
LES PILES A COMBUSTIBLES A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON

(PEMFCs)

Lors de ses expériences réalisées en 1838, Schönbein s'aperçu qu'en appliquant un courant électrique il était possible d'électrolyser l'eau pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène. En coupant ce courant, ces gaz produits réagissaient pour former un courant inverse. Le principe de la pile à combustible était alors découvert. En reprenant ces expériences, Grove réalisa la première pile à combustible, alimentée en oxygène/hydrogène, formée de deux électrodes en platine poreux et d'un électrolyte liquide composé d'acide sulfurique.

Au début des années soixante, deux ingénieurs de General Electric (Thomas Grubb et Leonard Niedrach) menèrent les premiers développements de la technologie PEMFC retenue par la NASA pour le programme spatial Gemini. Cependant, certains problèmes technologiques rencontrés ont incité la NASA à abandonner cette filière au profit de la pile alcaline (AFC) qui équipa finalement les vols Apollo, puis la navette spatiale. Le développement d'un nouveau polymère intégrant des chaînes perfluorées avec des groupements sulfoniques, conductrices protoniques, par la société Dupont relança la technologie PEMFC. La société Ballard fut la première à la mettre en œuvre dans les années quatre-vingt.

Les piles à combustible (PACs) sont des générateurs électrochimiques ouverts, c'est-à-dire que les réactifs permettant de produire l'électricité (et la chaleur) sont stockés à l'extérieur du système. Comme tous systèmes électrochimiques, les piles à combustible sont constituées de deux électrodes, l'anode et la cathode, et d'un électrolyte.

Parmi les différents types de piles à combustible existants actuellement, voir **Tableau 1**, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons présentent de nombreux avantages qui leur permettent d'être utilisées dans différents types d'applications, comme le transport, le stationnaire et le portable. Parmi ces avantages, on peut citer l'existence d'un large spectre de puissance (de 1W à 100 kW), des températures de fonctionnement basses (de l'ordre de 80°C), permettant des démarrages rapides, et une insensibilité au CO₂ à la cathode (elles peuvent donc être alimentées par de l'air ambiant et pas uniquement par de l'O₂ pur).

Tableau 1: Caractéristiques de fonctionnement des différents types de piles à combustible

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Conc KOH	Polymère (PFSA, Nafion)	Polymère (PFSA, Nafion)	H ₃ PO ₄ /SiC	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	YSZ
T_n (°C)	60-80	80-100	70-100	180-210	600-700	850-1000
Anode	Ni PTFE/C/Pt- Au	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	Ni + Cr	YSZ
Cathode	NiO PTFE/C/Pt- Au	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	PTFE/C/Pt	NiO(Li)	La(Sr)Mn(Co)O ₃
Combustible	H ₂	H ₂	MeOH	H ₂	H ₂ , MeOH	H ₂ , CO
Oxydant	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂ , CO ₂	O ₂
Polluants	CO ₂ , CO, S	CO, S	CO, S	S	S	S

Le marché mondial des PACs a commencé à réellement émerger à la fin des années 2000. La production de PACs a augmenté de 400 % entre 2008 et 2013 [4]. En 2013, la capacité des PACs installée était de 170 MW. Cette évolution est très variée selon les parties du monde. La plus forte croissance du marché s’est produite en Asie et en Amérique de Nord, voir **Figure 1**.

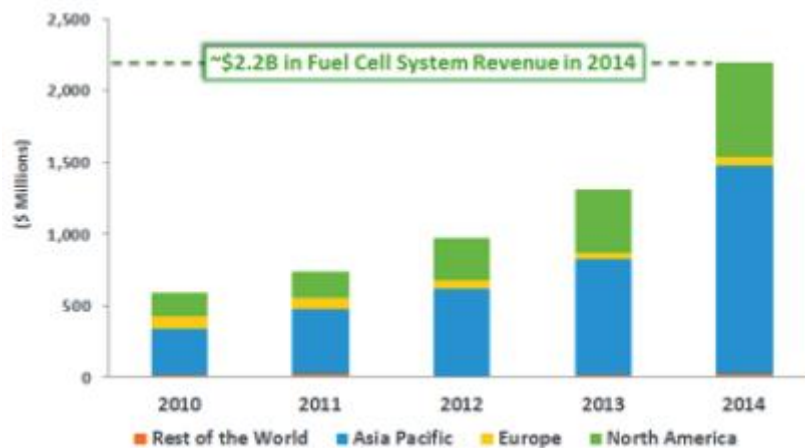


Figure 1: Revenus engendrés par l'installation de systèmes PACs en fonction des régions dans le monde [4]

Les applications stationnaires, avec notamment des systèmes de co-génération de chaleur et d’électricité dominant actuellement largement le marché des PEMFCs, voir **Figure 2**. Plus de 80 % des PACs sont utilisées pour des applications stationnaires. Pour ce type d’application, les PACs utilisées sont les PEMFCs ou les SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells). Ces dernières permettent de générer plus d’énergie thermique pour le chauffage. Le Japon est le leader mondial dans ce domaine avec plus de 120 000 PACs installées chez des particuliers en 2014 [4].

