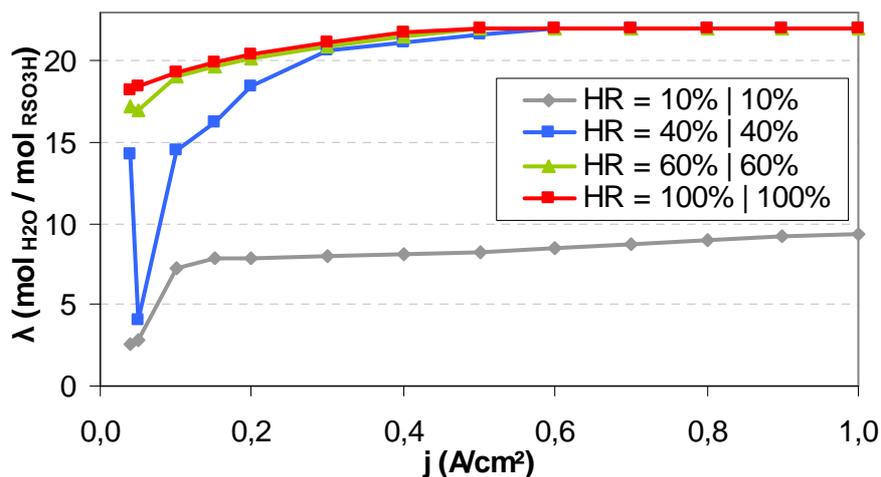


Figure 2 : Simulation de l'hydratation de l'ionomère en fonction du courant, pour différentes humidités relatives.

Cette figure montre que l'hydratation de l'ionomère augmente avec l'humidité relative des gaz réactifs et avec la densité de courant, ce qui correspond au résultat attendu. Lorsque les gaz sont humidifiés à 10%, la membrane n'est pas correctement hydratée quelle que soit la densité de courant. Selon l'expression de la conductivité protonique choisie [1], la résistance mesurée expérimentalement à environ $56 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ correspond à une valeur de λ égale à 12 alors que celle simulée ici est de 22. Pour les humidités relatives supérieures à 40%, l'ionomère est saturé en eau à partir de $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Nous remarquons également que pour les basses densités de courant, certains points semblent incohérents. La Figure 3 montre que ces points sont dus à l'historique de la simulation. En effet, selon la densité de courant précédant le début de la courbe de polarisation, l'ionomère est plus ou moins hydraté. La cinétique de désorption de l'eau, de l'ionomère vers les pores, est trop lente pour atteindre une hydratation stable pendant la durée du palier à $0,04 \text{ A cm}^{-2}$.

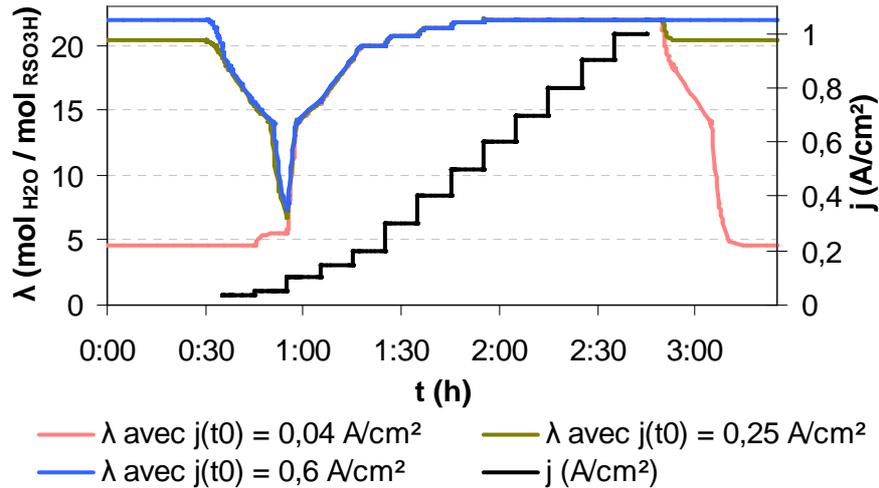


Figure 3 : Simulation de l'évolution de l'hydratation de l'ionomère pendant une courbe de polarisation (HR = 40% | 40%).

Ces résultats illustrent que l'amélioration de la description de la gestion de l'eau dans ce modèle et du protocole de simulation des courbes de polarisation a permis de prendre en compte l'historique des simulations.

1.2.2 Rapports à la stœchiométrie en air

Dans le chapitre IV, nous avons détaillé la gestion dynamique des flux de gaz qui permet de prendre en compte les rapports à la stœchiométrie et d'ajuster les débits en fonction du courant. La Figure 4 présente la concentration en O₂ sur les sites actifs en fonction de la densité de courant.

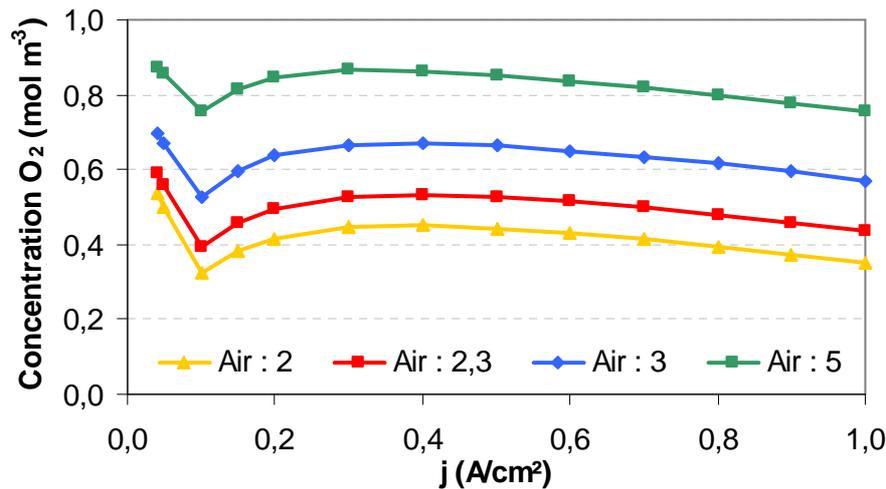


Figure 4 : Simulations de la concentration en O₂ en fonction de la densité de courant, pour différents rapports à la stœchiométrie en air.

Cette simulation correspond qualitativement au résultat attendu. En effet, entre 0,1 et 0,4 A cm⁻², lorsque le courant augmente, le débit d'O₂ augmente. Aux densités de courant supérieures, la

production d'eau devient plus importante et l'épaisseur d'eau sur le film d'ionomère augmente, ce qui ralentit la diffusion de l'oxygène vers le platine. Par ailleurs, une concentration maximale apparaît pour un optimum de densité de courant qui diminue lorsque le rapport à la stœchiométrie augmente. Enfin, lorsque le rapport à la stœchiométrie augmente, l'excès d'O₂ est plus important donc la concentration d'O₂ est plus élevée.

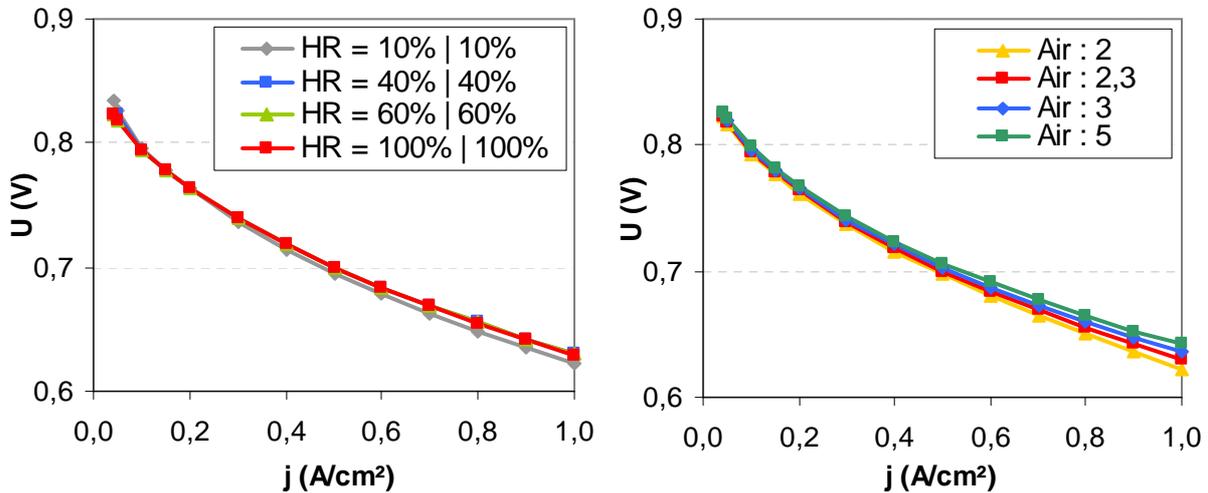


Figure 5 : Simulation de courbes de polarisation (gauche) pour différentes humidités relatives, (droite) pour différents rapports à la stœchiométrie en air.

Expérimentalement, l'augmentation de l'humidité relative ou du rapport à la stœchiométrie en air améliorent les performances de la pile [2,3,4]. Les tendances expérimentales sont donc reproduites par le modèle. La sensibilité est cependant très faible. La Figure 5 montre que l'amplitude des valeurs de tension à 0,6 A cm⁻² est inférieure à 10 mV. Ceci s'explique par le fait que **le modèle est constitué d'une seule maille**. Il simule des **performances homogènes sur toute la surface** et correspondant à la sortie des gaz, donc parfaitement hydratées.

Le paragraphe suivant présente des simulations de la structure de la double couche électrochimique.

1.3 Structure de la double couche électrochimique

Cette partie présente les simulations obtenues à partir de la résolution des équations de Poisson-Boltzmann (cf. chapitre IV § 2.3.1).

La Figure 6 présente les profils de potentiel et de concentrations des protons et des groupements acides sulfoniques dans la double couche électrochimique, pour les deux électrodes. Le potentiel suit une évolution exponentielle dans la couche diffuse et linéaire dans la couche compacte. Les concentrations suivent également une évolution exponentielle dans la couche diffuse.

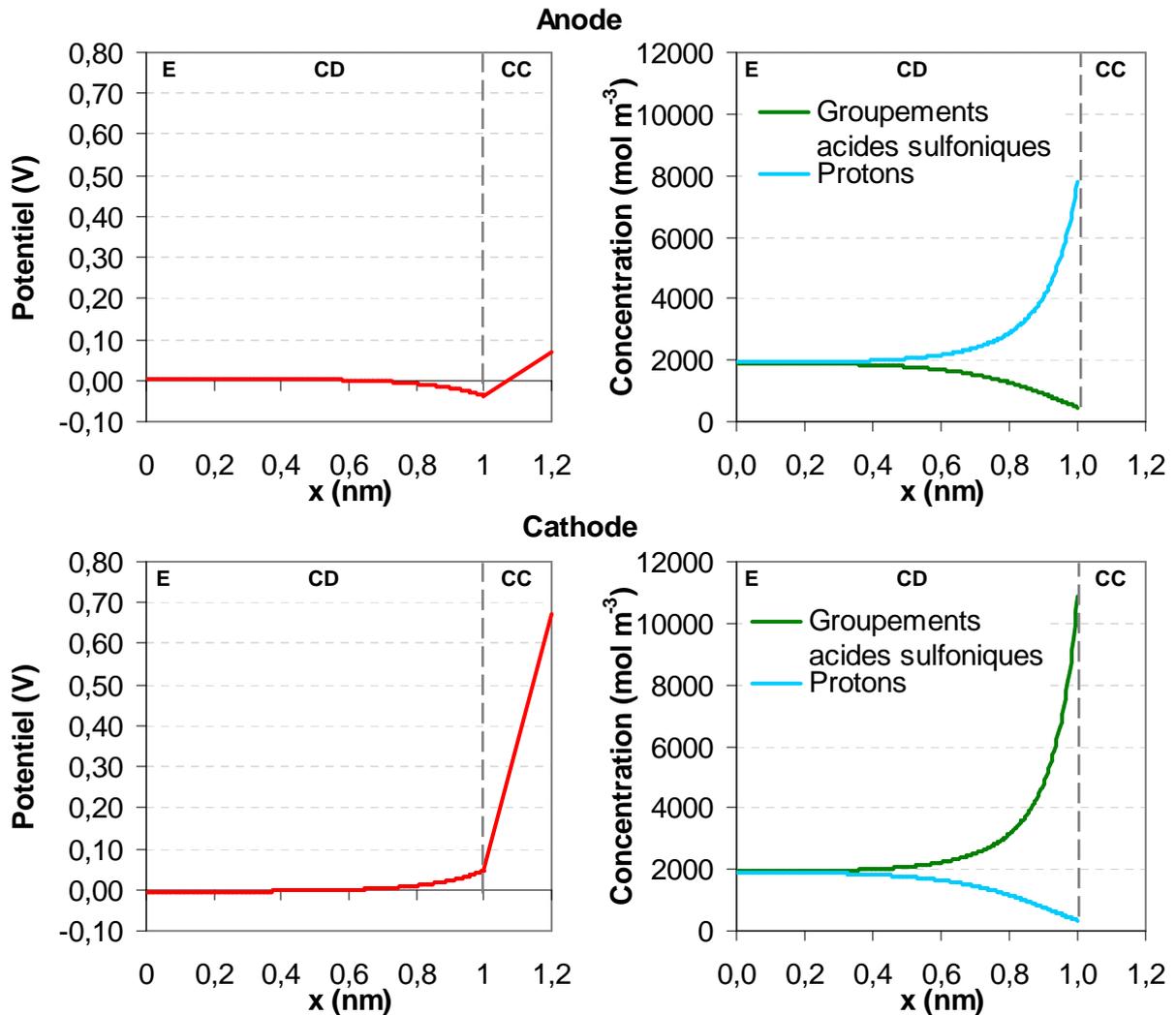


Figure 6 : Simulation des profils de potentiel et de concentrations dans la double couche électrochimique (E : Electrolyte, CD : Couche Diffuse et CC : Couche Compacte).

A l'anode, le potentiel de l'électrode est inférieur au potentiel de zéro charge libre nulle. Le modèle simule une valeur positive de la tension aux bornes de la couche compacte, ce qui conduit à une discontinuité du profil de potentiel. A la cathode, le potentiel de l'électrode est supérieur au potentiel de zéro charge libre nulle. Le modèle simule une continuité du potentiel entre la couche diffuse et la phase métallique.

L'environnement physico-chimique des deux électrodes étant très différent, il n'est pas étonnant d'avoir un comportement différent dans la double couche électrochimique. La structure de la double couche nécessite sans doute des recherches plus approfondies pour mieux comprendre sa structure. Il est notamment possible que la structure de la couche compacte soit influencée par les liaisons hydrogène des molécules d'eau au-delà de la monocouche adsorbée [5]. De nombreuses recherches sur la double couche sont encore en cours, aussi bien expérimentalement que par modélisation [6,7].

Les vitesses de réaction et les taux de recouvrement sont présentés sur la Figure 7 pour les étapes de l'oxydation de l'hydrogène et sur la Figure 8 pour les étapes de la réduction de l'oxygène.

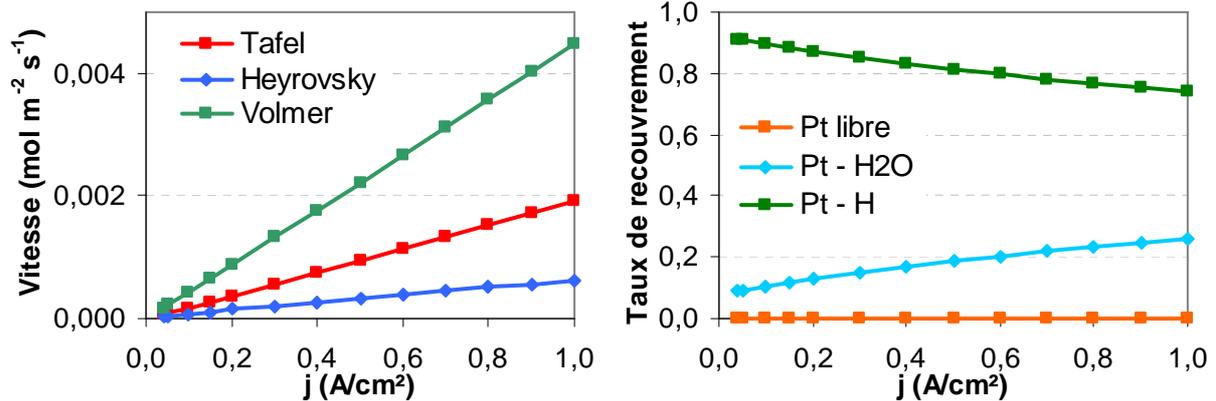


Figure 7 : Vitesses de réaction et taux de recouvrement en fonction du courant pour les étapes de l'oxydation de l'hydrogène (anode), en H₂ pur.

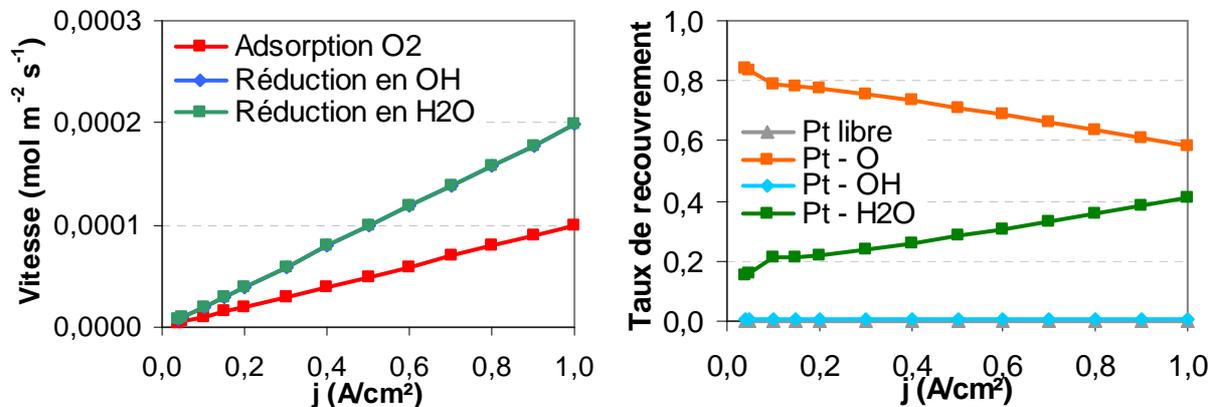


Figure 8 : Vitesses de réaction et taux de recouvrement en fonction du courant pour les étapes de la réduction de l'oxygène (cathode).

A l'anode, nous notons que les cinétiques de l'oxydation de l'hydrogène sont en accord avec les conclusions d'Elezovic *et al.* [8]. En effet, en H₂ pur, l'étape de Tafel est l'étape limitante, l'étape de Heyrovsky est négligeable et l'étape de Volmer est rapide (cf. Chapitre IV § 3.2). Le platine est principalement recouvert d'hydrogène atomique adsorbé et d'eau.

A la cathode, la réduction de l'oxygène est limitée par l'adsorption dissociative de l'oxygène. Les deux étapes de réduction sont très rapides et donc superposées. La surface de platine est principalement recouverte d'oxygène atomique adsorbé et d'eau. La diminution du taux de recouvrement de l'oxygène atomique adsorbé, en fonction de la densité de courant est également décrite dans la littérature [9,10].