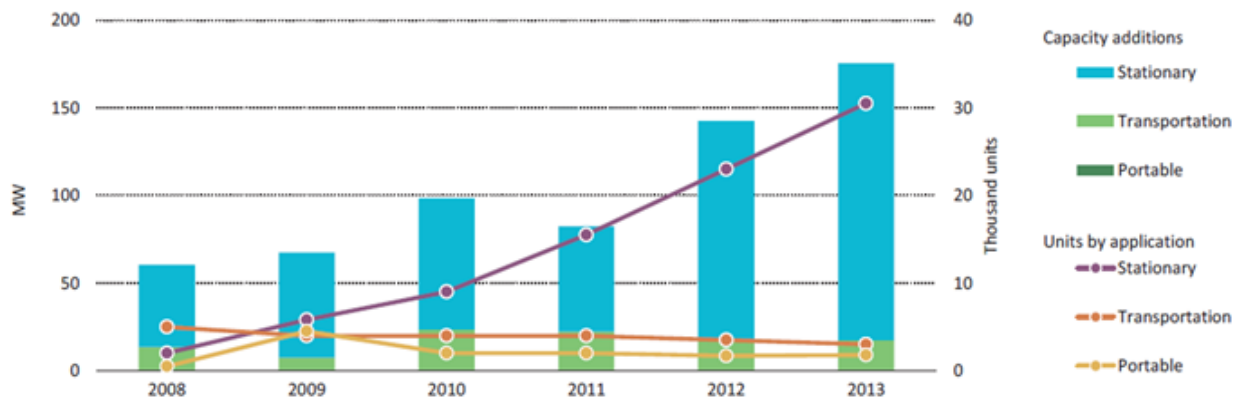


Figure 2: Production volumique de PACs en fonction de leurs applications [5]

Bien que le marché des PEMFCs pour des applications automobiles soit limité, voir **Figure 2**, celui-ci devrait, dans les années à venir, croître significativement avec la récente mise sur le marché de véhicules équipés de PEMFC. Par exemple, on peut citer la Mirai de Toyota (prix de vente en 2016 : 66 000 € HT) la Tucson de Hyundai ou la Clarity de Honda.

I.1. FONCTIONNEMENT DES PEMFCs

Les PEMFCs sont des convertisseurs d'énergie électrochimique, produisant de l'électricité et de la chaleur à partir d'hydrogène et d'oxygène [6, 7].

Le fonctionnement d'une PEMFC est représenté schématiquement sur la **Figure 3**. L'hydrogène (H_2) injecté à l'anode s'oxyde pour produire deux électrons et deux protons selon la réaction 1. L'oxygène alimentant la cathode réagit avec les protons et les électrons et se réduit pour former de l'eau selon la réaction 2. L'équation bilan (3) montre donc qu'une PEMFC produit uniquement de l'eau, de l'énergie thermique et de l'énergie électrique.

Les protons sont acheminés jusqu'à la cathode à travers l'électrolyte. Dans le cas des PEMFCs, l'électrolyte est une membrane composée d'un polymère perfluoré (le Nafion). Cette membrane doit ainsi posséder une forte conductivité protonique, une faible conductivité électronique pour éviter les courts-circuits ainsi qu'être étanche aux gaz.

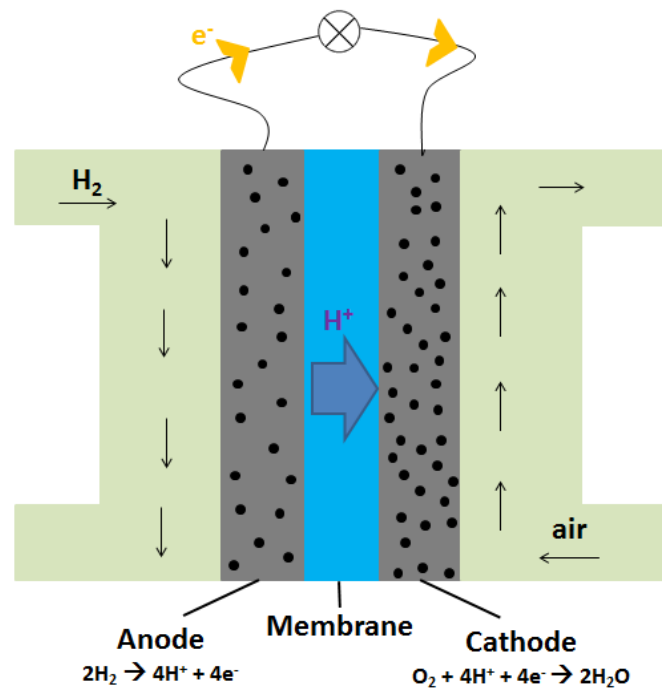


Figure 3: Principe de fonctionnement schématique d'une PEMFC



La température de fonctionnement des PEMFCs étant relativement faible (80 °C), les réactions d'oxydoréduction ont besoin d'être catalysées. Le catalyseur le plus utilisé et le plus efficace, aujourd'hui encore, est le platine. Cependant, en plus de son prix élevé, les ressources en platine dans le monde sont estimées à seulement 28 000 tonnes. Pour limiter la quantité de ce métal noble, celui-ci est dispersé sous forme de nanoparticules sur la surface d'un support. La forme nanoparticulaire permet de maximiser le ratio (atome de Pt de surface) / (atome de Pt de volume) et ainsi la quantité de platine « actif » (les réactions d'oxydoréduction se produisant à la surface du platine). A titre d'exemple, 1 g de platine massif sous forme d'un unique cube possède une surface de $7.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ tandis que 1 g de platine sous forme de nanoparticules sphériques de 3 nm de diamètre développe une surface environ $3 \cdot 10^5$ fois plus grande (23 m²).

Le support de catalyseur doit posséder une conductivité électronique élevée, nécessaire pour permettre aux électrons d'accéder à la totalité des nanoparticules de platine. La morphologie du support est aussi primordiale pour permettre un fonctionnement optimal. Une grande surface spécifique et une distribution de taille de pore adaptée pour permettre à la fois une bonne distribution des nanoparticules de platine et un bon transport des fluides (gaz réactifs et évacuation de l'eau produite) sont nécessaires.

Afin d'acheminer les protons jusqu'au catalyseur, une couche d'ionomère conducteur protonique, est ajoutée à la surface de l'électrocatalyseur. La couche catalytique est ainsi formée.

Une représentation schématique d'une couche catalytique cathodique est illustrée sur la **Figure 4**. Pour résumer, afin d'assurer un fonctionnement optimal, le nombre de points de triple contact (entre le catalyseur, le support et l'ionomère) doit être maximal.

Une couche de diffusion est ajoutée pour permettre une répartition homogène des gaz sur toute la surface de la couche catalytique. L'électrode est ainsi constituée. L'association de la membrane et des deux électrodes forme ce que l'on appelle un assemblage membrane-électrodes (AME).

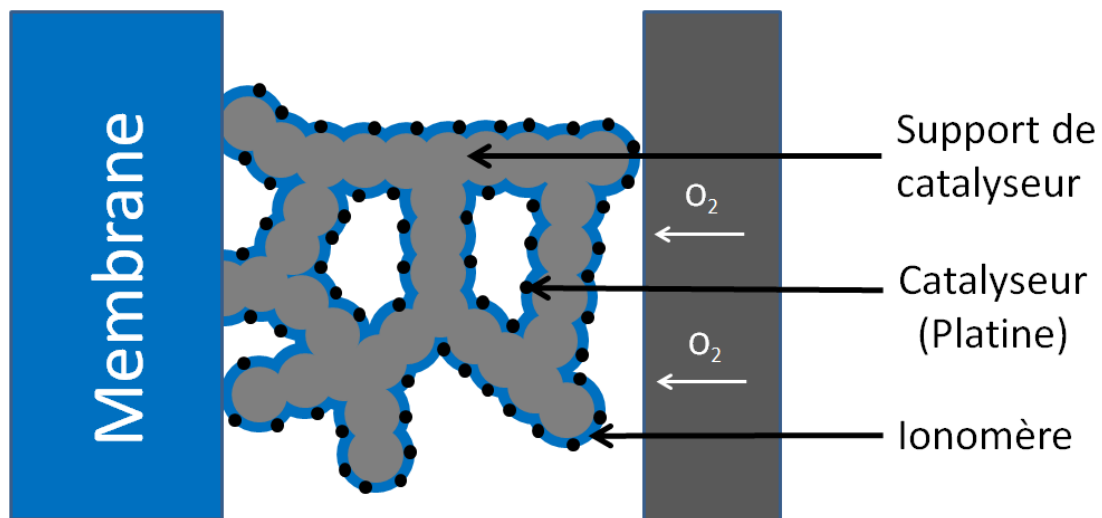


Figure 4: Représentation schématique de la structure d'une couche catalytique cathodique

I.1.1. LA TENSION EN CIRCUIT OUVERT

La force électromotrice théorique d'une PEMFC, étant la différence de potentiels entre la cathode et l'anode, est de 1.23 V dans les conditions standards à 25 °C.