Comme le modèle simule des conditions de fonctionnement homogène représentatives des conditions de sortie, les taux de recouvrement montrent une grande quantité d'eau adsorbée sur le catalyseur.

1.4 Comparaison des simulations avec les essais

Dans cette partie, nous comparons les simulations aux données expérimentales. Cette comparaison a pour but d'améliorer la compréhension des données expérimentales ainsi que de mettre en évidence

les limitations du modèle. Les performances des AME en H₂ pur ont été caractérisées expérimentalement par courbes de polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces deux méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour la simulation.

1.4.1 Courbe de polarisation

La Figure 9 montre la comparaison des courbes de polarisation expérimentale et simulées par le modèle développé dans cette étude et le modèle d'origine.

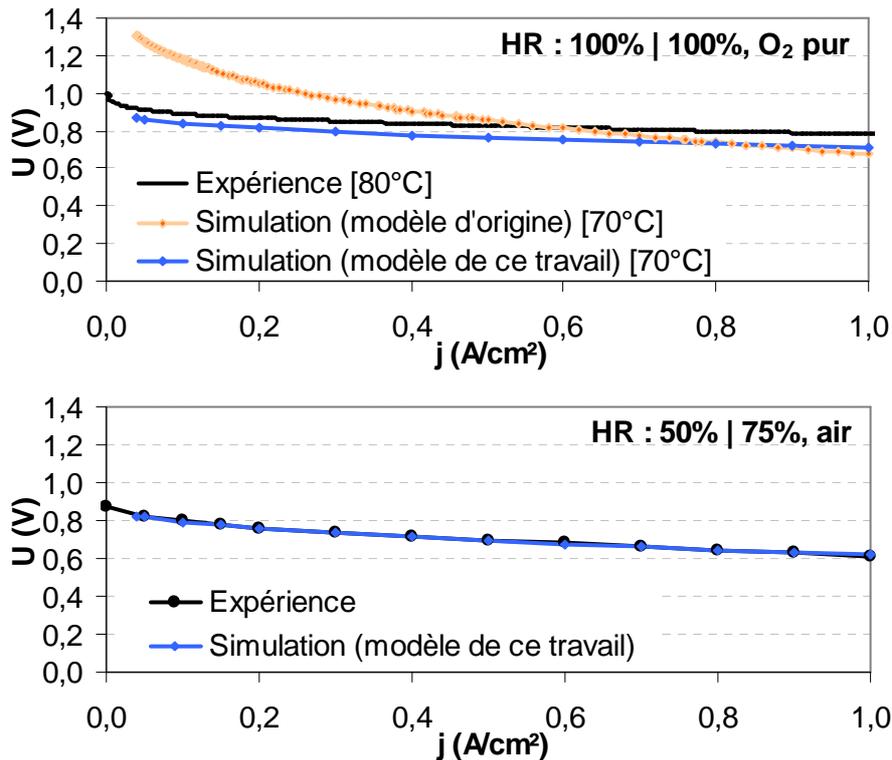


Figure 9 : Courbes de polarisation, comparaison expérience/modélisation.

Cette figure met en évidence l'amélioration de la modélisation d'une courbe de polarisation d'une pile PEM. En effet, le modèle permet de reproduire les courbes de polarisation expérimentales et améliore notamment la simulation dans la zone d'activation. **Ce résultat démontre la faisabilité du calage de ce modèle de pile PEM.** Une étude spécifiquement dédiée au calage et à la validation de ce modèle en H₂ pur permettrait d'améliorer les simulations dans une large gamme de conditions opératoires et d'AME.

1.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

1.4.2.1 Intérêt et utilisation

Bien qu'il soit difficile d'interpréter les spectres d'impédance, cette méthode s'avère particulièrement utile pour valider le modèle car elle permet un calage beaucoup plus fin qu'en utilisant les courbes de polarisation. En effet, pour chaque point de la courbe de polarisation, les spectres d'impédance

rapportent 40 points de comparaison, à des fréquences différentes correspondant à des phénomènes différents. La Figure 10 présente des courbes de polarisation de l'anode pour deux séries de constantes cinétiques des étapes de l'oxydation de l'hydrogène. Bien que les constantes cinétiques soient différentes, les courbes de polarisation sont très semblables.

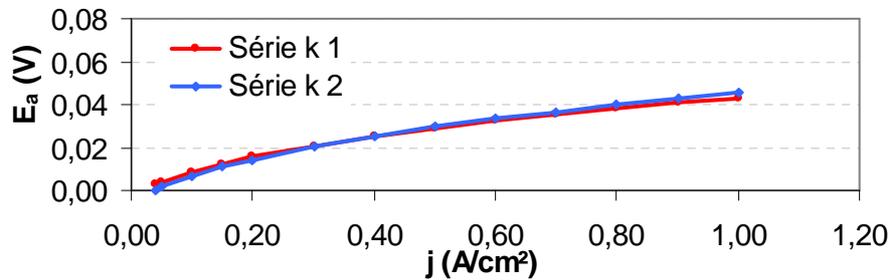


Figure 10 : Simulations de courbes de polarisation de l'anode pour deux séries de constantes cinétiques de l'oxydation de l'hydrogène.

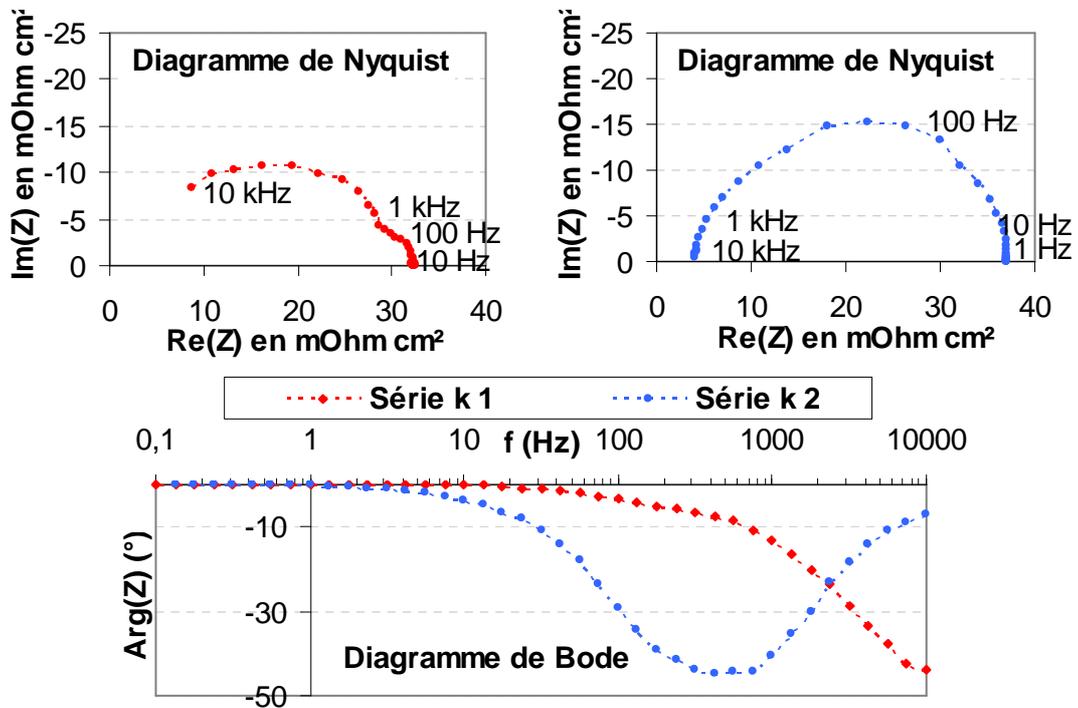


Figure 11 : Simulations de l'impédance de l'anode pour deux séries de constantes cinétiques de l'oxydation de l'hydrogène.

En revanche, la Figure 11 montre que l'impédance de l'anode est très différente pour ces deux séries de constantes cinétiques. Pour la première série de paramètres, l'impédance dans le diagramme de Nyquist ne forme pas d'arc de cercle. Dans le diagramme de Bode, le minimum de phase est atteint à 10 kHz. Pour la seconde série de paramètres, l'impédance forme un arc de cercle dans le diagramme de Nyquist et le minimum de phase du diagramme de Bode, est à 420 Hz. Les paramètres retenus pour le calage de l'anode correspondent à la seconde série de constantes cinétiques.

Le calage doit donc être fait à l'aide des courbes de polarisation dans un premier temps, puis avec l'impédance électrochimique.

1.4.2.2 Impédance simulée avec le modèle

Nous avons vu que la validation du modèle nécessite la simulation de courbes de polarisation et des spectres d'impédance. La Figure 12 compare la simulation de l'impédance aux données expérimentales.

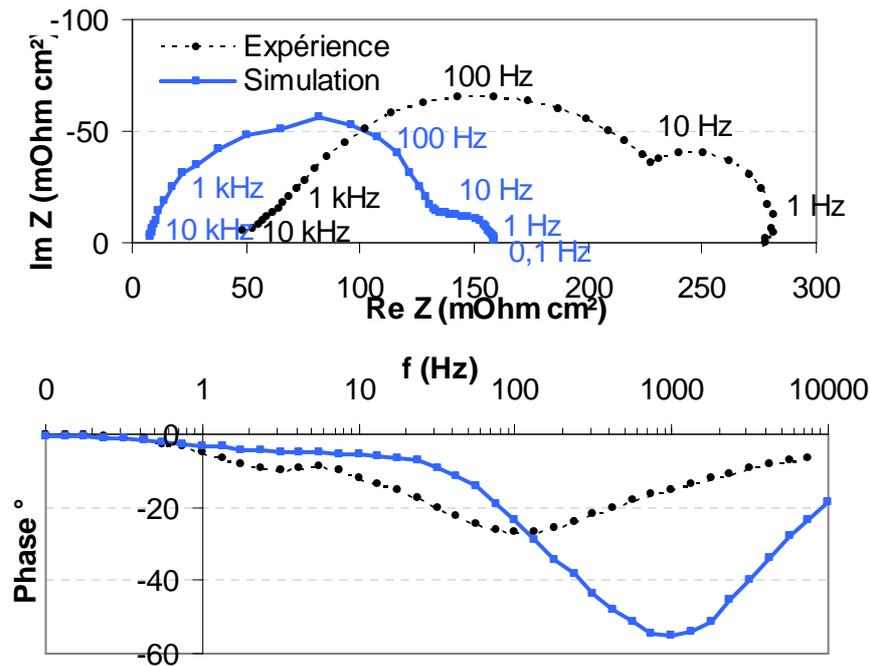


Figure 12 : Impédance électrochimique expérimentale et simulée par le modèle. Diagramme de Nyquist (en haut) et de Bode (en bas).

Cette figure montre de nombreuses différences entre la mesure et la simulation. Sur le diagramme de Nyquist, la résistance ohmique (à haute fréquence) simulée est beaucoup plus faible que la mesure. Ce premier point s'explique par le fait que le modèle est représentatif des conditions de sortie de la pile, là où la membrane est bien hydratée permettant ainsi une bonne conductivité protonique et donc une faible résistance ohmique. De plus, la résistance à haute fréquence est également représentative d'autres phénomènes tels que la résistance de transport électrique, ou les résistances de contact entre les différents éléments de la cellule.

Second point, la simulation reproduit le double arc de cercle. Le second arc de cercle est cependant très petit. Ceci peut être amélioré en agissant sur les constantes cinétiques de la cathode ainsi que sur le coefficient d'utilisation de platine.

Troisième point, la résistance de polarisation est d'environ 100 mOhm cm^{-2} plus faible. Cette résistance regroupe, entre autres, la résistance de transfert de charge et la résistance de diffusion. La résistance de polarisation est principalement due à la contribution de la cathode.

Enfin, le spectre à haute fréquence semble présenter une pente à 45° , caractéristique d'un élément de Warburg et des phénomènes de diffusion/convection. Ceci n'est pas observé sur le spectre simulé. Sur le diagramme de Bode de la phase, l'impédance a un déphasage plus important de 30° et le minimum de phase est à plus haute fréquence. Enfin, le diagramme de Bode du gain (non présenté) montre un gain négatif, c'est-à-dire une perte de signal.

La mesure de spectres d'impédance sur les deux électrodes prises séparément, grâce à l'électrode de référence (cf. chapitre III) permettra de déterminer pour quelle électrode le modèle doit être amélioré.

Bien que le modèle soit capable de reproduire une courbe de polarisation expérimentale, les spectres d'impédance montrent que le calage ainsi que les améliorations présentées dans le chapitre III ne sont pas suffisantes pour réaliser des simulations quantitatives en H_2 pur. Comme le modèle n'est pas validé quantitativement, il ne sera pas possible de réaliser des simulations prédictives. Les principales pistes d'amélioration sont présentées en perspectives. La suite du chapitre présente les simulations de l'impact du CO et de H_2S utilisés individuellement et en mélange.

Partie 2 FONCTIONNEMENT EN PRESENCE D'IMPURETES

Cette partie présente les simulations de l'impact de CO et H_2S utilisés individuellement et en mélange sur le fonctionnement de la pile PEM.

2.1 Impact du monoxyde de carbone

Plusieurs séries de simulations sont réalisées pour analyser la sensibilité du modèle lors de l'injection de CO. Cette partie présente donc des simulations de courbes de polarisation, de l'évolution de la tension de cellule ainsi que des spectres d'impédance.

2.1.1 Cinétiques d'empoisonnement

La Figure 7 présente les vitesses de réaction de l'oxydation de l'hydrogène ainsi que les taux de recouvrement à l'anode, en présence de 10 ppm de CO dans H_2 .

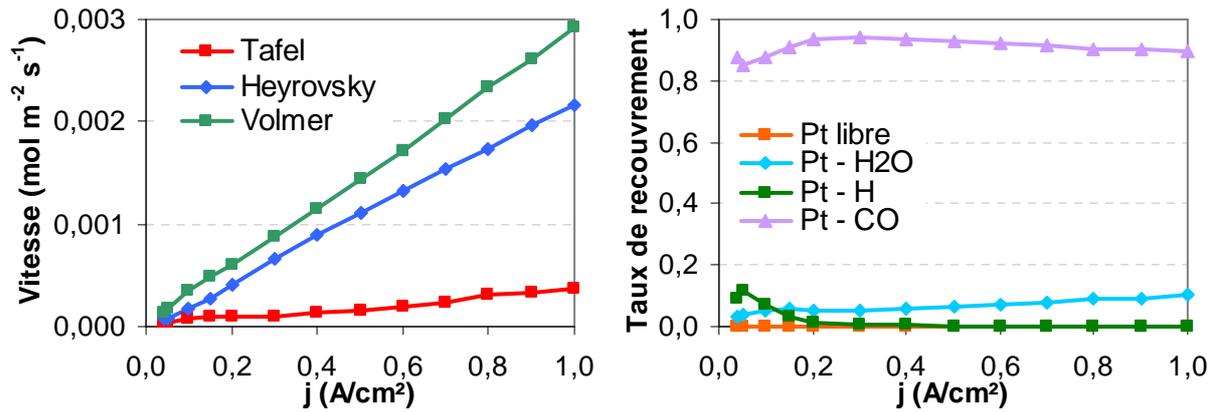


Figure 13 : Vitesses de réaction et taux de recouvrement en fonction du courant pour les étapes de l'oxydation de l'hydrogène (anode), avec 10 ppm de CO dans H₂.

Cette figure montre que le modèle reproduit les tendances décrites par Elezovic *et al.* [8] pour un taux de recouvrement en CO important. En effet, en présence de CO, l'étape de Heyrovsky devient limitante, l'étape de Tafel devient négligeable et l'étape de Volmer est toujours la plus rapide (cf. Chapitre IV § 3.2).

La Figure 14 présente les vitesses de réaction liées au CO. Avec ce calage, à 0,6 A cm⁻², la désorption du CO représente la moitié de l'oxydation du CO en CO₂, l'autre moitié est partagée entre l'électro-oxydation et l'oxydation par l'oxygène. Nous pouvons également noter que la désorption du CO diminue lorsque l'oxydation augmente.

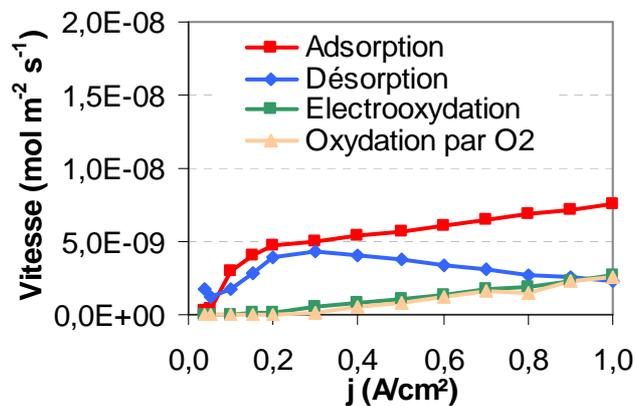


Figure 14 : Vitesses de réaction pour les étapes liées au CO, avec 10 ppm de CO dans H₂.

2.1.2 Courbes de polarisation

La Figure 15 présente deux simulations de courbe de polarisation en présence de 10 ppm de CO dans H₂. Les simulations de courbe de polarisation en présence de CO sont effectuées avec des paliers de 20 minutes pour stabiliser la tension.

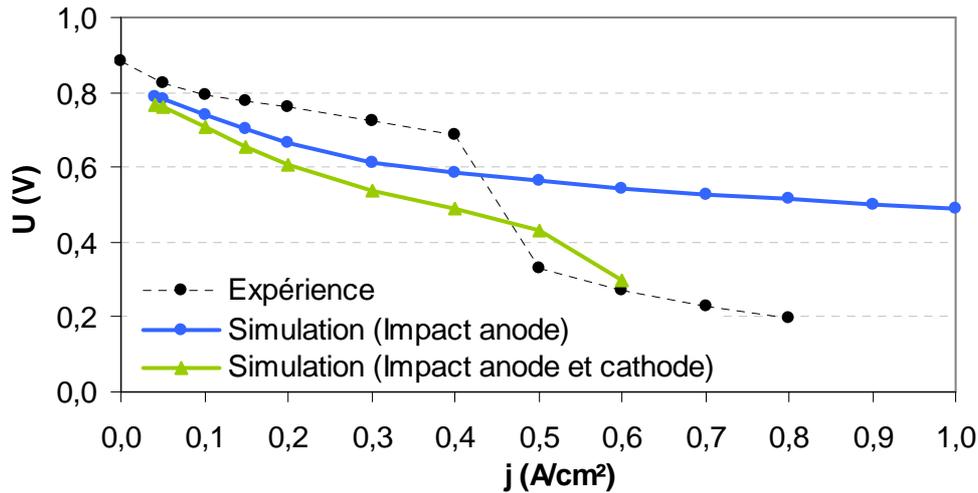


Figure 15 : Simulations de courbes de polarisation avec 10 ppm de CO dans H₂.

La première simulation (« Impact anode ») suppose que l'injection de CO n'impacte que l'anode. La seconde simulation (« Impact anode et cathode ») considère un impact aux deux électrodes. Le mécanisme provoquant l'impact à la cathode par l'empoisonnement de l'anode a été présenté et discuté dans le chapitre III § 2.2.4.3. Le modèle étant un modèle homogène non discrétisé, il ne permet pas de reproduire l'hétérogénéité de distribution du CO sur la surface de l'anode, comme cela a été observé dans la littérature [11,12,13]. Pour reproduire ce phénomène, nous proposons de diminuer la surface active de la cathode en fonction du taux de recouvrement des impuretés (Équation 1).

$$S_{effective}^{cathode} = S_{active}^{cathode} \times (1 - 0,71 \times \theta_{impureté}^{anode})$$

Équation 1 : Modélisation empirique de la diminution de la surface active à la cathode.