Or, une PEMFC ne fonctionne jamais dans ces conditions. En se basant sur l'équation de Nernst, on peut établir l'équation (4).

$$E_{OCV,theo} = E_c - E_a = E_{OCV}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

En considérant que l'eau produite est à l'état liquide, son activité est alors égale à 1. De plus, dans l'expression $E_{ocv}^0 = E_c^0 - E_a^0$, E_a^0 est toujours égale à 0 V tandis que E_c^0 peut s'exprimer selon la relation (5) [8].

$$E_c^0 = 1.23 - 0.000846(T - 298.15) \quad (5)$$

L'équation (4) peut alors s'écrire selon l'équation (6).

$$E_{OCV,theo} = 1.23 - 0.000846(T - 298.15) + \frac{RT}{4F} \ln(P_{O_2} P_{H_2}^2) \quad (6)$$

Ainsi, pour une température de fonctionnement de 80 °C et des pressions partielles en gaz d'entrée (H_2 / air) de 1.5 bar, la force électromotrice théorique est d'environ 1.181 V.

Cependant, en pratique, la tension de circuit ouvert (Open Circuit Voltage, OCV) ne dépasse pas 1 V vs. ENH³ [9]. Bien que le courant net soit nul en circuit ouvert, plusieurs réactions électrochimiques ont lieu à la cathode. Au potentiel de 1 V vs. ENH, le platine et le noir de carbone [10] ne sont thermodynamiquement pas stables et peuvent s'oxyder respectivement selon les équations (7) et (8). De plus, du dihydrogène provenant de l'anode peut traverser la membrane et s'oxyder à la cathode (phénomène aussi connu sous le nom de *courant de crossover*), voir réaction (1).



La déviation du potentiel ainsi induite va permettre la réaction de réduction de l'oxygène. Ainsi les électrons et les protons produits par les réactions d'oxydation du platine, du carbone et du dihydrogène vont être utilisés comme réactif pour la réaction de réduction de l'oxygène. Le courant global sera alors nul mais le potentiel de la cathode sera diminué ainsi que la tension en circuit ouvert par rapport à sa valeur théorique.

I.1.2. LES SURTENSIONS APPARAISSANT DURANT LE FONCTIONNEMENT DES PEMFCs

Durant le fonctionnement d'une PEMFC, donc hors équilibre, la tension diminue d'autant plus que le courant est important. Cela est dû à des surtensions qui apparaissent au niveau de l'anode et de la cathode.

³ Electrode Normale à Hydrogène

Ces surtensions peuvent être mises en évidence et différenciées sur les courbes de polarisation, représentant la réponse en tension à un courant électrique, voir **Figure 5**.

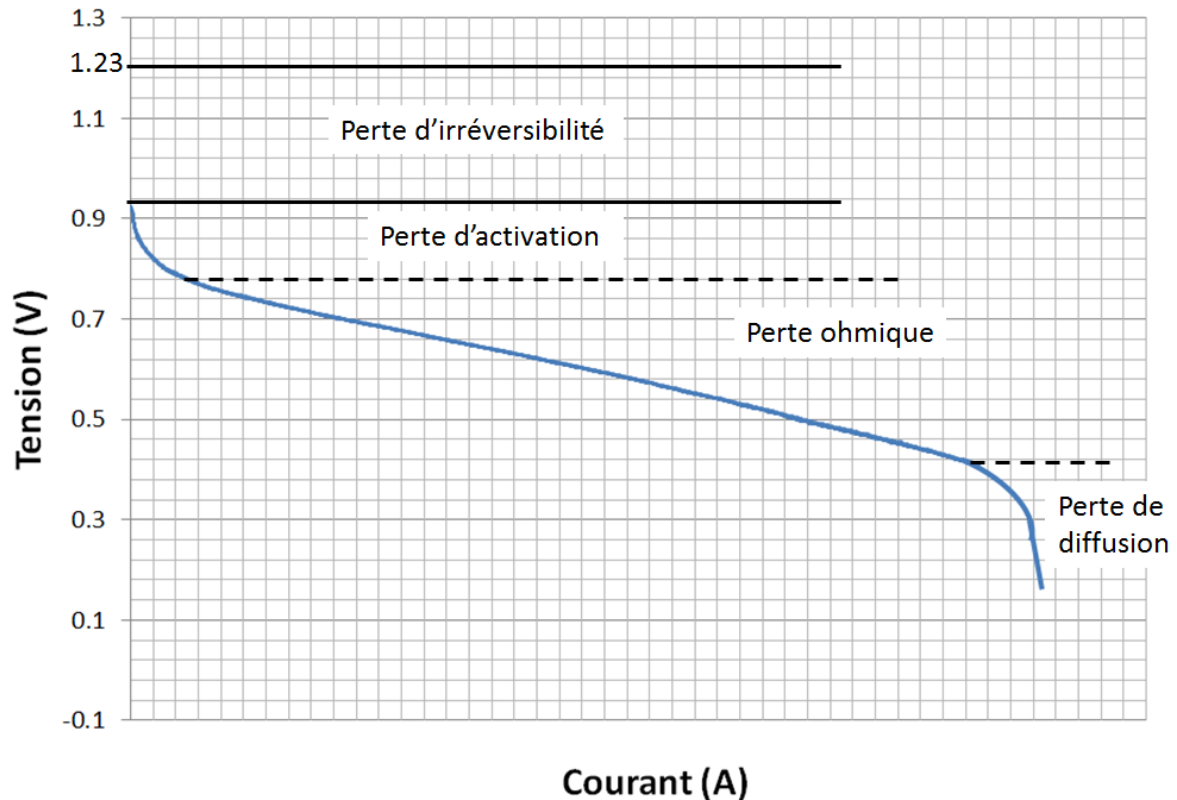


Figure 5: Courbe de polarisation typique d'une cellule de PEMFC

On peut distinguer trois types de surtension : (i) les surtensions cinétiques, à l'anode et à la cathode, (ii) les pertes ohmiques, notées ΔE_{ohmic} , (iii) les pertes de diffusion, notées η_{tx} .

La chute logarithmique de la tension aux faibles densités de courant (faibles débits de gaz) est liée à la somme des surtensions à l'anode et à la cathode. Ces surtensions sont dues aux faibles cinétiques de transfert de charge et suivent la relation de Butler-Volmer. La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) étant particulièrement lente par rapport à la réaction d'oxydation de l'hydrogène, la contribution de cette dernière est généralement négligée. La surtension cinétique peut donc être notée η_{ORR} . Ces pertes peuvent être réduites en augmentant la température de fonctionnement de la PEMFC. Cependant, comme nous le verrons par la suite, la température doit rester inférieure à 90 °C pour ne pas endommager la membrane.

Les pertes ohmiques, majoritaires aux densités de courant intermédiaires, sont dues aux résistances de transferts de charges dans les matériaux (protons dans la membrane et l'ionomère, électrons dans les électrodes) et aux interfaces. La mobilité des ions étant bien

plus faible que la mobilité des électrons, les pertes ohmiques sont principalement dues aux transports des protons. Ces pertes conduisent à une chute de la tension quasi-linéaire avec l'augmentation de la densité de courant. Les valeurs et les différentes contributions des résistances internes peuvent être évaluées à partir des courbes de Nyquist enregistrées par spectroscopie d'impédance [11].

Pour finir, le facteur limitant aux fortes densités de courant est la vitesse de diffusion des gaz à travers l'électrode. Ces pertes de diffusion, majoritairement présentes à la cathode, sont dues au fait que les cinétiques de transfert de charges des réactions sont trop rapides par rapport à la diffusion de l'oxygène dans la cathode. L'alimentation en oxygène des nanoparticules de platine devient insuffisante et une chute de tension très rapide est observée. Ces pertes de diffusion dépendent donc de l'épaisseur de la couche active et de la morphologie du support de catalyseur.

Finalement, la tension aux bornes de la pile peut être écrite selon l'équation (9).

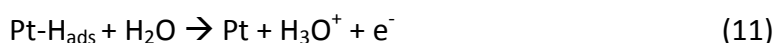
$$\Delta E = \Delta E^{\text{OCV}} - \eta_{\text{ORR}} - \Delta E_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{tx}} \quad (9)$$

I.2. MECANISMES MIS EN JEU DURANT LE FONCTIONNEMENT DES PEMFCs

Comme mentionné précédemment, les réactions d'oxydation de l'hydrogène (HOR) et de réduction de l'oxygène (ORR) sont des réactions relativement difficiles qui nécessitent l'utilisation d'un catalyseur : le platine. La structure électronique du platine ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$), en particulier la présence d'orbitales 5d, permet aux molécules H_2 et O_2 de s'adsorber à sa surface (un atome de Pt pour un atome H ou O). Ceci a pour conséquence d'augmenter la distance entre les deux atomes de la molécule considérée et ainsi faciliter les réactions d'oxydoréduction.

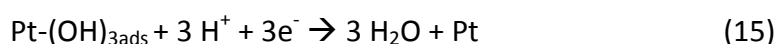
I.2.1. A L'ANODE, LA REACTION D'OXYDATION DE L'HYDROGENE (HOR HYDROGEN OXIDATION REACTION)

A l'anode, la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) se décompose en deux étapes. La première est l'adsorption de l'hydrogène sur la surface du platine selon la réaction (10). Le composé PtH_{ads} ainsi formé est alors oxydé selon la réaction (11).