Cette méthode permet de reproduire empiriquement l'impact à la cathode. Elle permet également de simuler des spectres d'impédance et d'évaluer l'impact du polluant sur les deux électrodes dans le domaine fréquentiel. Le taux de recouvrement est pondéré d'un coefficient arbitraire calé pour reproduire l'impact de 10 ppm de CO à 0,6 A cm⁻².

2.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des spectres d'impédance ont été simulés avec et sans la modélisation artificielle de la diminution de la surface active à la cathode (Figure 16).

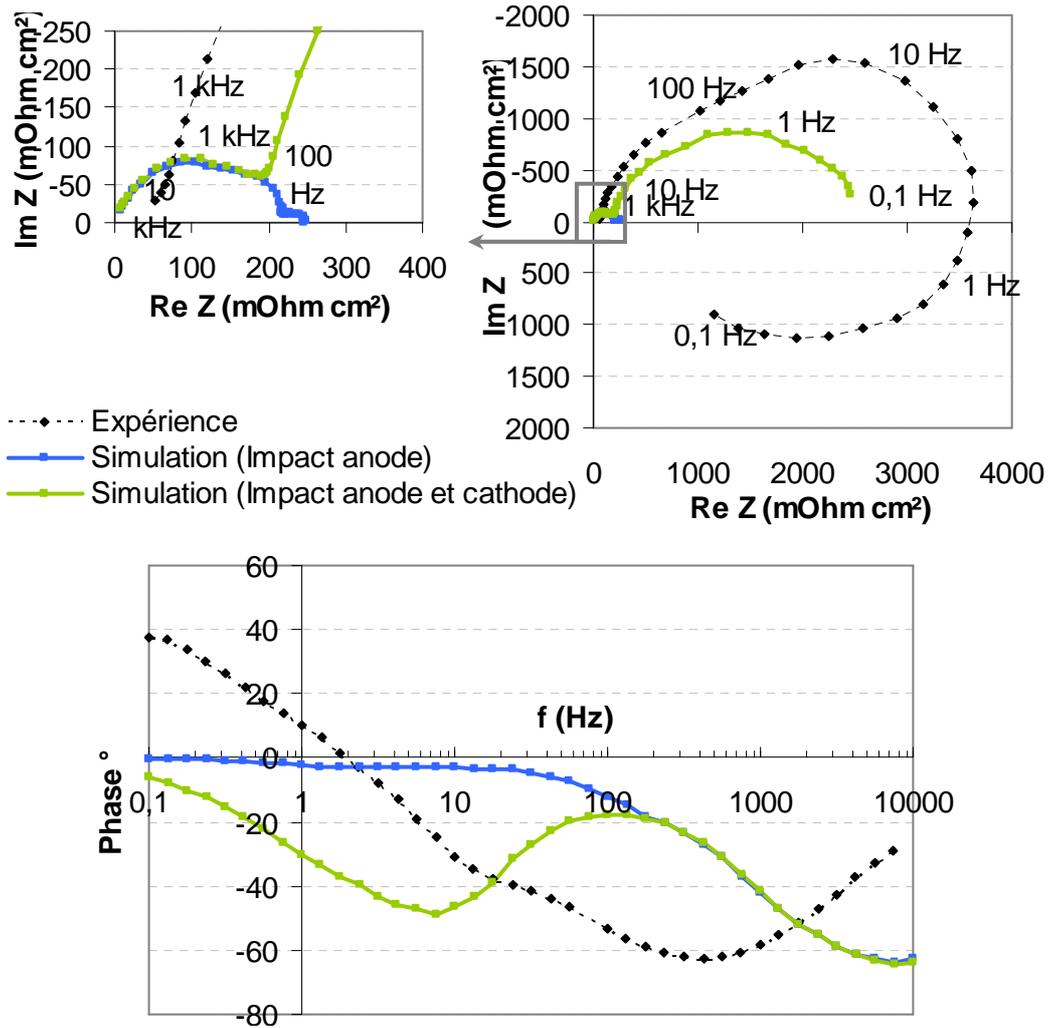


Figure 16 : Simulations de l'impédance avec 10 ppm de CO dans H₂. En haut : diagramme de Nyquist. En bas : diagramme de Bode de la phase.

La simulation de l'impédance dans le diagramme de Nyquist montre que l'impact sur l'anode seule ne permet pas de reproduire l'augmentation importante de la résistance de polarisation. En effet, celle-ci ne dépasse pas 300 mOhm cm² alors qu'avec la diminution de la surface cathodique, l'impédance à basse fréquence dépasse les 2000 mOhm cm². Dans le diagramme de Bode, aucun des deux modèles ne permet d'obtenir le comportement inductif observé à basse fréquence.

Nous pouvons noter que l'évolution du déphasage en fonction de la fréquence est le même pour les deux modèles aux fréquences supérieures à 100 Hz.

Ces simulations confirment l'hypothèse d'un impact du CO sur les deux électrodes. De plus, le modèle montre que l'impact sur la cathode est généré par une diminution de sa surface active. **Ce modèle permet donc d'associer la diminution de la surface cathodique, à la distribution hétérogène du CO à l'anode rapportée dans la littérature.**

Toutes les simulations suivantes sont réalisées en supposant un impact sur les deux électrodes.

2.1.4 Evolution de la tension

La Figure 17 compare les simulations de l'impact de 1, 5 et 10 ppm de CO aux données de l'expérience. Les cinétiques ayant été calées pour reproduire l'impact de 10 ppm de CO dans H₂, l'impact de 1 et 5 ppm de CO est surestimé.

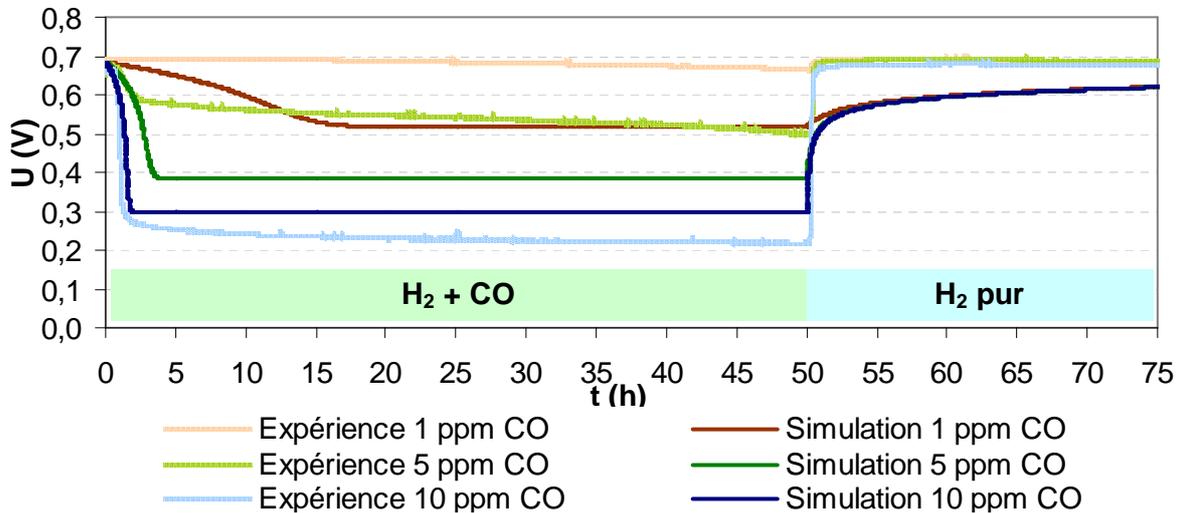


Figure 17 : Simulations de la tension de cellule avec du CO dans H₂

Expérimentalement, nous supposons que l'impact du CO est lié à une augmentation du potentiel d'électrode et à la diminution de la surface active. Dans le modèle, la surface anodique est constante et seule l'augmentation du potentiel de l'électrode est considérée. Malgré les différences d'impacts, plusieurs similitudes avec l'expérience sont observées. Les simulations reproduisent l'effet de la concentration en CO sur les performances. Cette phase correspond à la cinétique d'adsorption du CO. Le modèle reproduit également la récupération des performances lors du retour en H₂ pur, indépendamment de la concentration. En revanche, le modèle ne reproduit pas la récupération totale des performances dans le temps de l'expérience. Ceci peut être dû à l'empoisonnement uniforme de toute la surface du catalyseur. Ce point peut être amélioré par la discrétisation du modèle.

2.2 Impact du sulfure d'hydrogène

Ce paragraphe présente des simulations du modèle en présence de H₂S dans H₂. Les vitesses de réaction de l'empoisonnement par H₂S sont présentées à la Figure 18 (mécanisme 1) et à la Figure 19 (mécanisme 2). Les trois premières étapes du mécanisme 1 correspondent à l'adsorption de H₂S et se produisent en parallèle alors que celle du mécanisme 2 correspondent aux trois étapes en série de l'adsorption dissociative de H₂S. Les vitesses v_1 , v_2 , v_3 et v_4 sont explicitées dans le chapitre IV § 3.3. Pour les deux mécanismes, la quatrième étape correspond à l'oxydation du soufre atomique adsorbé en ion sulfate. Le second mécanisme est contrôlé par l'étape d'adsorption (étape limitante) qui impose sa vitesse aux deux autres étapes.

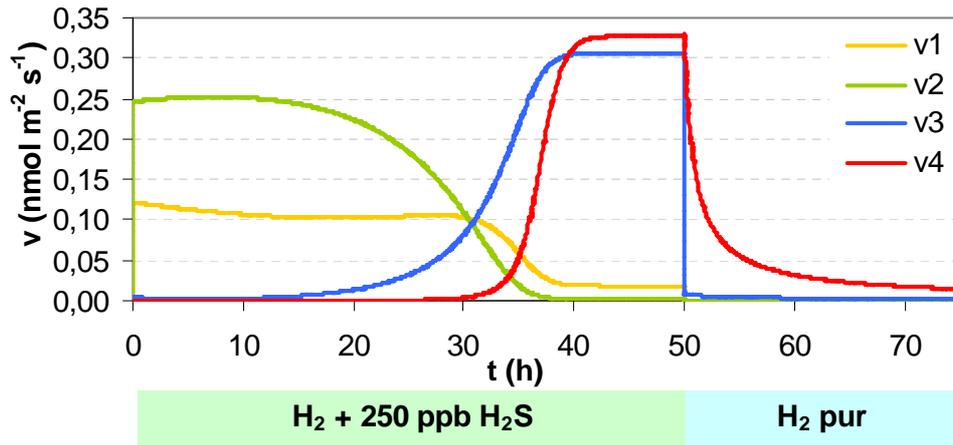


Figure 18 : Simulations des vitesses de réaction avec 250 ppb de H_2S dans H_2 . Mécanisme 1.

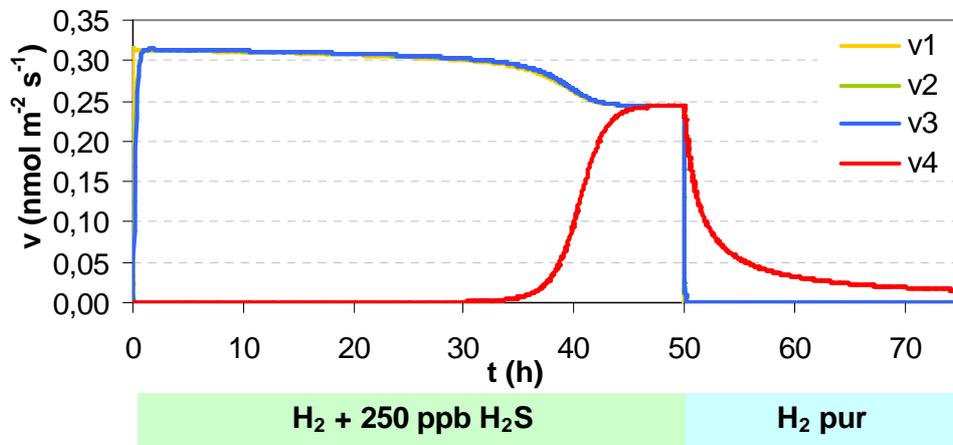


Figure 19 : Simulations des vitesses de réaction avec 250 ppb de H_2S dans H_2 . Mécanisme 2.

L'évolution de la tension avec 150, 250 et 350 ppb de H_2S est présentée à la Figure 20 pour le mécanisme 1, et à la Figure 21 pour le mécanisme 2.

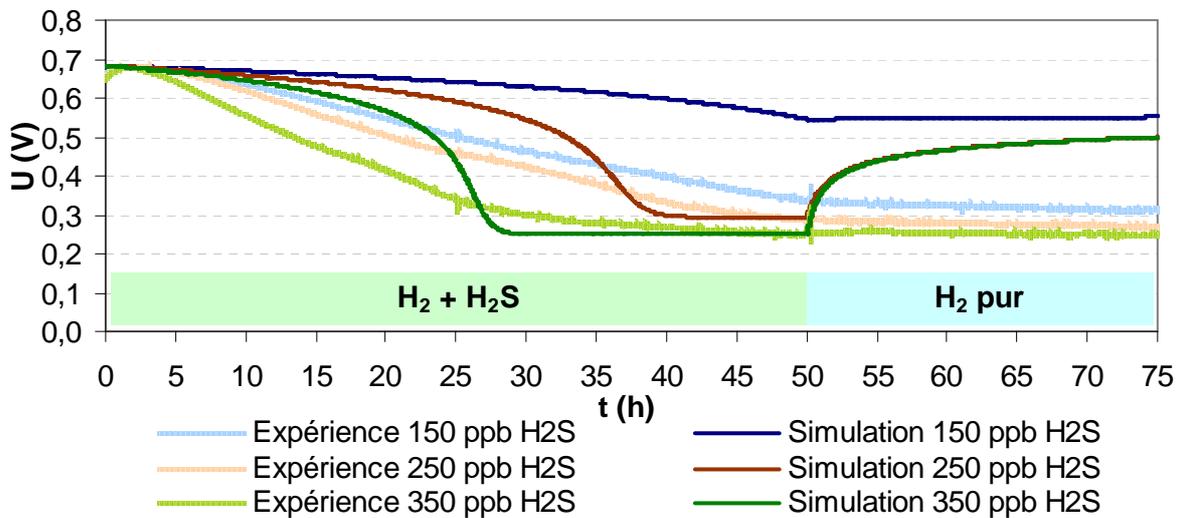


Figure 20 : Simulations de la tension de cellule avec du H_2S dans H_2 , suivant le mécanisme 1.

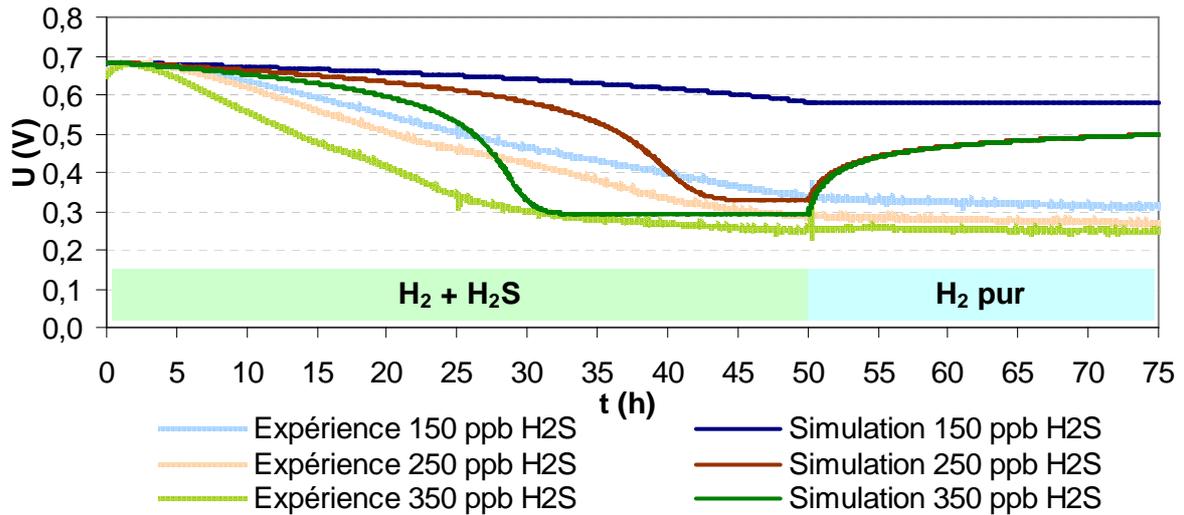


Figure 21 : Simulations de la tension de cellule avec du H_2S dans H_2 , suivant le mécanisme 2.

Les deux mécanismes permettent de simuler un impact de H_2S relativement semblable. Dans les deux cas, la simulation de la phase d'empoisonnement précédant l'état stationnaire est très différente de celle observée expérimentalement. L'impact simulé pour 150 ppb de H_2S est sous-estimé. Pour 250 et 350 ppb de H_2S , un état stationnaire est atteint, plus rapidement que dans le cas des expériences. Pour ces deux concentrations, le retour en H_2 pur entraîne une récupération des performances.

Le paragraphe suivant présente des simulations pour les mélanges de polluants avec le mécanisme 2 de l'impact de H_2S .

2.3 Impact des mélanges monoxyde de carbone et sulfure d'hydrogène

La Figure 22 compare les simulations de l'impact des mélanges de CO et H_2S aux données expérimentales du chapitre III § 2.4.

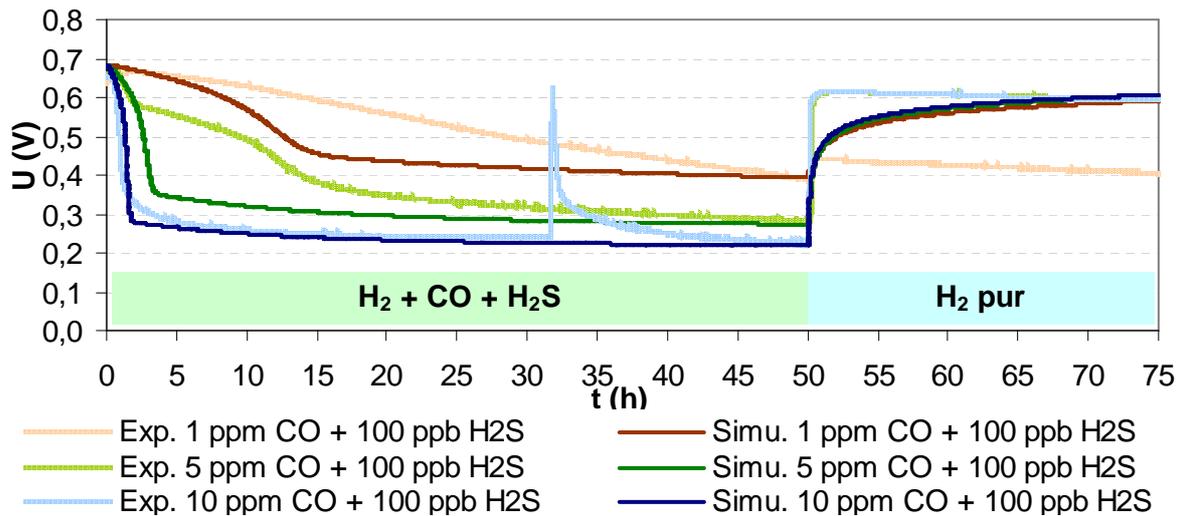


Figure 22 : Simulations de la tension de cellule avec CO+H₂S dans H₂, suivant le mécanisme 2.