I.2.2. A LA CATHODE, LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGÈNE (ORR OXYGEN REDUCTION REACTION)

A la cathode, le mécanisme de la réaction catalytique de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction, ORR) aujourd'hui accepté, a été proposé par Damjanovic et al. [12, 13] et repris par Antoine et al. [14]. Après une étape cinétiquement rapide de chimisorption de l'O₂ à la surface du platine (12), une réaction de protonation de l'oxygène se produit selon la réaction (13). L'hydrolyse de Pt-O₂H_{ads} formé conduit à la formation de groupements hydroxyles adsorbés à la surface du platine selon la réaction (14). Finalement, les espèces adsorbées sont réduites pour former de l'eau selon l'équilibre (15). La réaction globale met donc en jeu 4 électrons.



Cependant, un autre mécanisme, conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), peut aussi avoir lieu et concurrencer celui que nous venons de voir [15]. Ce mécanisme se produit au niveau du support carboné et met en jeu 2 électrons selon l'équilibre (16).



Le peroxyde d'hydrogène peut alors soit diffuser jusqu'à la membrane ou s'adsorber sur des sites actifs du carbone ou du platine. Dans ce dernier cas, il va alors être réduit en H₂O [15]. Il a été montré que le peroxyde d'hydrogène se forme essentiellement à bas potentiel (< 0.4 V vs. ENH) [15-17].

La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) simplifiée pouvant donner deux produits, H₂O et H₂O₂, est représentée sur la **Figure 6**.

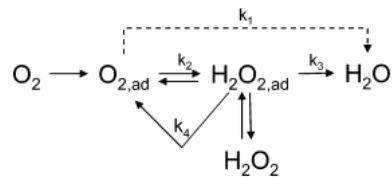


Figure 6: Mécanisme simplifié de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) [17]

En résumé, O_2 peut être réduit directement en H_2O soit en mettant en jeu un mécanisme à 4 électrons avec une constante de vitesse k_1 , soit via la formation d' H_2O_2 , ou en peroxyde d'hydrogène en mettant en jeu un mécanisme à 2 électrons avec une constante de vitesse k_2 .

I.3. PRESENTATION DES CONSTITUANTS PRINCIPAUX D'UNE PEMFC

Différents constituants sont nécessaires pour permettre les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène, et ainsi faire en sorte que la pile débite efficacement du courant. La partie qui suit consiste à décrire en détail les matériaux actuellement utilisés dans un assemblage membrane-électrodes (AME). Cet ensemble est entouré de deux plaques bipolaires, voir **Figure 7**. Pour augmenter la tension aux bornes de la pile et atteindre la puissance requise pour les différentes applications propres aux PEMFCs, plusieurs cellules sont montées en série de sorte à former un stack. Le stack est fonctionnalisé par un système extérieur relativement complexe que nous détaillerons par la suite.

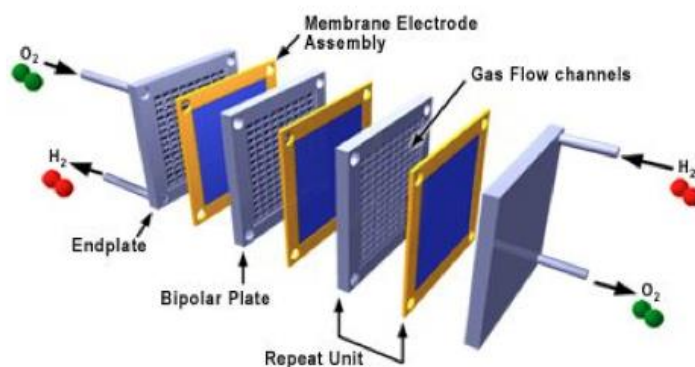


Figure 7: Représentation schématique d'un stack composé de trois AMEs⁴

⁴ <http://www.societechimiquedefrance.fr/piles-a-combustible.html>

I.3.1. LA MEMBRANE

La membrane, qui joue le rôle d'électrolyte, a pour rôle de permettre le transport des protons, formés à l'anode, jusqu'à la cathode. En plus d'une conductivité protonique élevée, limitant les chutes de tension dues aux résistances internes, la membrane doit présenter certaines propriétés telles que :

- une conductivité électronique nulle
- une bonne tenue chimique et thermique en milieu acide
- une faible perméabilité aux gaz, ie à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'azote
- des propriétés mécaniques alliant résistance et souplesse.

Depuis les années quatre-vingt, les membranes très largement utilisées sont en Nafion, produit par la société DuPont de Nemours [18]. Ce polymère est composé d'un squelette de tétrafluoroéthylène (Téflon) auquel ont été greffés des groupes perfluorovinyl ($-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$) avec une terminaison sulfonique $-SO_3^-H^+$, voir **Figure 8**. Lorsque la membrane est hautement hydratée, les protons se lient à l'eau et se déplacent jusqu'à la cathode par l'intermédiaire des groupements sulfoniques. Ceci est favorisé par la possible réorientation de ces groupements par rotation [19]. Dans ce cas, la conductivité protonique du Nafion peut ainsi atteindre des valeurs de 0.2 S.cm^{-1} à la température de fonctionnement des PEMFCs (80°C) [20]. Cependant, lorsque la teneur en eau au sein de la membrane est très faible, il a été montré que le transport des protons est beaucoup plus lent et sa mobilité est uniquement régit par le champ électrique [19].

L'épaisseur de membrane, entre $15 \mu\text{m}$ et $150 \mu\text{m}$, résulte d'un compromis entre la conductivité protonique, la perméabilité aux gaz, les propriétés mécaniques et les coûts. En 2015, son prix était supérieur à $120 \text{ \$/m}^2$ pour des commandes de grande quantité [21] et constitue donc un élément clef du coût de la pile.

L'utilisation de Nafion engendre aussi des problématiques de limitation des températures de fonctionnement des PEMFCs, qui ne doivent pas excéder 95°C . La vaporisation de l'eau, se produisant à ces températures, va provoquer un assèchement du matériau et va avoir des conséquences directes sur ses propriétés mécaniques et sa conductivité protonique [19, 22]. Afin d'évacuer la chaleur produite lors du fonctionnement des PEMFCs, l'utilisation du système de refroidissement externe est alors nécessaire.

De nombreuses études se sont portées sur l'utilisation de membranes alternatives au Nafion avec pour objectifs de diminuer les coûts, d'accroître la tenue mécanique et d'augmenter la température de fonctionnement des PEMFCs. L'approche la plus étudiée consiste à greffer des groupements d'acide sulfonique sur divers polymères aromatiques. Parmi ces membranes alternatives on peut notamment citer les poly (aryl éther cétone) sulfonés

(SPARK) [23], les poly (aryl éther sulfone) sulfonés (SPACES) [24], polyimide sulfoné (SPI) [25] ou les poly(ether ether ketone) sulfonés (SPEEK) [26].

Pour renforcer les membranes et ainsi améliorer leurs propriétés mécaniques, certaines membranes composites à base de Nafion et d'un autre polymère tel que le PTFE, ont été élaborées [27].

Cependant, ces membranes alternatives n'ont pas encore dépassé les polymères perfluorosulfoniques en terme de performance / coût.

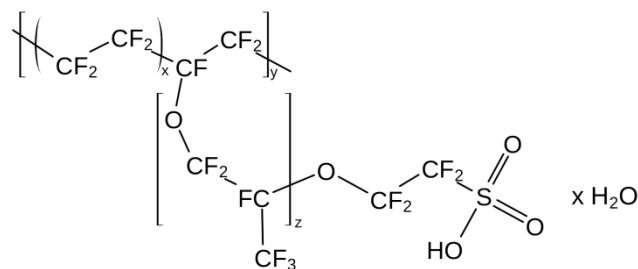


Figure 8: Formule chimique du Nafion

I.3.2. LES COUCHES CATALYTIQUES

Les couches catalytiques sont disposées de part et d'autre de la membrane et sont le siège des réactions électrochimiques. Ces réactions sont catalysées par des nanoparticules de platine, idéalement de taille de 3 – 4 nm, distribuées sur un support de catalyseur. Les cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène sont plus lentes comparé à la réaction d'oxydation de l'hydrogène, ce qui nécessite une plus grande surtension et donc une plus grande quantité de platine. La charge en platine aujourd'hui nécessaire à la cathode est de 0.4 mg/cm² alors qu'elle n'est que de 0.05 mg/cm² à l'anode [28].

La morphologie du support doit, en plus de posséder de hautes surfaces spécifiques, être composée de pores de taille adaptée. Les mésopores, de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm, permettent une bonne distribution des nanoparticules de platine et de l'ionomère en évitant l'obstruction des pores. Ce type de porosité permet aussi de bonnes circulations des gaz, même pour des débits élevés. Les macropores, de diamètre supérieur à 50 nm, sont également bénéfiques pour évacuer efficacement l'eau provenant de gaz humidifiés et produite par la réaction de réduction de l'oxygène.

Pour répondre au critère de conductivité électronique et de morphologie, les supports de catalyseur actuellement utilisés dans les PEMFCs commerciales sont à base de noir de carbone.