Cette figure montre que le modèle reproduit correctement les premières heures de l'impact des mélanges ainsi que l'effet de type additif observé expérimentalement après 50 heures d'exposition. Cependant, le modèle ne permet pas de reproduire correctement la compétition des impuretés pour les mélanges de 1 et 5 ppm CO + 100 ppb H₂S dans H₂, et la phase de retour en H₂ pur. Le développement d'un modèle discrétisé en plusieurs mailles peut permettre d'améliorer la modélisation de l'impact des impuretés injectées individuellement ou en mélange. En effet, la perte de performance mesurée expérimentalement résulte d'une diminution de la surface active des deux électrodes et de l'augmentation locale du potentiel anodique.

Partie 3 CONCLUSION

Les simulations présentées dans ce chapitre illustrent les améliorations du modèle. Les principales sont les suivantes :

- rapprochement des conditions opératoires simulables vers les conditions opératoires expérimentales,
- améliorations numériques et physiques de la description de la double couche électrochimique permettant le calage d'une courbe de polarisation en H₂ pur,
- mise en évidence de l'intérêt du calage dans le domaine fréquentiel avec la spectroscopie d'impédance.

Néanmoins, ces simulations ont révélé plusieurs limitations toutes relatives à l'uniformité du modèle qui ne comporte qu'une seule maille. Il ne permet donc pas de décrire convenablement la répartition hétérogène de l'eau et des gaz dans l'AME, ce qui fausse les simulations. Il est donc pertinent de prévoir la discrétisation du modèle.

Par ailleurs, un travail important est encore nécessaire pour caler le modèle en H₂ pur dans le domaine fréquentiel, ce dernier point étant très limitant pour la modélisation des perturbations générées par l'impact des impuretés de l'hydrogène. Malgré ces difficultés, les simulations avec CO et H₂S montrent des résultats très encourageants.

Références :

- 1 F. Meier, G. Eigenberger, *Electrochim. Acta*, **49**, 1731-1742 (2004).
- 2 M.M. Saleh, T. Okajima, M. Hayase, F. Kitamura, T. Ohsaka, *J. Power Sources*, **164**, 503-509 (2007).
- 3 Q. Yan, H. Toghiani, H. Causey, *J. Power Sources*, **161**, 492-502 (2006).
- 4 J. Zhang, Y. Tang, C. Song, Z. Xia, H. Li, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **53**, 5315-5321 (2008).
- 5 A. Peremans, A. Tadjeddine, *J. Chem. Phys.*, **103** (16) 7197-7203 (1995).
- 6 T. Nagy, D. Henderson, D. Boda, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 11409-11419 (2011).
- 7 Y.-H. Yoon, D.-H. Woo, T. Shin, T.D. Chung, H. Kang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 17384-17391 (2011).
- 8 N.R. Elezovic, Lj. Gajic-Krstajic, V. Radmilovic, Lj. Vracar, N.V. Krstajic, *Electrochim. Acta*, **54**, 1375-1382 (2009).
- 9 J.Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, *J. Power Sources*, **163**, 532-537 (2006).
- 10 S.L. Hudson, S.C. Ball, K.B. Blaney, G.H. Chouchelamane, S.G. Fiddy, I. Harvey, P. Sivasubramaniam, B.C. Tessier, B.R.C. Theoblad, D. Thompsett, A.E. Russell, *ECS Trans.*, **16** (2) 1395-1404 (2008).
- 11 G. Bender, T.A. Zawodzinski, *Electrochem. Soc. Meeting*, October 2002, Salt Lake City (USA).
- 12 D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A.R. Kucernak, *J. Power Sources*, **133**, 205-213 (2004).
- 13 M.V. Santis Alvarez, PhD thesis, (2006).

Conclusion

Ce travail de recherche s'est focalisé sur l'étude de l'impact de deux **impuretés de l'hydrogène**, le **monoxyde de carbone** (CO) et le **sulfure d'hydrogène** (H₂S), sur les performances d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM). Cette étude a combiné **expériences et modélisation** pour acquérir des données originales, analyser les résultats et progresser dans la compréhension des mécanismes.

La partie expérimentale a permis de déterminer l'impact du CO et de H₂S injectés individuellement et en mélange, sur le fonctionnement à courant constant ou en cycle de courant, d'un AME de pile PEM. Pour cela, des moyens expérimentaux et des protocoles spécifiques ont été développés dans le but d'étudier l'effet des polluants et la réversibilité de l'impact, dans des conditions proches des applications.

Le CO a été étudié sur une gamme de concentrations allant **de 0,2 à 10 ppm** avec des AME présentant à l'anode un **faible chargement en catalyseur (50 µg cm⁻²)** et comparé avec des AME présentant un chargement anodique standard (300 µg cm⁻²). La présence de CO dans l'hydrogène conduit à un empoisonnement des sites catalytiques de platine, ce qui entraîne une **diminution rapide de la tension de cellule**. L'impact est plus important avec un chargement en platine plus faible. Il est toutefois **totalelement réversible** lors du retour en H₂ pur.

Le H₂S a été étudié sur une gamme de concentrations **de 100 à 350 ppb**. Le soufre atomique issu de l'adsorption dissociative de H₂S sur le platine est également un poison pour le catalyseur. La perte de performance générée est **totalelement irréversible** lors du passage en H₂ pur à courant constant.

Dans certaines conditions, le passage à basse densité de courant en H₂ pur permet la désorption du soufre et la récupération des performances de l'anode.

L'impact de CO et de H₂S sur les performances d'un AME conduit à l'établissement d'un **état quasi stationnaire** lié à une quasi-égalité des vitesses de formation et de consommation des intermédiaires réactionnels qui bloquent l'activité catalytique du platine. Cet état a été observé expérimentalement et expliqué dans la littérature pour le CO mais pas pour le H₂S. Pour ce dernier, la double approche expérience/modélisation a donc validé cet état quasi-stationnaire à courant constant et en cycles de courant. Selon notre analyse, cet état serait dû à la possibilité d'atteindre localement un potentiel suffisamment haut pour promouvoir l'oxydation du soufre en ion sulfate.

Les **mélanges d'impuretés** CO + H₂S (1, 5 et 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S) dans H₂ ont également été étudiés à courant constant et en cycles de courant. Suivant les concentrations relatives des impuretés, chacune peut dominer l'impact conduisant à une perte de performance très différente. La présence de CO dans le mélange améliore systématiquement la récupération des performances lors du retour en H₂ pur.

L'étude de la tolérance des AME aux impuretés de l'hydrogène a montré une **très forte dépendance aux chargements en catalyseur anodique**. De plus, l'analyse de tous ces résultats a souligné que l'extrapolation de l'impact des impuretés de H₂ dans la durée, pour d'autres chargements catalytiques ou d'autres teneurs d'impuretés dans le gaz, est très complexe du fait des interactions entre les polluants, l'hydrogène et l'eau présente dans l'AME. Cette étude apporte néanmoins des résultats nouveaux pour les travaux de normalisation.

Par ailleurs, une étude expérimentale des courbes de polarisation en présence de CO dans H₂ a mis en évidence un impact sur les deux électrodes. A l'aide de ces données expérimentales et du modèle, nous avons pu démontrer qu'il y a une **diminution de la surface active cathodique liée à l'empoisonnement hétérogène de l'anode**. Ainsi, les sites actifs cathodiques situés en face de la zone désactivée par le CO à l'anode ne participent plus à la réduction de l'oxygène. La diminution de la surface active cathodique entraîne donc une augmentation de la surtension cathodique globale. Les autres hypothèses ont pu être écartées par l'expérience ou par les simulations.

Pendant ce travail de doctorat, le **couplage des modèles électrochimiques et fluidiques** développés au laboratoire a permis la prise en compte des conditions de fonctionnement (rapports à la stœchiométrie, humidités relatives...) dans un modèle de pile PEM. D'autres améliorations ont été apportées au niveau du cœur du modèle, c'est-à-dire dans la description du modèle de double couche électrochimique, permettant ainsi une **résolution algébrique de l'équation de Poisson**. Le travail de modélisation et les simulations obtenues ont permis de **reproduire** les données expérimentales d'une **courbe de polarisation en H₂ pur** avec le modèle de pile PEM développé au laboratoire et amélioré dans ce travail. Cette première étape démontre la faisabilité de calage du modèle. La comparaison des spectres d'impédance expérimentaux et simulés a cependant montré que la validation du calage des constantes cinétiques n'est pas encore satisfaisante. Une **limitation importante** a été identifiée, il s'agit de l'homogénéité des conditions de simulation à la surface des électrodes. La **discrétisation du modèle** constitue l'une des principales perspectives de ce travail.

Perspectives

De nombreuses perspectives peuvent être tirées de ce travail, aussi bien d'un point de vue expérimental qu'en modélisation.

Partie 1 PERSPECTIVES EXPERIMENTALES

Cette étude a ouvert plusieurs pistes pour aider à la compréhension qualitative et quantitative de l'impact des impuretés de l'hydrogène sur les performances des piles PEM.

- Etude avec une cellule segmentée et une électrode de référence. Une étude pourrait être menée avec une cellule segmentée et une électrode de référence pour mesurer localement les potentiels anodiques et cathodiques pendant l'injection d'un polluant et ainsi fournir des données complémentaires pour la modélisation.
- Etude quantitative de l'oxydation du CO par l'oxygène issu de la perméation. Une étude de l'impact du CO avec différentes épaisseurs de membrane peut permettre de quantifier l'effet de la perméation de l'oxygène (« *internal air bleeding* ») sur l'état quasi stationnaire observé avec le CO et sur la récupération des performances en H₂ pur.
- Etude de l'impact des polluants sur les composants de l'AME. Une étude des AME par microscopie et analyse de surface, permettrait de déterminer l'impact des polluants sur la structure des AME et notamment, sur le carbone, l'ionomère ainsi que sur le platine.
- Etude des mélanges de polluants avec d'autres concentrations. Les essais présentés dans cette thèse sur l'impact des mélanges de CO et H₂S dans H₂ ont montré des résultats préliminaires très intéressants. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude, sur des durées plus longues et avec une gamme de concentrations plus large.

- Etude de l'impact d'autres impuretés de l'hydrogène et des impuretés de l'air. La méthodologie utilisée dans cette thèse peut également être appliquée aux autres polluants de l'hydrogène tels que l'ammoniac. En effet, ce polluant impacte fortement les performances de l'AME via la formation de l'ion ammonium qui s'échange avec les protons de la membrane et diminue donc la conductivité. Toujours à l'anode, l'étude des mélanges CO / H₂S pourrait également dans une étude future, être mise en parallèle avec l'étude de l'impact du sulfure de carbone COS dont la décomposition (Équation 1) produit les mêmes intermédiaires que les mélanges : du monoxyde de carbone et du soufre [1].



Équation 1 : Décomposition du sulfure de carbone.

Les polluants de l'air (NO₂, SO₂) présentent également un intérêt d'étude important pour les applications de pile PEM situées à proximité des voies de circulation ou des zones industrielles.

- Etude de l'impact des modes galvanostatique et potentiostatique. Une étude préliminaire présentée ci-dessous a été réalisée avec le CO. Pour rappel, en mode galvanostatique, la pile est contrôlée en courant et la réponse de la tension est suivie au cours du temps. Les potentiels anodique et cathodique évoluent également en fonction du temps. Inversement, en mode potentiostatique, la pile est contrôlée en tension et la réponse en courant est suivie au cours du temps. Dans ce cas, la différence de potentiels entre l'anode et la cathode est fixée mais pas les potentiels anodique et cathodique eux-mêmes. Dans les systèmes réels, la pile PEM est contrôlée en puissance. Ce mode de fonctionnement est un peu plus proche du mode galvanostatique. Une étude de l'impact de 10 ppm de CO sur un AME du laboratoire a été réalisée en mode potentiostatique et en mode galvanostatique. A t₀ en H₂ pur, la tension de cellule à 0,6 A cm⁻² est de 0,643 V. Pour l'étude en mode potentiostatique, la tension de cellule est fixée à 0,643 V. En mode galvanostatique, la densité de courant est fixée à 0,6 A cm⁻².

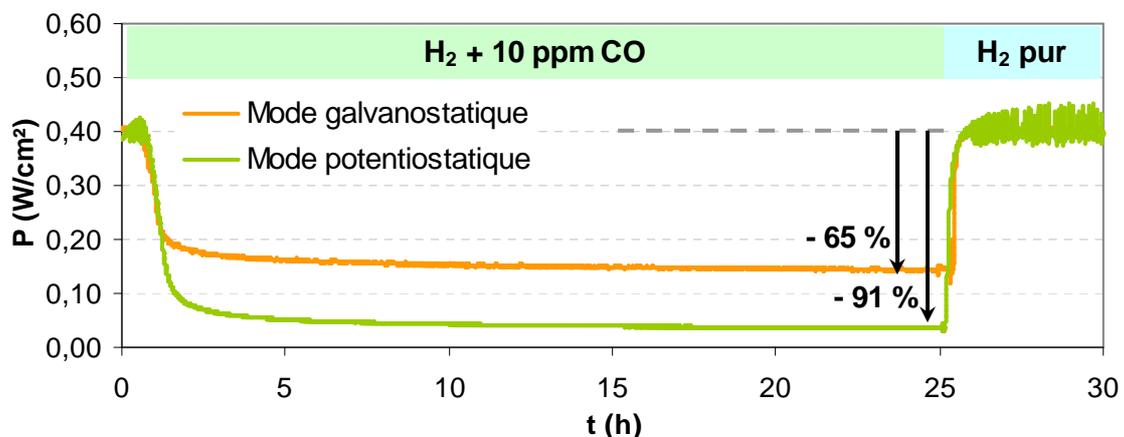


Figure 1 : Evolution de la puissance pendant l'exposition à 10 ppm de CO en mode potentiostatique et en mode galvanostatique.

L'évolution de la densité de puissance pour ces deux modes est superposée sur la Figure 1 pour comparaison. Dans les deux modes de fonctionnement, la densité de puissance atteint un état quasi stationnaire. La puissance se stabilise après une perte de 91% de la puissance initiale, en mode potentiostatique, contre 65% en mode galvanostatique. Ces résultats montrent donc que l'impact est moins important lorsque la pile fonctionne en mode galvanostatique. **Ce résultat démontre l'importance de réaliser les études de l'impact des impuretés de H₂ dans le cadre de la normalisation de la qualité de l'hydrogène dans le mode de fonctionnement de l'application finale.**

Partie 2 PERSPECTIVES EN MODELISATION

Les perspectives présentées ci-dessous ont toutes pour objectif d'améliorer le modèle dans le but de réaliser des simulations quantitatives et prédictives. Celui-ci serait alors très utile pour l'estimation des teneurs maximales en impuretés dans l'hydrogène, la compréhension de l'interaction des impuretés avec les phénomènes de dégradation et l'élaboration de stratégies d'atténuation mais également pour aider à l'interprétation des spectres d'impédance et donc affiner la compréhension des phénomènes associés.

- Passage au modèle discrétisé. Le chapitre V a clairement montré la nécessité de passer à une version discrétisée du modèle, aussi bien pour les simulations en H₂ pur qu'en présence d'impuretés. Il peut également être envisagé une stratégie inverse, consistant à intégrer dans le modèle « système » de pile PEM, les briques d'électrochimie décrivant les cinétiques de réaction ainsi que la structure de la double couche électrochimique.
- Calage méthodique du modèle. La phase de calage du modèle est la plus importante et la plus longue. Un gros travail de calage peut encore être réalisé sur le modèle présenté dans cette thèse pour améliorer les simulations. Il convient donc d'adopter une stratégie méthodique et efficace. Dans cet objectif, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique apporte un grand nombre de points de comparaison dans le domaine fréquentiel, pour chaque valeur de tension de cellule du domaine temporel. Un calage méthodique consiste donc à travailler d'abord dans le domaine temporel (évolution de la tension, courbe de polarisation...) puis dans le domaine fréquentiel.
- Phénomènes de transport des impuretés. La description des phénomènes de transport peut être améliorée pour les polluants. En effet, dans ce modèle, les impuretés sont simplement soumises à la diffusion à travers la GDL et la couche active. Brett *et al.* ont montré que le transport du CO agit suivant deux mécanismes simultanément : l'advection dans le canal et la diffusion dans la GDL perpendiculairement au canal [2]. La modélisation de ces deux mécanismes dans un modèle discrétisé permettra de reproduire la distribution hétérogène du CO à la surface de l'anode.
- Description de la double couche électrochimique. Plusieurs améliorations de la description de la double couche électrochimique dans une pile PEM ont été réalisées au laboratoire, en parallèle à ce travail. Citons par exemple la modélisation de l'adsorption spécifique des groupes sulfonés sur le catalyseur [3]. Dans notre modèle, la double couche électrochimique peut être décrite de manière encore plus rigoureuse pour correspondre aux modèles de Grahame et Bockris (Figure

2). En effet, pour ces deux modèles, la double couche électrochimique est divisée en réalité en trois zones, ou plus précisément, la couche compacte est divisée en deux zones avec pour limites les plans externe et interne de Helmholtz et la surface du métal. Dans le cas où une discontinuité du potentiel est observée, celle-ci intervient au niveau des dipôles, c'est-à-dire dans le plan interne de Helmholtz. Dans notre modèle, la discontinuité intervient au niveau de l'interface entre la couche diffuse et la couche compacte, c'est-à-dire dans le plan externe de Helmholtz.

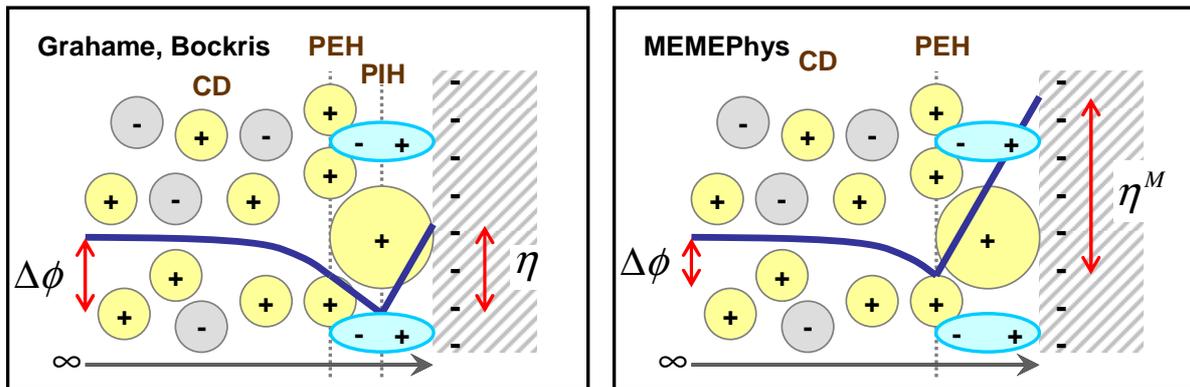


Figure 2 : Comparaison de la description de la double couche dans notre modèle MEMEPhys et dans les modèles de Grahame et Bockris.

- Couplage avec les mécanismes de dégradation. Pour étudier l'impact des impuretés sur les mécanismes de dégradation, il sera intéressant de coupler le modèle, entre autres, avec :
 - o la corrosion du carbone cathodique [4],
 - o la dégradation de la membrane [5],
 - o la maturation d'Ostwald (Annexe 8).

Références :

- 1 B.D. Gould, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons, *J. Power Sources*, **188**, 89-95 (2009).
- 2 D.J.L. Brett, S. Atkins, N.P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A.R. Kucernak, *J. Power Sources*, **133**, 205-213 (2004).
- 3 A.A. Franco, Y. Suzue, R.F. de Morais, A. Kachmar, T. Mashio, A. Ohma, K. Shinohara, Abstract #226, 221st ECS meeting (2012).
- 4 A.A. Franco, M. Gérard, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4) B367-B384 (2008).
- 5 R. Coulon, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2012.

Annexes

Annexe 1 - Processus d'élaboration d'une norme

Extrait du site de l'ISO [1] sur les processus et les procédures d'élaboration des normes ISO.

L'élaboration d'une norme ISO fait appel aux principes suivants :

- Consensus : Les points de vue de tous les intéressés sont pris en compte : fabricants, vendeurs et utilisateurs, groupes de consommateurs, laboratoires d'essais, gouvernements, professionnels de l'ingénierie et organismes de recherche.
- À l'échelle de l'industrie : Solutions globales visant à satisfaire les industries et les clients partout dans le monde.
- Volontaire : La normalisation internationale étant mue par le marché, elle s'appuie sur la participation volontaire de tous les protagonistes du marché.

Le processus d'élaboration des normes ISO comporte trois phases principales.

1. Le besoin d'une norme est en général manifesté par un secteur de l'industrie, qui fait part de ce besoin à un comité membre national. Ce dernier soumet le projet à l'ISO dans son ensemble. Lorsque le besoin d'une norme internationale a été reconnu et formellement approuvé, la première phase consiste à définir l'objet technique de la future norme. Cette phase se déroule normalement au sein de groupes de travail constitués d'experts provenant des pays intéressés par la question.

2. Lorsqu'un accord est atteint sur les aspects techniques devant faire l'objet de la norme, une deuxième phase commence au cours de laquelle les pays négocient les détails des spécifications qui devront figurer dans la norme. Il s'agit de la phase de recherche de consensus.

3. La dernière phase comprend l'approbation formelle du projet de norme internationale (les critères d'acceptation stipulent que le document doit être approuvé par les deux tiers des membres de l'ISO qui ont participé activement au processus d'élaboration de la norme et par 75% de l'ensemble des membres votants), à la suite de quoi le texte est publié en tant que norme internationale ISO.

Il est également possible de publier des documents intermédiaires à différents stades du processus de normalisation.

La plupart des normes doivent être revues périodiquement. Plusieurs facteurs concourent à faire en sorte qu'une norme soit réactualisée : évolution des techniques, méthodes nouvelles et nouveaux matériaux, exigences nouvelles en matière de qualité et de sécurité. Pour tenir compte de ces

1 Comment élabore-t-on une norme ISO ?, consulté le 6 mars 2012. Accessible sur : http://www.iso.org/iso/fr/standards_development/processes_and_procedures/how_are_standards_developed.htm

facteurs, l'ISO s'est fixée pour règle générale que toutes les normes ISO doivent être revues à des intervalles n'excédant pas cinq ans.

La Figure 1 résume le processus d'élaboration des normes ISO.

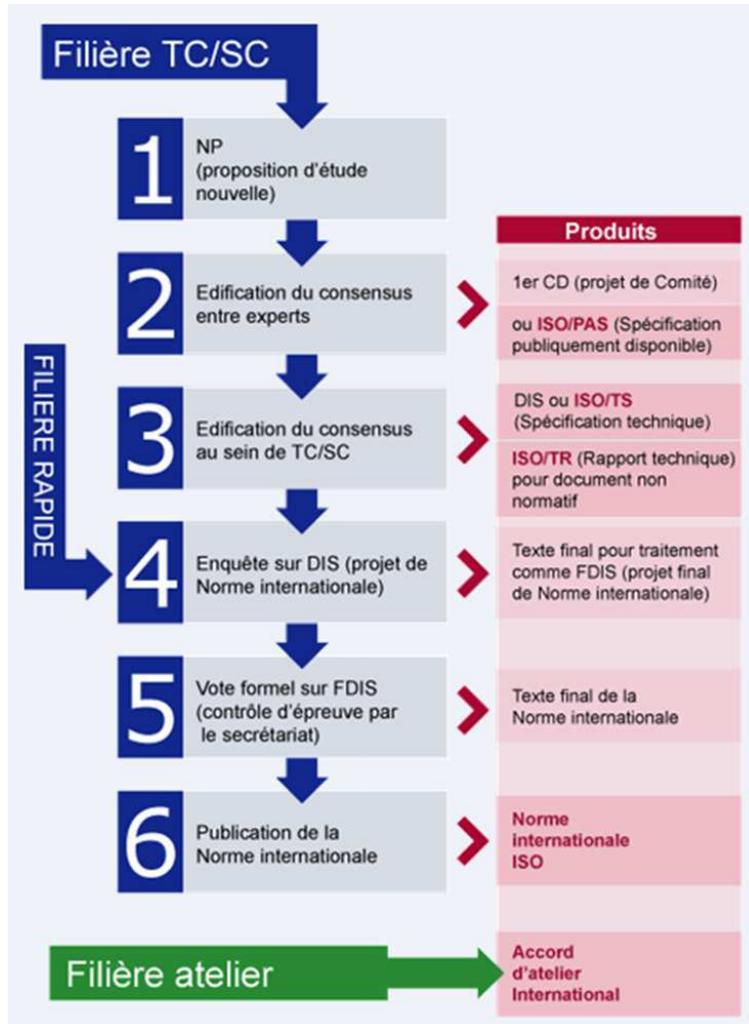


Figure 1 : Processus d'élaboration des normes ISO [1].

Annexe 2 - Description et analyse critique des modèles de pile PEM disponibles dans la littérature

1 Empoisonnement par le CO

1er auteur [Réf.] Groupe, (Année)	Type de modèle	Environnement	Mécanisme	Autres
Bellows R.J. [1] Exxon Research and Engineering, USA (1996)	Modèle de bilan de matière des COx	Pt polycristallin	Adsorption du CO Electro-réduction du CO ₂ Electro-oxydation du CO	Flux de CO _x interprétés comme des densités de courant équivalentes dans une PEMFC
Bilans globaux sur les espèces adsorbées et formées. Modèle simpliste, une des premières approches. Pas de simulation présentée.				
Rodrigues A. [2] Royal Military College, Canada (1997)	modèle électrochimique semi-empirique	-	Pas de mécanisme précis utilisé Calcul paramétrique du taux de recouvrement	+ calcul paramétrique également pour la surtension de cathode et la résistance interne Pas de cassure à forte concentration Paramètres : température du stack, courant, pression partielle d'oxygène et d'hydrogène, pression partielle de CO en entrée
Approche Butler-Volmer. Paramétrage empirique. Simulation : courbe de polarisation.				
Springer T. [3,4] Los Alamos NL, USA (1997-2001)	modèle électrochimique + bilan matière	Pseudo-cellule (GDL, CA anode + CdP membrane - cathode)	2 étapes d'oxydation de H ₂ Adsorption et oxydation du CO	Modèle isotherme, saturé en vapeur d'eau Dilution de H ₂ par N ₂ Utilisation d'une courbe de polarisation standard sans perte due à l'anode pour convertir le modèle anodique en modèle cellule
Modèle anodique convertie en modèle physique avec une courbe de polarisation. Approche Butler-Volmer. Premier modèle physique anodique, très cité par la suite. Simulation : courbe de polarisation.				

- 1 R.J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, D. Terence; *Industrial Engineering and Chemical Research*, **35** (4), (1996) 1235-1242.
- 2 A. Rodrigues, J. Amphlett, R. Mann, B. Peppley, P. Roberge; *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, **2** (1997) 768-773.
- 3 T. Springer, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld; In *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, S. Srinivasan, J. McBreen, A.C. Khandkar, V.C. Tilak (eds); *Proceedings of the Electrochemical Society*, **97** (13) (1997) The Electrochemical Society, Inc.: Pennington, 15-24.
- 4 T. E. Springer, T. Rockward, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld; *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (1) (2001) A11-A23.

1er auteur [Réf.] Groupe, (Année)	Type de modèle	Environnement	Mécanisme	Autres
Wang X. [5] Hong Kong Univ., Chine (2001)	modèle mathématique d'impédance	-	2 étapes d'oxydation de H ₂ Adsorption et oxydation du CO	Calcul de l'impédance totale en fonction des taux de recouvrement de H et CO et du potentiel d'électrode Pas de limitation par le transport de masse
	Modèle localisé (pas de description de l'évolution entre les différents points de fonctionnement). Simule uniquement les spectres d'impédance. Simulation : spectre d'impédance.			
Zhang J. [6, 7] Worcester Polytechnic Institute, USA (2002-2004)	modèle électrochimique + bilan matière	AME	2 étapes d'oxydation de H ₂ Adsorption et oxydation du CO + oxydation de CO par O ₂ (crossover)	Butler-Volmer (H ₂), Tafel (CO) Bilan matière entrée sortie canaux Perméation de O ₂ dans la membrane Pas de limitation de diffusion pour H ₂ et CO dans la GDL et la CA
	Approche Butler-Volmer. Modèle physique. Simulation : courbe de polarisation, tension en fonction du temps.			
Camara G.A. [8] São Paulo & Brookhaven NL, Brésil - USA (2002)	modèle électrochimique	Anode (Pt/C, PtRu/C, PtSn/C)	2 étapes d'oxydation de H ₂ Adsorption et oxydation du CO linéaire et en pont	Oxydation de H et CO (Tafel)
	Approche Butler-Volmer. Modèle anodique uniquement, sans prise en compte des phénomènes de transport. Simulation : courbe de polarisation.			
Farrell C.G. [9] University of Ottawa, Canada, (2007)	modèle électrochimique + bilan matière	Anode	Pas clair	Extension du modèle de Zhang [7] Diffusion de Fick des canaux vers la surface active linéaire Concentrations converties en pressions partielles
	Approche Butler-Volmer. Extensions du modèle de Zhang. Simulation : courbe de polarisation, potentiel en fonction du temps.			

5 X. Wang, I-M. Hsing, Y. -J. Leng, P. -L. Yue, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 4397-4405.

6 J. Zhang, T. Thampan, R. Datta; *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (6), (2002) A765-A772.

7 J. Zhang, J.D. Fehribach, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (5), A689-A697 (2004).

8 G. A. Camara, E. A. Ticianelli, S. Mukerjee, S. J. Lee, J. McBreen, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (6) A748-A753 (2002).

9 C.G. Farrell, C.L. Gardner, M. Ternan, *J. Power Sources*, **171**, 282-293 (2007).

1er auteur [Réf.] Groupe, (Année)	Type de modèle	Environnement	Mécanisme	Autres
Shah A.A. [10] Fuel Cell Research Center; University of Victoria; Ballard, Canada (2007)	modèle non-isotherme, diphasique, transitoire	AME complet (GDL, membrane, CA)	Adsorption de H ₂ et O ₂ (Langmuir). Adsorption de CO (Frumkin). Electro-oxydation de H ₂ et CO (Butler-Volmer). Oxydation hétérogène de CO et H ₂ (Langmuir-Hinshelwood)	Empoisonnement par CO, avec O ₂ bleeding et catalyseurs Pt, PtRu. Transport de charge, de masse et de chaleur. Limitation par la diffusion à la cathode par un modèle d'agglomérat.
	Approche Butler-Volmer. Modèle physique complet. Simulation : courbe de polarisation et densité de courant en fonction du temps.			
Wang X. [11] Argonne NL, USA (2009)	modèle dynamique multinodal de stack	Cellule + recirculation	2 étapes d'oxydation de H ₂ . Adsorption et oxydation du CO Reverse Water Gas Shift. Oxydation de Pt-CO et Pt-H par O ₂	Diffusion multi-espèces dans le milieu poreux. Transport de l'eau et des ions à travers la membrane et dans l'ionomère. Transport capillaire de l'eau à travers la GDL et la couche active. Flux diphasique dans les canaux. Recirculation du combustible. Crossover de H ₂ , O ₂ , H ₂ O, N ₂ , He, NH ₃ , H ₂ S. Polluants considérés individuellement.
	Modèle physique complet. Approche Butler-Volmer. Simulation : tension en fonction du temps.			
Yan W.M. [12] Taiwan (2009)	Effet combiné de CO et CO ₂	Couche active	Pas de description explicite du mécanisme utilisé	Surtension anodique supposé constante (validité locale) Condition initiale : pas de flux
	Approche Butler-Volmer. Mécanisme peu décrit et pas clair. Simulation : entre 1 s et 10 min ; en fonction de la position dans l'épaisseur de la couche active.			

10 A.A. Shah, P.C. Sui, G.-S. Kim, S. Ye, *J. Power Sources*, **166**, 1-21 (2007).

11 X.Wang, R.K. Ahluwalia, *International Workshop on the Effects of Fuel & Air Quality to the Performance of Fuel Cells, FCTEDI project*, September 10, 2009.

12 W.-M. Yan, H.-S. Chu, M.-X. Lu, F.-B. Weng, G.-B. Jung, C.-Y. Lee, *J. Power Sources*, **188**, 141-147 (2009).

1er auteur [Réf.] Groupe, (Année)	Type de modèle	Environnement	Mécanisme	Autres
Sung L.Y. [13] Taiwan, (2010)	modèle électrochimique	AME	2 étapes d'oxydation de H ₂ . Adsorption et oxydation du CO. Oxydation de H et CO par O. Réduction d'O ₂ . Adsorption de N ₂ sur sites actifs.	Butler-Volmer (H ₂), Tafel (O ₂ cathode). Air bleeding à l'anode. Electro-oxydation du CO négligé ? (contradiction)
	Approche Butler-Volmer. Adsorption dissociative de N₂ (peu probable). Simulation : courbe de polarisation et densité de courant en fonction du temps.			
Bonnet C. [14] LRGP, Nancy ; Héliou, France (2010)	Type réacteur à flux continu	Cellule	2 (ou 1) étape(s) d'oxydation de H ₂ suivant le taux de recouvrement en CO Oxydation du CO négligée	Modèle-1D suivant la surface. Transport des gaz dans les canaux uniquement par convection forcée (diffusion de CO négligée). Transport de l'eau dans la membrane. Crossover de O ₂ et H ₂ négligé.
	Approche Butler-Volmer. Approche intéressante mais oxydation du CO négligée et phénomènes de diffusion négligés. Simulation : en fonction de la position entre l'entrée et la sortie de cellule.			

13 L.-Y. Sung, B.-J. Hwang, K.-L. Hsueh, F.-H. Tsau, *J. Power Sources*, **195**, 1630-1639 (2010).

14 C. Bonnet, L. Franck-Lacaze, S. Ronasi, S. Besse, F. Lapique, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 3050-3058 (2010).

2 Empoisonnement par le H₂S

1er auteur [Réf.] Groupe, (Année)	Type de modèle	Environnement	Mécanisme	Autres
Shi Z. [15] Institute for Fuel Cell Innovation; Ballard (2007)	modèle électrochimique	AME	3 étapes d'oxydation de H ₂ . 4 étapes d'oxydation de H ₂ S en Pt- S	Construit sur la base de Zhang [17]. Pas de limitation par le transport de masse. Pas de prise en compte de l'oxydation du polluant donc pas de retour de performances.
	Approche Butler-Volmer. Ne simule pas le retour des performances. Simulation : courbe de polarisation, tension en fonction du temps.			
Shah A.A. [16] University of Southampton, UK (2008)	modèle non- isotherme, diphasique, transitoire	AME complet (GDL, membrane, CA)	Adsorption de H ₂ (Langmuir). Electro-oxydation de H ₂ (Butler- Volmer). 2 étapes d'adsorption de H ₂ S (Frumkin et Langmuir). 2 étapes d'oxydation de H ₂ S en Pt- S puis SO ₃ (Butler-Volmer)	Empoisonnement par H ₂ S. Transport de charge, de masse et de chaleur. Limitation par la diffusion à la cathode par un modèle d'agglomérat.
	Approche Butler-Volmer. Modèle physique complet. Simulation : tension et densité de courant en fonction du temps.			
Wang X. [11] Argonne NL, USA (2009)	modèle dynamique multinodal de stack	Cellule + recirculation	2 étapes d'oxydation de H ₂ . Adsorption de H ₂ S. 2 étapes d'oxydation de H ₂ S en Pt-S (réversible) puis SO ₃	Diffusion multi-espèces dans le milieu poreux. Transport de l'eau et des ions à travers la membrane et dans l'ionomère. Transport capillaire de l'eau à travers la GDL et la couche active. Flux diphasique dans les canaux. Recirculation du combustible. Crossover de H ₂ , O ₂ , H ₂ O, N ₂ , He, NH ₃ , H ₂ S
	Modèle physique complet. Simulation : tension en fonction du temps.			

15 Z. Shi, D. Song, J. Zhang, Z.-S. Liu, S. Knights, R. Vohra, NY. Jia, D. Harvey, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (7) B609-B615 (2007).16 A.A. Shah, F.C. Walsh, *J. Power Sources*, **185**, 287-301 (2008).

3 Modèles génériques d'empoisonnement

1er auteur [Réf.] Groupe, (Année)	Type de modèle	Environnement	Mécanisme	Autres
Zhang J. [17] Institute for Fuel Cell Innovation, Canada (2005)	modèle électrochimique générique de pollution	AME	3 étapes d'oxydation de H ₂ . 3 étapes d'adsorption et d'électrooxydation du polluant. 2 étapes d'oxydation du polluant avec production d'un polluant adsorbé ou soluble. 1 étape de réduction de l'oxygène	Potentiel anodique calculé à partir de Nernst. Tafel (O ₂ cathode). Utilisation d'un modèle « flooded-agglomerate model » pour décrire la relation entre la densité de courant et la surtension pour les courbes de polarisation
Modèle général, à paramétrer selon le polluant.				
St-Pierre J. [18] University of South Carolina, USA (2010)	modèle électrochimique générique de pollution	Electrode (anode)	Adsorption, réaction du réactant (oxydation H ₂). Adsorption, réaction et désorption du polluant	Une seule électrode modélisée. Description uniquement électrochimique. Cas d'un polluant conduisant à un produit qui se désorbe. Application au CO
Modèle général, à paramétrer selon le polluant ; mécanisme plus simple / moins complet que Zhang J. [17].				
St-Pierre J. [19] University of South Carolina, USA (2010)	modèle électrochimique générique de pollution	Electrode (cathode)	Adsorption, réaction du réactant (oxydation H ₂ ou réduction O ₂). Adsorption, réaction du polluant sur surface ségrégué ou uniforme	Une seule électrode modélisée. Description uniquement électrochimique. Cas d'un polluant conduisant à un produit qui ne se désorbe pas. Application à H ₂ S, SO ₂ , COS
Modèle général, à paramétrer selon le polluant.				

17 J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, D. Song, J. Shen, Z.-S. Liu, *J. Power Sources*, **147**, 58-71 (2005).18 J. St-Pierre, *Electrochimica Acta*, **55**, 4208-4211 (2010).19 J. St-Pierre, *J. Power Sources*, **195**, (19) 6379-6388 (2010).

4 Point de départ du modèle développé dans cette thèse

Franco A.A. [20] CEA\LITEN, France (2009)	modèle multi- échelle multi- physique	AME	3 étapes d'oxydation de H ₂ Adsorption et oxydation du CO 3 étapes de réduction d'O ₂	Modèle modulaire Dynamique électrochimique Flexibilité de l'approche pour la compétition des réactions, pertinent dans le cas de mélanges Rétroaction dégradation/performance Pas de prise en compte de « l'air bleeding » Possibilité d'intégration de grandeurs issues de calculs DFT Possibilité de couplage avec les mécanismes de dégradation des matériaux
Modèle multi-physique (fluidique, électrocatalyse) et multi-échelle (macro-, micro-, nano-). Dynamique électrochimique, approche différente de Butler-Volmer. Simulation : courbe de polarisation, spectre d'impédance et potentiels en fonction du temps.				

Annexe 3 - Méthodes de caractérisation

1 Courbe de polarisation

Une pile à combustible PEMFC est composée de deux électrodes, l'anode où l'hydrogène est oxydé ($E_1^\circ = 0,000 \text{ V vs. SHE}$) et la cathode où l'oxygène est réduit ($E_1^\circ = 1,229 \text{ V vs. SHE}$). La tension théorique aux bornes d'une pile PEMFC est donc de $1,23 \text{ V}$ [1]. En fonctionnement, la tension de cellule diminue en fonction du courant demandé. Une courbe de polarisation est donc une représentation des points de fonctionnement stationnaires de la tension aux bornes de la cellule en fonction de la densité de courant. Comme le montre la Figure 2, la diminution de la tension de cellule peut être classée suivant plusieurs contributions.

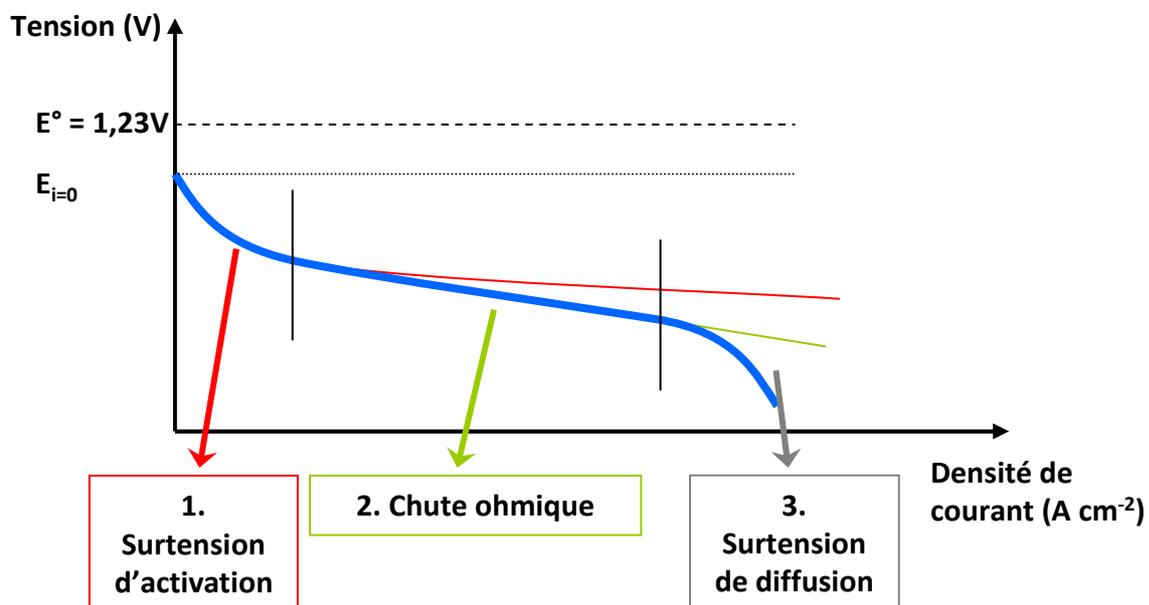


Figure 2 : Courbe de polarisation d'une pile PEMFC.

La première contribution est liée au transfert de charge sur le catalyseur, la seconde contribution est liée aux résistances internes de la pile et la troisième contribution est liée à la diffusion des gaz réactifs vers les couches actives.

La courbe de polarisation permet donc de caractériser les performances d'une pile à combustible, dans les conditions réelles de fonctionnement (température, pressions, humidités relatives, rapports à la stœchiométrie).

Pour notre étude, un important travail d'automatisation de la mesure de courbe de polarisation a été effectué en début de thèse. Le protocole de mesure se base sur le protocole issu des projets

1 C. Lamy, D. Jones, C. Coutanceau, P. Brault, S. Martemianov, Y. Bultel, *Electrochem. Acta*, **56**, 10406-10423 (2011).

européens FCTESNET/FCTESQA [2]. Ainsi, les courbes de polarisation sont réalisées par paliers de 10 minutes minimum avec un critère correspondant à une stabilité de la tension de cellule de $\pm 1\%$ sur les 5 dernières minutes pour passer à la densité de courant suivante. La densité de courant augmente par pas de $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ jusqu'à $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ puis par pas de $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, jusqu'à ce que la tension de cellule passe en dessous de $0,3 \text{ V}$.

2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) mesure le signal généré sur la tension $\Delta E(\omega)$ par une perturbation sinusoïdale $\Delta I(\omega)$ imposée sur le courant. Le rapport de la réponse $\Delta E(\omega)$ sur la perturbation $\Delta I(\omega)$ définit l'impédance électrochimique $Z(\omega)$. L'impédance est mesurée pour plusieurs fréquences de perturbation (41 fréquences de 10 kHz à la $0,1 \text{ Hz}$), ce qui permet d'obtenir un spectre d'impédance électrochimique. L'impédance est caractérisée par son module $|Z(\omega)|$ et sa phase $\phi(\omega)$. Le module est le rapport de l'amplitude de la tension sur l'amplitude du courant. L'amplitude des signaux est faible et elle est caractéristique d'un point stationnaire de la courbe de polarisation. La phase est l'argument de l'impédance. L'impédance peut être représentée de trois manières différentes.

- Le plan de Nyquist (Figure 3) représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle.

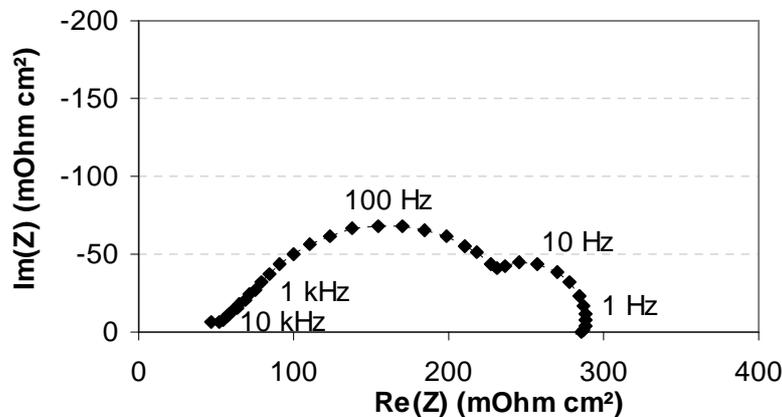
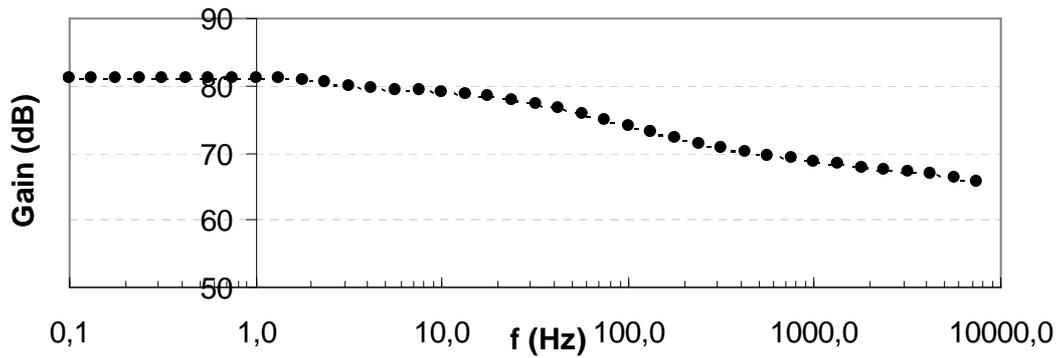


Figure 3 : Spectre d'impédance dans le plan de Nyquist.

La partie réelle de l'impédance à haute fréquence correspond à la **résistance ohmique** de la membrane ainsi qu'aux résistances de contact des différents éléments de la cellule. La partie réelle de l'impédance à basse fréquence correspond à la **résistance de polarisation** qui correspond aux résistances de transfert de charge et de diffusion.

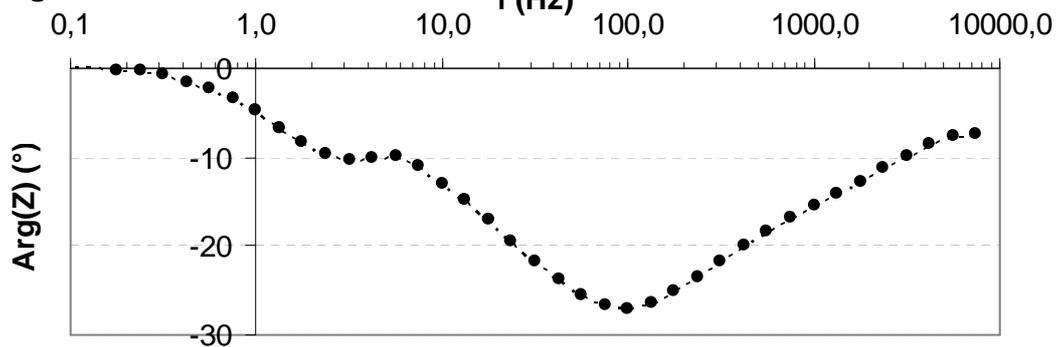
- Le diagramme de Bode du gain (Figure 4) représente le module de l'impédance en fonction de la fréquence.

2 L. Gubler, R. Ben, S. Escibano, TM PEFC ST 5-3, FCTESTNT, 2009.

Diagramme de Bode - Gain**Figure 4 : Diagramme de Bode du gain.**

Cette figure présente donc la variation du rapport de l'amplitude de la tension sur l'amplitude du courant, en fonction de la fréquence.

- Le diagramme de Bode de la phase (Figure 5) représente l'argument de l'impédance en fonction de la fréquence.

Diagramme de Bode - Phase**Figure 5 : Diagramme de Bode de la phase.**

Cette figure présente donc le déphasage en fonction de la fréquence.

Annexe 4 - Impédance électrochimique modélisée par des circuits électriques équivalents

La modélisation des spectres d'impédance électrochimique par les circuits électriques équivalents de la Figure 6 permet de reproduire l'impédance mesurée expérimentalement.

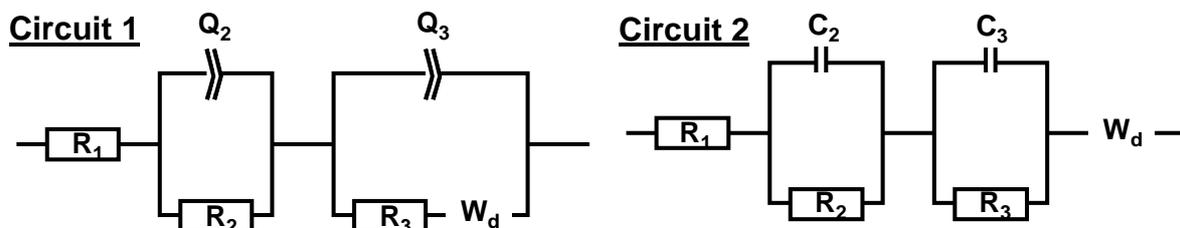


Figure 6 : Circuits électriques équivalents.

Un élément de Warburg est intégré à un circuit en parallèle dans le circuit 1 ou en série avec l'ensemble des autres éléments dans le circuit 2. Pour rappel, l'élément à phase constante et l'élément de Warburg sont présentés dans le chapitre II. L'association des éléments de ces deux circuits à des phénomènes ou des mécanismes est difficile. De plus, le fait que deux circuits différents modélisent un même résultat complexifie l'interprétation et le choix du circuit le plus représentatif.

La Figure 7 montre que ces deux circuits permettent de reproduire les données expérimentales dans le diagramme de Nyquist. Nous retrouvons donc la pente à 45° à haute fréquence, les deux arcs de cercle ainsi que les mêmes résistances à haute et basse fréquences.

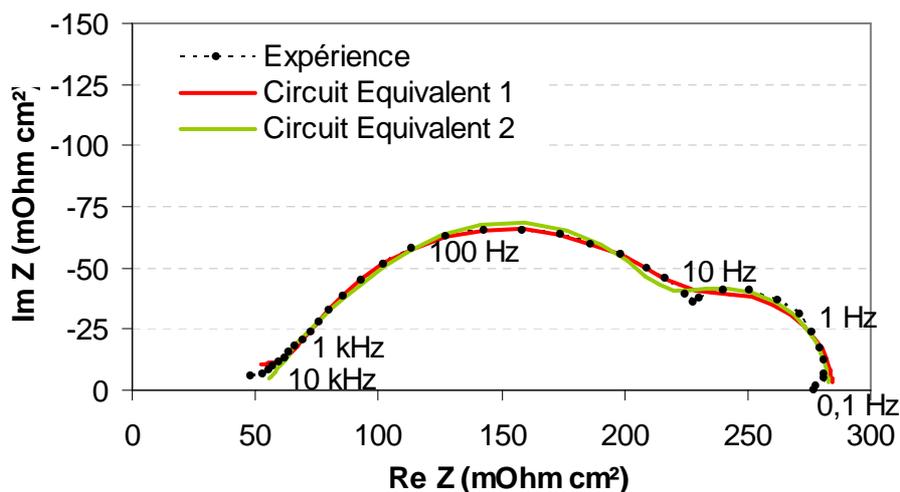


Figure 7 : Diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique modélisée par circuits électriques équivalents.

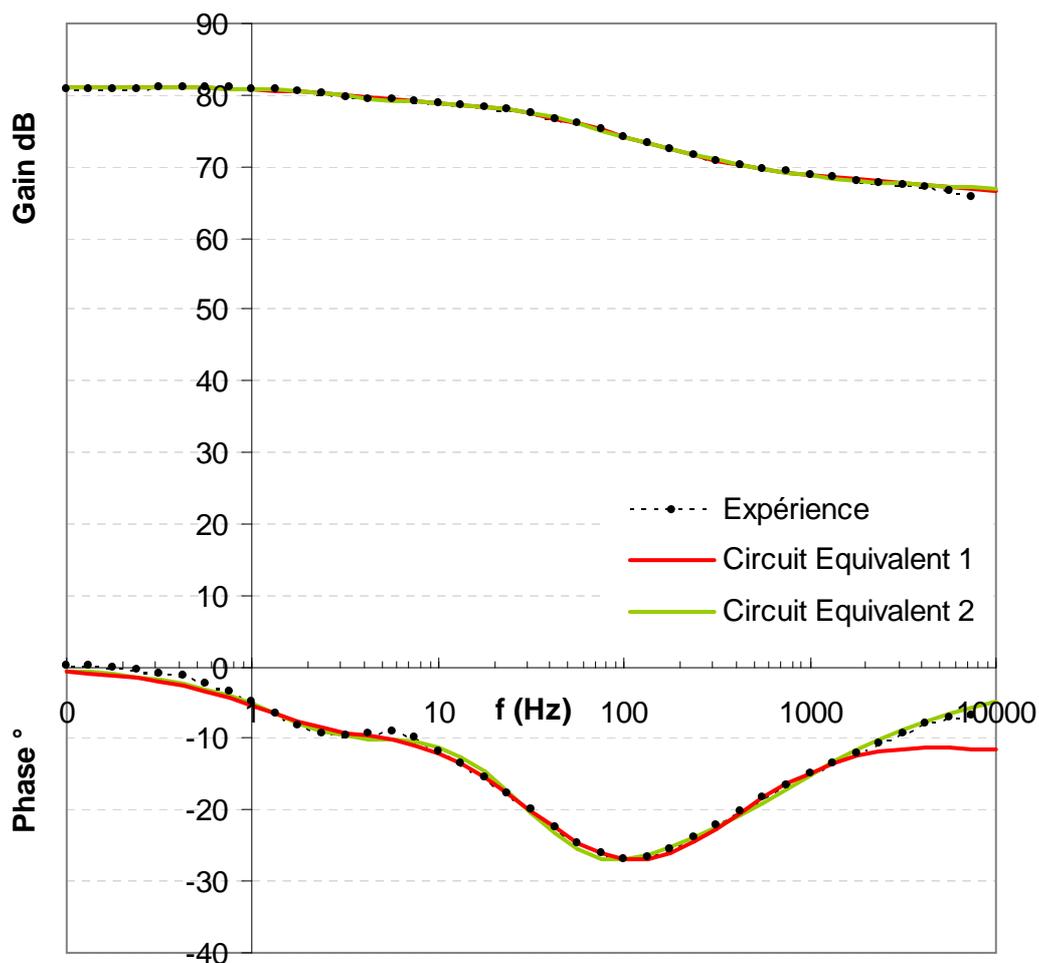


Figure 8 : Diagramme de Bode de l'impédance électrochimique modélisée par circuits électriques équivalents.

Les diagrammes de Bode de la phase et du gain, confirment que ces deux circuits permettent de reproduire les mesures d'impédance. Les valeurs des paramètres utilisés pour cette modélisation sont présentées dans le Tableau 1.

	Circuit 1	Circuit 2
R_1 (en mOhm cm^2)	27,58	51,03
R_2 (en mOhm cm^2)	155,38	66,75
Q_2 (a_2) ou C_2 (en F/ cm^2)	0,05448 (0,8266)	0,9212
R_3 (en mOhm cm^2)	38,23	18,16
Q_3 (a_3) ou C_3 (en F/ cm^2)	0,031932 (0,568)	0,04356
R_d (en mOhm cm^2)	63,78	146,85
t_d (en s)	0,1834	0,00879

Tableau 1 : Conditions opératoires pour les simulations.

Annexe 5 - Description des AME du laboratoire

Les tableaux suivants présentent les chargements des électrodes correspondant aux essais en courant constant et en cycles de courant.

	Lot	Anode ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Cathode ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Essais
Courant constant	N°1	45	510	Réf. H ₂ pur pour CO H ₂ + 1 ppm CO
	N°2	60	510	0,2 et 10 ppm CO
	N°3	48	599	5 ppm CO 5 ppm CO + 100 ppb H ₂ S
	N°4	53	530	Réf. H ₂ pur pour H ₂ S 15 et 45 ppb H ₂ S
	N°5	49	610	Réf. H ₂ pur pour H ₂ S et mélanges 100, 150 et 250 ppb H ₂ S
	N°6	48	597	350 ppb H ₂ S 1 ppm CO + 100 ppb H ₂ S 10 ppm CO + 100 ppb H ₂ S
Cycles de courant	N°3	48	599	5 ppm CO 5 ppm CO + 100 ppb H ₂ S
	N°4	53	530	Réf. H ₂ pur pour CO 1 et 10 ppm CO
	N°7	48	596	150, 250 et 350 ppb H ₂ S
	N°8	46	599	100 ppb H ₂ S 1 ppm CO + 100 ppb H ₂ S 1 ppm CO puis 100 ppb H ₂ S 100 ppb H ₂ S puis 1 ppm CO

Tableau 2. Chargements des AME du laboratoire.

Il faut noter que les AME fabriqués au laboratoire ont des chargements en catalyseur parfois légèrement différents des valeurs cibles de $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ à l'anode et $500 \mu\text{g cm}^{-2}$ à la cathode. L'écart-type relatif pour les chargements anodiques et cathodiques est de 11% et de 8% respectivement. La dispersion de chargements à la cathode est donc faible. Pour l'anode, l'interprétation quantitative doit donc être faite avec prudence.

Pour les AME commerciaux, les incertitudes sur les chargements en catalyseur ne sont pas connues.

Annexe 6 - Validation du fonctionnement de l'électrode de référence

L'électrode de référence interne est une Electrode Réversible à Hydrogène (ERH). Les tendances mesurées avec cette électrode ont été comparées avec celles mesurées avec une électrode de référence externe. L'électrode utilisée est une Electrode au Sulfate Mercureux (ESM). La conduction ionique est assurée par une bande de membrane jouant le rôle de pont salin et plongeant dans une solution d'acide sulfurique.

Les mesures effectuées avec l'ESM sont corrigées par le potentiel de l'électrode ainsi que par les différences de potentiels de jonction liquide (Figure 9) [1]. Ceux-ci résultent de la différence de concentration et de mobilité des espèces chargées entre la membrane, la solution électrolytique et l'électrode de référence. De plus, l'hydratation de la membrane n'est pas uniforme. Il y a des gradients d'hydratation dans le pont salin, ce qui ajoute d'autres potentiels de jonction.

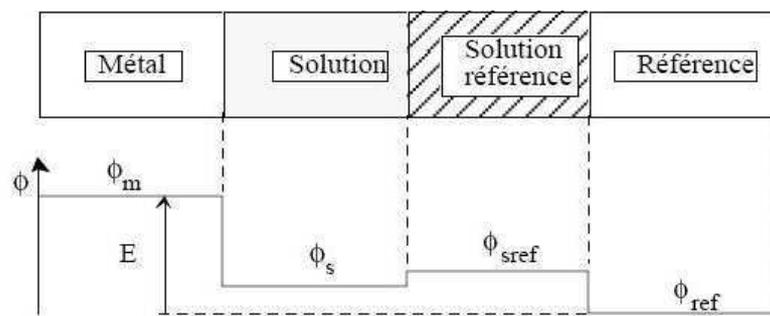


Figure 9 : Détermination d'un potentiel d'électrode par rapport à une référence, schéma de principe [1].

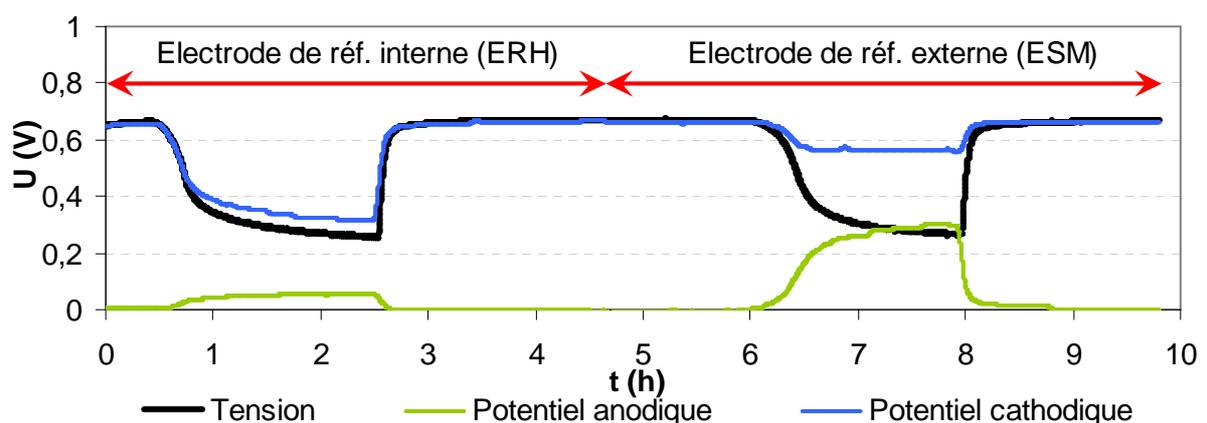


Figure 10 : Evolution de la tension et des potentiels anodique et cathodique avec 10 ppm de CO dans H₂ et en utilisant successivement deux électrodes de référence.

1 J. André, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2007.

La Figure 10 présente l'impact de 10 ppm de CO dans H₂ avec pour électrode de référence l'ERH puis avec l'ESM. Les données sont présentées après correction des potentiels mesurés. Dans les deux cas, un impact est observé aux deux électrodes. Nous observons cependant un impact à la cathode plus fort avec l'ERH et plus faible avec l'ESM.

L'origine de cette différence n'est cependant pas identifiée.

La superposition de l'évolution des deux séries de potentiels anodique et cathodique présentée sur la Figure 11 montre que les deux électrodes de références mesurent des vitesses de perte et de récupération de performance identiques.

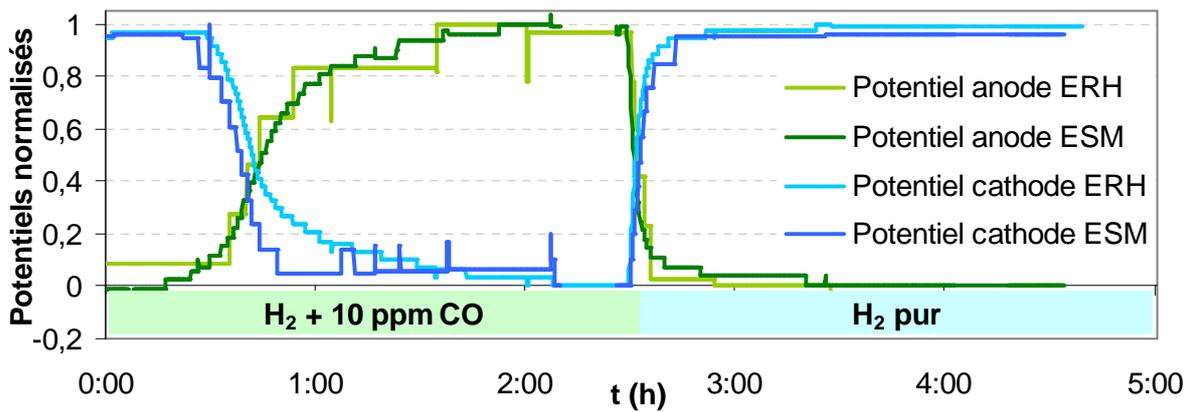


Figure 11 : Evolution des potentiels anodique et cathodique normalisés et superposés avec 10 ppm de CO dans H₂ et pour les deux électrodes de référence.

Annexe 7 - Principe de fonctionnement du banc

La Figure 12 présente les principaux organes de mesure et de régulation du banc d'essai. Une première vanne (1) permet l'accès du gaz au banc. Le débit de gaz est contrôlé par un débitmètre (2) avant d'être humidifié dans le bulleur (3). Le débit peut être réglé manuellement ou asservi au courant I. Lors des spectroscopies d'impédance, le débit est fixé en fonction du courant de référence. Le bulleur est chauffé pour contrôler l'humidité relative du gaz. Le pré-mélange de gaz (CO ou H₂S dans H₂) n'est pas injecté dans l'eau du bulleur pour ne pas dissoudre le gaz polluant dans l'eau et ainsi garantir l'absence de gaz polluant lors de la fermeture de la vanne de pré-mélange. La température de la cellule est régulée par des thermocouples et des tapis chauffants (4). A la sortie de la pile, un condenseur (5) permet d'assécher le gaz d'échappement. La pression de sortie de la cellule est assurée par une vanne régulatrice (6). Une charge externe (7) permet de mesurer ou réguler la tension de cellule et le courant, ainsi que de mesurer l'impédance.

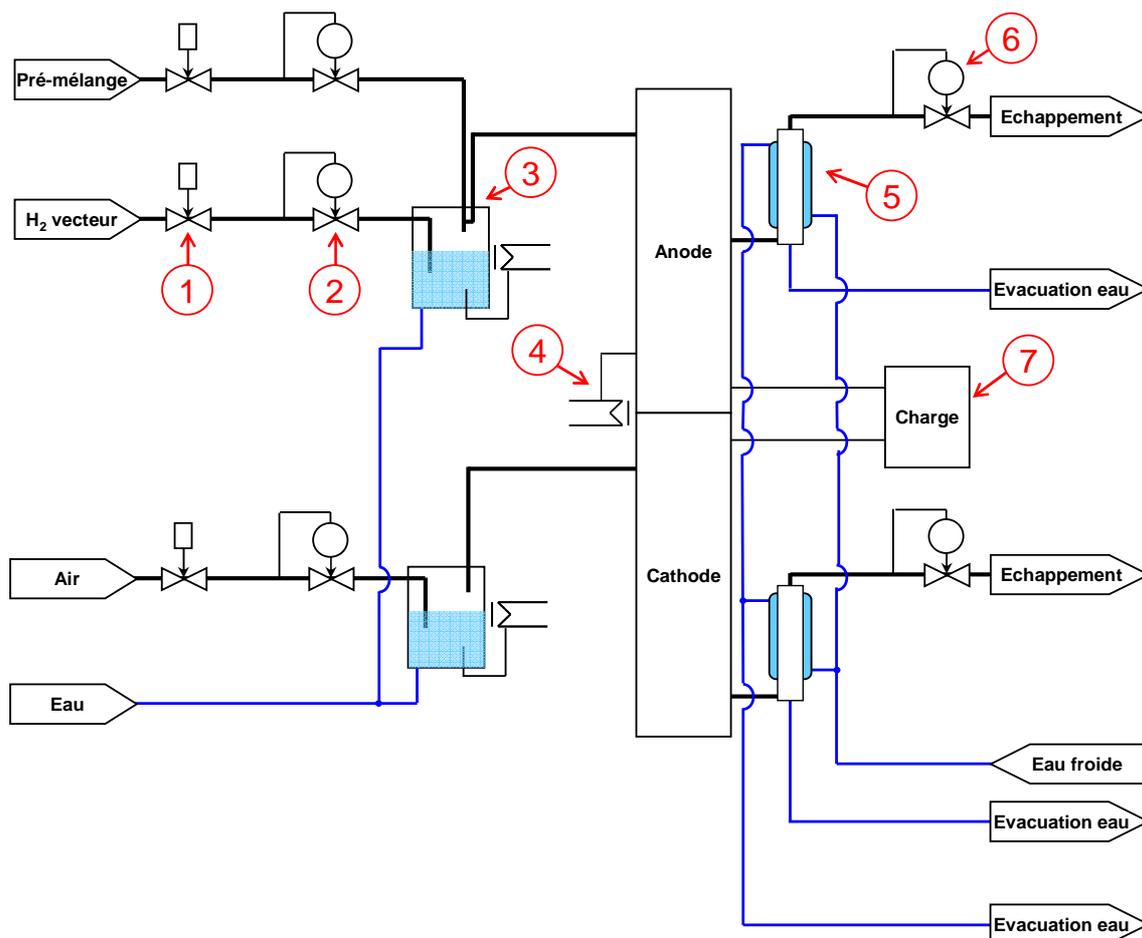


Figure 12 : Schéma des principaux organes du banc d'essai.

Ce banc de test possède plusieurs lignes destinées à l'injection de pré-mélanges de polluants dans l'hydrogène et dans l'air.

Annexe 8 - Données des essais

1 Essais en courant constant

1.1 Essais de référence en H₂ pur

	U _{t0} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
AME 1	687	- 2	- 8
AME 2	683	+ 3	- 4

Tableau 3 : AME du laboratoire, H₂ pur.

	U _{t0} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
AME 1	685	- 8	- 10
AME 2	672	- 5	- 7

Tableau 4 : AME commercial, H₂ pur.

1.2 Essais avec CO

	Q _{CO} (μmol h ⁻¹)	U _{t0} (mV)	ΔU _{stabil} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{recuperf} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	0	687	-	- 2	-	- 8
H ₂ + 0,2 ppm de CO	0,058	685	-	- 15	-	- 22
H ₂ + 1 ppm de CO	0,288	692	-	- 24	+ 24	- 6
H ₂ + 5 ppm de CO	1,441	692	- 105	- 193	+ 189	- 4
H ₂ + 10 ppm de CO	2,882	688	- 403	- 471	+ 453	- 10

Tableau 5. AME du laboratoire, H₂ + 0,2, 1, 5 et 10 ppm de CO.

	Q _{CO} (μmol h ⁻¹)	U _{t0} (mV)	ΔU _{stabil} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{recuperf} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	0	685	-	- 8	-	- 10
H ₂ + 1 ppm de CO	0,288	660	-	- 5	-	- 8
H ₂ + 5 ppm de CO	1,441	660	- 7	- 19	+ 19	+ 3
H ₂ + 10 ppm de CO - A	2,882	662	- 41	- 87	+ 90	+ 5
H ₂ + 10 ppm de CO - B	2,882	672	- 66	- 138	+ 137	+ 1

Tableau 6 : AME commercial, H₂ + 1, 5 et 10 ppm de CO.

1.3 Essais avec H₂S

	Q _{H₂S} (μmol h ⁻¹)	U _{t0} (mV)	ΔU _{stabil} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{recuperf} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	0	683	-	+ 3	-	- 4
H ₂ + 15 ppb de H ₂ S	0,004	689	-	- 1	-	- 8
H ₂ + 45 ppb de H ₂ S	0,013	691	-	- 24	-	- 35
H ₂ + 100 ppb de H ₂ S	0,029	671	-	- 222	-	- 244
H ₂ + 150 ppb de H ₂ S	0,043	674	-	- 338	-	- 360
H ₂ + 250 ppb de H ₂ S	0,072	685	-	- 401	-	- 416
H ₂ + 350 ppb de H ₂ S	0,101	676	- 395	- 425	-	- 424

Tableau 7 : AME du laboratoire H₂ + 15, 45, 100, 150, 250 et 350 ppb de H₂S.

	Q _{H₂S} (μmol h ⁻¹)	U _{t0} (mV)	ΔU _{stabil} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{recuperf} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	0	686	-	- 30	-	- 52
H ₂ + 15 ppb de H ₂ S	0,004	648	-	- 68	-	- 108
H ₂ + 45 ppb de H ₂ S	0,013	668	-	- 110	-	- 139

Tableau 8 : AME du laboratoire très faiblement chargé à l'anode, H₂ + 15 et 45 ppb de H₂S.1.4 Essais avec des mélanges CO + H₂S

	U _{t0} (mV)	ΔU _{stabil} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{recuperf} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
H ₂ + 1 ppm de CO + 100 ppb de H ₂ S	666	-	- 275	+ 52	- 262
H ₂ + 5 ppm de CO + 100 ppb de H ₂ S	691	- 99 - 333	- 409	+ 330	- 96
H ₂ + 10 ppm de CO + 100 ppb de H ₂ S	672	- 404	- 445	+ 387	- 79

Tableau 9 : AME du laboratoire H₂ + 1, 5, 10 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

2 Essais en cycles de courant

2.1 Essais de référence en H₂ pur

		U _{t0} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	à I _{min}	803	- 5	- 7
	à I _{max}	683	+ 3	- 3

Tableau 10 : AME du laboratoire, H₂ pur.

		U _{t0} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	à I _{min}	815	- 7	- 9
	à I _{max}	678	- 8	- 9

Tableau 11 : AME du commerce, H₂ pur.

2.2 Essais avec CO

		U _{t0} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	à I _{min}	803	- 5	- 7
	à I _{max}	683	+ 3	- 3
H ₂ + 1 ppm CO	à I _{min}	813	+ 2	- 4
	à I _{max}	712	- 9	- 9
H ₂ + 5 ppm CO	à I _{min}	819	- 12	- 9
	à I _{max}	693	- 47	+ 4
H ₂ + 10 ppm CO	à I _{min}	790	- 21	+ 11
	à I _{max}	668	- 377	+ 21

Tableau 12. AME du laboratoire, H₂ + 1, 5 et 10 ppm de CO.

		U _{t0} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
Hydrogène pur	à I _{min}	815	- 7	- 9
	à I _{max}	678	- 8	- 9
H ₂ + 10 ppm CO	à I _{min}	815	- 13	- 7
	à I _{max}	684	- 82	- 17

Tableau 13 : AME du commerce, H₂ + 10 ppm de CO.

2.3 Essais avec H₂S

		U ₁₀ (mV)	ΔU _{stabil} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
H ₂ + 100 ppb H ₂ S	à I _{min}	800	-	- 47	- 26
	à I _{max}	674	- 363	- 378	- 268
H ₂ + 150 ppb H ₂ S	à I _{min}	790	-	- 28	- 11
	à I _{max}	663	-	- 216	- 165
H ₂ + 250 ppb H ₂ S	à I _{min}	794	-	- 59	- 31
	à I _{max}	662	- 378	- 344	- 322
H ₂ + 350 ppb H ₂ S	à I _{min}	797	-	- 57	- 28
	à I _{max}	667	- 372	- 325	- 333

Tableau 14. AME du laboratoire, H₂ + 100, 150, 250 et 350 ppb de H₂S.

2.4 Essais avec des mélanges CO + H₂S

		U ₁₀ (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
H ₂ + 1 ppm de CO + 100 ppb H ₂ S	à I _{min}	799	- 47	- 20
	à I _{max}	667	- 291	- 205
H ₂ + 5 ppm de CO + 100 ppb H ₂ S	à I _{min}	801	- 58	- 16
	à I _{max}	669	- 266	- 135

Tableau 15 : AME du laboratoire H₂ + 1 et 5 ppm de CO + 100 ppb de H₂S.

2.5 Essais avec des séquences de polluants CO + H₂S

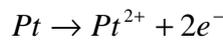
		U ₁₀ (mV)	ΔU _{25h} (mV)	ΔU _{50h} (mV)	ΔU _{75h} (mV)
H ₂ + 100 ppb H ₂ S puis H ₂ + 1 ppm CO	à I _{min}	810	- 3	- 11	- 4
	à I _{max}	686	- 17	- 65	- 11
H ₂ + 1 ppm CO puis H ₂ + 100 ppb H ₂ S	à I _{min}	815	- 11	- 33	- 27
	à I _{max}	692	- 32	- 101	- 69

Tableau 16 : AME du laboratoire, séquences de polluants.

Annexe 9 - Modélisation de la maturation d'Ostwald

Franco *et al.* ont décrit le mécanisme de maturation d'Ostwald à la cathode sur la base des travaux de Sun [1,2]. Dans ce modèle, les auteurs supposent que la diminution du rayon moyen de l'ensemble des particules est directement répercutée sur la surface spécifique γ (en m^2/m^3) de l'électrode. Cette approche moyennée ne permet pas de suivre l'évolution d'une distribution de taille de particule au cours d'une simulation et donc de faire la comparaison avec les données expérimentales.

Pendant cette thèse, nous avons utilisé le calcul matriciel pour décrire l'évolution de n groupes de particules de tailles différentes. Le mécanisme de maturation d'Ostwald suppose la dissolution des petites particules et l'accroissement des grosses particules. Nous supposons que ce mécanisme est contrôlé par la cinétique d'oxydation du platine décrite par l'Équation 2.



Équation 1 : Oxydation du platine.

$$v_i^{\text{Pt}^{2+}} = k_i \times [n_i^{\text{Pt}} \times \theta^{\text{Pt}}] \times e^{-2(1-\alpha)f\eta^M}$$

Équation 2 : Cinétique d'oxydation du platine, pour le groupe i.

Avec k_i la constante cinétique, n_i^{Pt} le nombre de moles de platine réactionnel en surface, θ^{Pt} le taux de recouvrement en site libre de platine. La constante cinétique est écrite en fonction de la force motrice de la dissolution des particules dans ce mécanisme, c'est-à-dire la dispersion de taille des particules (Équation 3).

$$k_i = k^\circ \cdot e^{\left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_{\max}}\right) \frac{10^{-7}}{RT}}$$

Équation 3 : Constante cinétique fonction du rayon, pour le groupe i.

Avec k° la constante cinétique de la réaction, r_i le rayon d'une particule du groupe i, r_{\max} le rayon d'une particule du groupe des particules les plus grosses.

Dans le cas des réactions surfaciques où le catalyseur n'est pas consommé, les sites libres de platine sont exprimés dans la cinétique de réaction par l'intermédiaire du taux de recouvrement en sites libres. Dans le cas présent, le platine est consommé, il s'oxyde et se dissout dans l'ionomère. Nous proposons de multiplier le taux de recouvrement en sites libres de platine par le nombre de moles de platine à la surface d'une particule.

1 A.A. Franco, M. Tembely, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (7) B712-B723 (2007).

2 W. Sun, *Acta Mater.*, **53**, 3329 (2005).

$$n_i^{Pt} = \frac{\rho_{Pt} \times (2 \times r_{Pt}^{atome}) \times S_i^{total}}{M_{Pt}}$$

Équation 4 : Nombre de moles de platine réactionnel en surface, pour le groupe i.

Avec ρ_{Pt} la masse volumique du platine, r_{Pt}^{atome} le rayon atomique du platine, S_i^{total} la surface totale des particules du groupe i et enfin, M_{Pt} la masse molaire du platine.

La Figure 13 illustre le cas de 5 groupes de particules. La matrice MatOstwald présente la répartition des flux de matière. Chaque groupe de particules correspond à une ligne et une colonne. La diagonale montre que tous les groupes sont soumis à la dissolution du platine, à l'exception du groupe des particules les plus grosses. Les valeurs négatives traduisent une perte de matière et les positives un gain de matière.

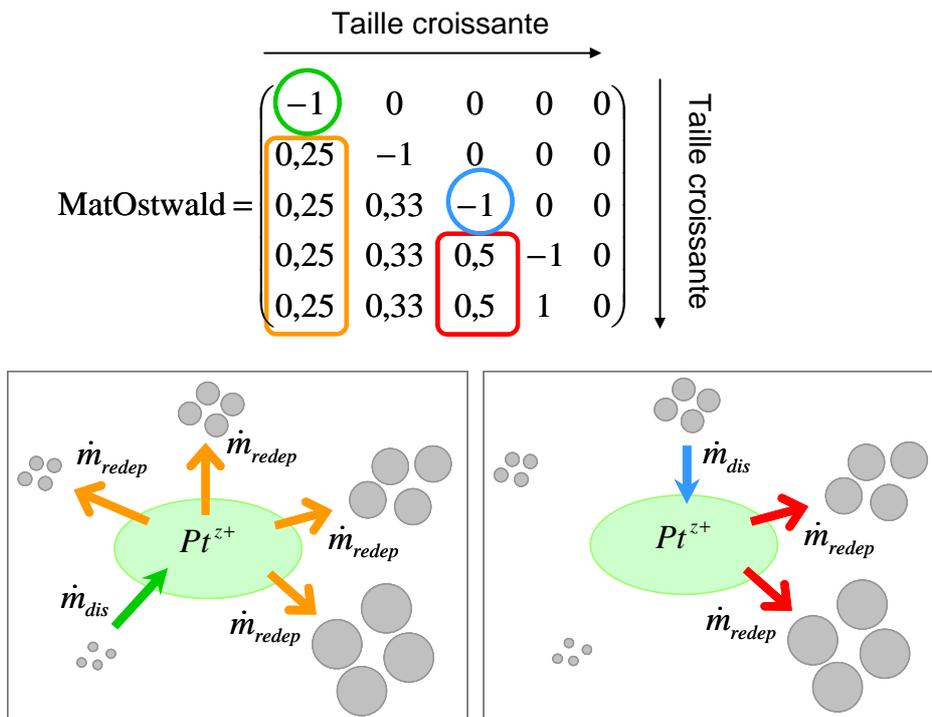


Figure 13 : Répartition des flux entre 5 groupes de particules.

Par exemple, pour la première colonne, la valeur -1 sur la première ligne traduit le fait que le groupe des particules les plus petites perd de la matière qui est répartie sur les particules de taille supérieure. Le flux de matière est réparti avec la même probabilité sur les 4 autres groupes. Autre exemple, pour la troisième colonne, le troisième groupe perd de la matière qui ne se redépose que dans les deux groupes de particules de taille supérieure.

L'Équation 5 présente le calcul de l'évolution de la masse de chaque groupe de particules. La matrice MatOstwald est généralisée à une dimension de taille n.

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ \dots \\ m_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1^{Pt^{2+}} \\ v_2^{Pt^{2+}} \\ \dots \\ v_n^{Pt^{2+}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -1 & 0 & \dots & 0 \\ a_{21} & -1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & a_{ij} & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & 0 \end{pmatrix} \times S_{total} \times M_{Pt}$$

Équation 5 : Conservation de la matière dans le mécanisme de maturation d'Ostwald.

La matrice MatOstwald est construite de la manière suivante :

$$\begin{aligned} MatOstwald(i, i) &= -1 \\ MatOstwald(n, n) &= 0 \\ MatOstwald(i, j) &= 0 \text{ pour } i < j \\ MatOstwald(i, j) &= \frac{1}{n - j} \text{ pour } i > j \end{aligned}$$

Équation 6 : Construction de la matrice MatOstwald.

La surface active totale est déterminée par l'Équation 7.

$$S_{totale} = \sum_i N_i \times 4\pi \times (r_i)^2$$

Équation 7 : Surface active totale.

Quelques simulations ont été réalisées à la cathode. La tension aux bornes de la couche compacte est trop basse à l'anode pour que le platine se dissolve.

Une simulation en H₂ pur a été réalisée sur une durée de 500 heures (Figure 14)

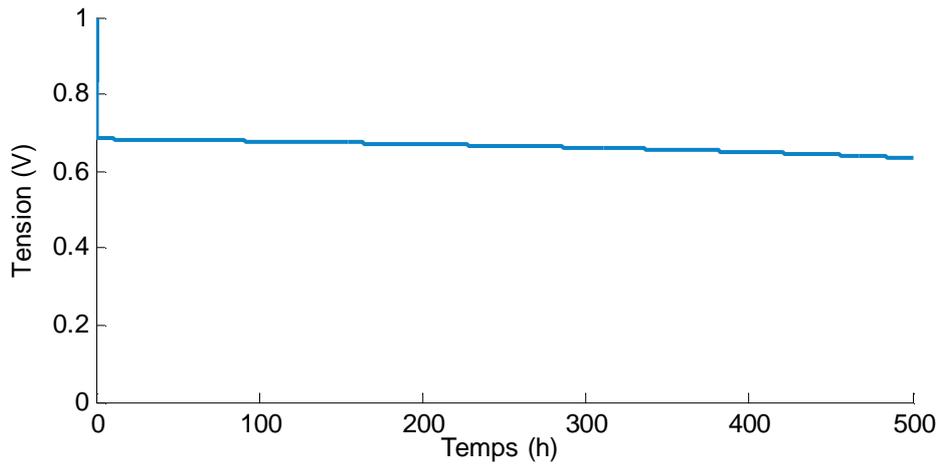


Figure 14 : Simulation de l'évolution de la tension de cellule.

La vitesse de perte de performance moyenne entre le début et la fin de cet essai est de $101 \mu\text{V h}^{-1}$. Nous pouvons noter que l'évolution de la tension de cellule n'est pas linéaire. La vitesse de perte de performance s'accélère au cours de la dégradation du catalyseur cathodique. Ainsi, elle est de $64 \mu\text{V h}^{-1}$ sur la première centaine d'heures et de $163 \mu\text{V h}^{-1}$ sur la dernière centaine d'heures. La Figure 15 présente l'évolution de la distribution de la taille des particules pour cette simulation.

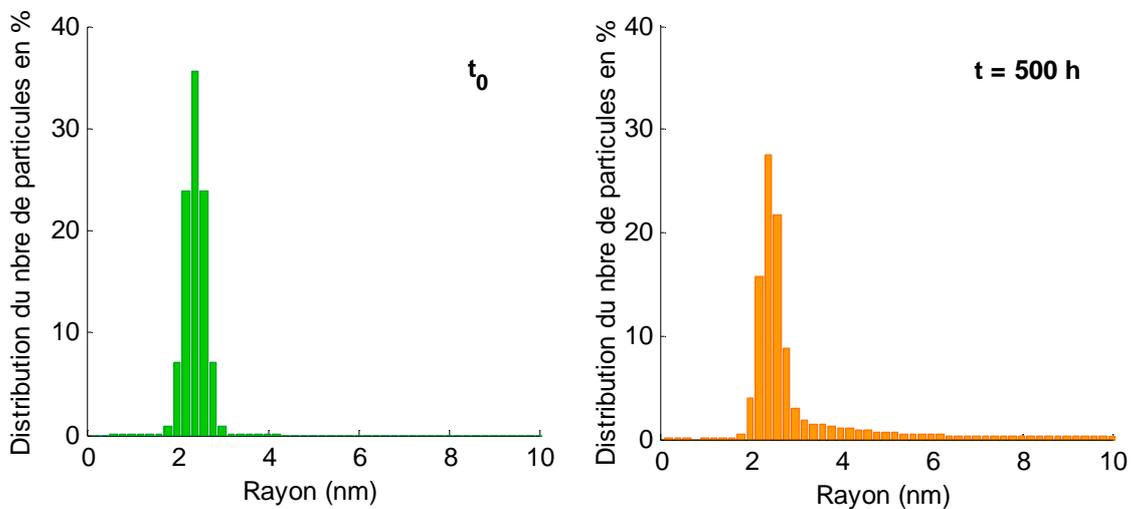


Figure 15 : Evolution de la distribution de taille de particules (en %) pour une simulation de 500 heures.

L'évolution de la distribution de taille de particules montre un étalement

La Figure 16 présente l'évolution de la surface active cathodique pour cette simulation.

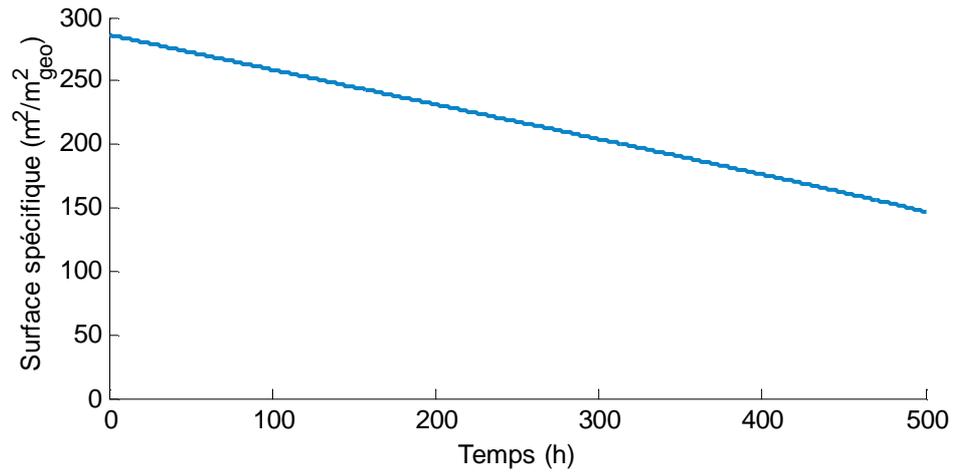


Figure 16 : Evolution de la surface spécifique de la cathode pour une simulation de 500 heures.

Cette figure montre que la maturation d'Ostwald entraîne une diminution de la surface spécifique de 49% après 500 heures de fonctionnement.

Annexe 10 - Démonstrations

1 Démonstration de l'expression de la saturation du Chapitre IV, Tableau 2

$$s = \frac{(C_{H_2O} - C_{vap}) \times V_m}{1 - C_{vap} \times V_m}$$

Équation 8 : Saturation en liquide.

Démonstration :

La concentration à saturation est définie par l'Équation 9.

$$C_{vap} = \frac{n_{vap}}{V_{gaz}} = \frac{P_{sat}}{R \times T}$$

Équation 9

Le volume de gaz est défini par l'Équation 10

$$V_{gaz} = V_{pore} - V_{liq} = V_{pore} \times (1 - s)$$

Équation 10

$$n_{vap} = n_{H_2O} - n_{liq}$$

Équation 11

En combinant les deux précédentes équations dans l'Équation 9.

$$C_{vap} = \frac{n_{H_2O} - n_{liq}}{V_{pore} \times (1 - s)}$$

Équation 12

Avec $n_{liq} = s \times \frac{V_{pore}}{V_m}$, l'Équation 12 devient

$$C_{vap} = \left(C_{H_2O} - \frac{s}{V_m} \right) \times \frac{1}{1 - s}$$

Équation 13

L'Équation 13 permet de retrouver l'Équation 8.

2 Démonstration de l'expression algébrique du potentiel à l'interface des deux couches (Chapitre IV, Equation 30)

$$\phi^{(x=L)} = \frac{2 \times R \times T}{F} \times \arg \sinh \left[E \times \sqrt{\frac{\epsilon_{CD}}{8 \times C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times R \times T}} \right] + \phi^{(x=0)}$$

Équation 14 : Expression algébrique du potentiel d'interface.

Démonstration :

Le profil de potentiel dans la couche diffuse est régi par l'équation de Poisson.

$$-\nabla_x^2 \phi(x) = \frac{F}{\epsilon_{CD}} (C_{H^+}(x) - C_{RSO_3^-}(x))$$

Équation 15 : Equation de Poisson.

Dans les conditions de fonctionnement de la pile, nous supposons le flux de protons négligeable, ce qui revient à considérer une distribution à l'équilibre des charges en présence. Nous pouvons donc utiliser la loi de distribution à l'équilibre de Boltzmann.

$$C_{H^+}(x) = C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times e^{-\frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)})}$$

$$C_{RSO_3^-}(x) = C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times e^{+\frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)})}$$

Équation 16 : Distribution à l'équilibre de Boltzmann.

En injectant les équations de Boltzmann dans l'équation de Poisson, et en réarrangeant, nous avons

$$-\nabla_x^2 \phi(x) = \frac{F}{\epsilon_{CD}} \times C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times \left[e^{-\frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)})} - e^{+\frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)})} \right]$$

Équation 17

En utilisant la définition du sinus hyperbolique, cette expression devient

$$+\nabla_x^2 \phi(x) = 2 \times C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times \frac{F}{\epsilon_{CD}} \times \sinh \left[\frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)}) \right]$$

Équation 18

L'identité suivant (Équation 19) permet de passer du Laplacien selon x au carré de la dérivée selon x (Équation 20).

$$\nabla_x^2 \phi(x) = \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right] \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right]$$

Équation 19 : Identité.

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = \frac{-4 \times C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times F}{\epsilon_{CD}} \times \int_{\phi(x)}^{\phi(x=0)} \sinh \left[\frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)}) \right] \partial \phi$$

Équation 20

L'intégration suivant $\phi(x)$ donne

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = \frac{-4 \times C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times R \times T}{\epsilon_{CD}} \times \left(1 - \cosh \left[\frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)}) \right] \right)$$

Équation 21

L'identité suivante $1 - \cosh[2x] = -2(\sinh[x])^2$ permet d'aboutir à l'Équation 22.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \sqrt{\frac{8 \times C_{RSO_3H}^{(x=0)} \times R \times T}{\epsilon_{CD}}} \times \sinh \left[\frac{1}{2} \times \frac{F}{R \times T} \times (\phi(x) - \phi^{(x=0)}) \right]$$

Équation 22 : Expression algébrique de la dérivée du potentiel dans la couche diffuse [1].

L'application de l'Équation 22 en $x=L$ et la définition du champ électrique, $E = -\frac{\partial \phi^{(x=L)}}{\partial x}$ permettent d'aboutir à l'Équation 14.

1 H.H. Girault (2007), Electrochimie physique et analytique, Deuxième éd., Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Résumé

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont sensibles aux polluants de l'hydrogène et de l'air. Cette étude s'est focalisée sur l'impact du monoxyde de carbone (CO) et du sulfure d'hydrogène (H₂S), deux polluants majeurs dans l'hydrogène (H₂), suivant une approche combinant expériences et modélisation.

Le volet expérimental a consisté à étudier l'effet de la concentration des polluants individuels et en mélange et des chargements en catalyseurs, pour différents modes de fonctionnement. Cette étude a mis en lumière un impact sur les deux électrodes (anode et cathode) dû à la distribution hétérogène des polluants à la surface de l'anode et à la désactivation de la partie de la cathode en regard. De plus, dans le cas d'un empoisonnement par H₂S, cette étude a montré que la tension de cellule atteint un état quasi-stationnaire, en mode galvanostatique, ce qui n'avait jamais été mis en évidence dans la littérature.

Dans l'approche de modélisation multi-échelles, le couplage de l'électrochimie et de la fluidique ainsi que le développement de différentes « briques » du modèle ont permis de perfectionner la description des phénomènes physico-chimiques. Le modèle permet maintenant de simuler le fonctionnement d'une cellule de pile à combustible dans les conditions opératoires réelles, en intégrant les cinétiques d'empoisonnement du platine par CO et H₂S.

Enfin, la comparaison des données expérimentales et des simulations a montré des résultats très satisfaisants appuyant certains arguments pour l'interprétation de l'impact des impuretés de H₂.

Hydrogène, pile à combustible à membrane échangeuse de protons, monoxyde de carbone, sulfure d'hydrogène, modélisation multi-échelles.

Abstract

Protons exchange membrane fuel cells (PEMFC) are sensitive to hydrogen and air pollutants. This study is focused on the impact of carbon monoxide (CO) and hydrogen sulfide (H₂S) which are two major impurities of hydrogen. A combined experimental and modeling approach has been followed.

The experimental part consisted in studying the effect of the concentration of individual pollutants and mixtures, and the effect of catalyst loading, for different operating modes. This work has highlighted an impact on both electrodes (anode and cathode) due to a heterogeneous distribution of the pollutants on the anodic surface area and to a deactivation of the opposite cathodic surface area. Furthermore, in the case of H₂S poisoning, this study has shown that the cell voltage can reach a quasi-steady state, in galvanostatic mode, which had never been highlighted in the literature.

In the multi-scales modeling approach, a coupling of the electrochemistry and fluidics as well as the development of new modules of the model have allowed improving the description of the physico-chemical phenomena. As a consequence, the model simulates a fuel cell in real operating conditions, including the kinetics of platinum poisoning by CO and H₂S.

Finally, experimental data and simulated data were compared and they showed satisfactory and useful results for the understanding of the impact of H₂ impurities.

Hydrogen, proton exchange membrane fuel cell, carbon monoxide, hydrogen sulfide, multi-scale modeling.