I.3.3.1. LE CATALYSEUR, LE PLATINE

Le platine est un métal de transition du bloc d du tableau périodique. Le système cristallin du platine étant cubique à faces centrées, la forme d'équilibre thermodynamiquement stable pour une nanoparticule est un octaèdre tronqué. Cela implique des orientations cristallines (111), (100) et éventuellement (110), voir **Figure 9**. Plus le diamètre de la nanoparticule diminue, plus les orientations (100) et (111) deviennent majoritaires au détriment de l'orientation (110) [29]. Or Tanaka et al. ont montré que pour la réaction ORR, l'activité catalytique du platine est supérieure selon la séquence d'orientation (110) > (100) > (111) [30]. De plus la structure électronique des nanoparticules de Pt semble aussi être influencée par leur taille. Ceci s'explique par les énergies de surface. En effet, pour des nanoparticules, le rapport surface sur volume est non négligeable et le nombre d'atome de platine de surface à faible nombre de coordination devient plus grand [31]. Autrement dit, les interactions entre l'oxygène adsorbé et le platine seront d'autant plus fortes que les nanoparticules seront petites, ce qui conduit à une diminution de l'activité catalytique spécifique, comme observées par plusieurs études [30, 32, 33].

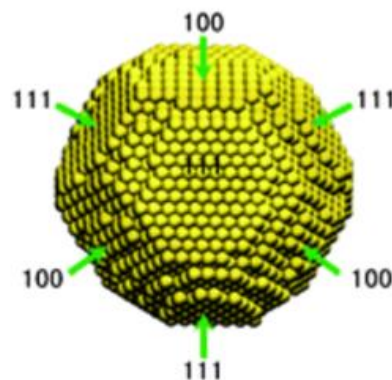


Figure 9: Représentation de l'octaèdre tronqué d'un nanoparticule de platine cristalline [34]

Mukerjee et al. ont montré que lorsque les nanoparticules de platine sont déposées sur du noir de carbone, l'activité catalytique est maximale pour des diamètres compris entre 3 et 4 nm [35].

Actuellement, l'un des enjeux majeurs pour la technologie PEMFC est de réduire la quantité de platine. En plus de son prix élevé, les ressources en platine dans le monde sont très limitées (environ 28 000 tonnes selon les estimations). En utilisant la totalité du platine disponible sur terre, seules 280 million de voitures équipées de pile à combustible de 100 kW, pourraient être produites avec les taux de la technologie actuelle [36]. Le département de l'énergie américaine (DoE) a fixé, comme objectif à long terme, un chargement en platine à la cathode de 0.05 mg/cm².

Pour réduire la charge de platine, différentes stratégies sont à l'étude. Certains essaient de réduire la quantité de platine au sein des électrodes, d'autres synthétisent de nouveaux catalyseurs sans platine.

La réduction de la charge en platine peut se faire en améliorant l'accessibilité aux nanoparticules de platine. Pour ce faire plusieurs moyens existent : (i) réduire l'épaisseur de la couche active, (ii) optimiser le procédé de fabrication des assemblages membrane-électrodes, (iii) former un alliage métallique composé de platine et d'un autre atome métallique.

La réduction de l'épaisseur de la couche active permettrait de faciliter l'accès au gaz aux fortes densités de courant. Cela passe par un meilleur contrôle du dépôt de nanoparticules de platine sur le support. Les propriétés du platine peuvent aussi être impactées par la méthode de dépôt et de synthèse des nanoparticules. Pour une même taille des nanoparticules, le nombre de contraintes internes, le nombre de facettes exposées et leur cristallinité, ainsi que la formation de défauts de surface peuvent être modifiés selon la méthode de dépôt [37].

Le procédé de fabrication des assemblages membrane-électrodes joue un rôle important dans l'amélioration des contacts entre les interfaces membrane / électrodes permettant de diminuer les résistances internes [38, 39].

Pour réduire la quantité de platine, des études se sont aussi penchées sur l'utilisation d'alliages métalliques tel que PtNi [40, 41], PtCo [40, 41], PtCr [41] ou, plus récemment, des structures de type cœur-coquille composées d'atomes de platine dans la coquille et d'atome de cobalt dans le cœur [42]. Ce type de structure permet à la fois de maximiser la surface spécifique du platine et d'augmenter l'activité catalytique de celui-ci par le biais d'interaction Pt-Co, ce qui permet l'obtention de bonnes performances à faible chargement en Pt. Cependant, ces composés présentent une faible durabilité due à la dissolution rapide de l'élément cobalt [43, 44].

Les catalyseurs sans platine, présentant une activité pour la réduction de l'oxygène, sont divers et variés. Un classement non exhaustif selon leur nature chimique peut être donné : (i) les carbures tels que Fe-N-C ou Co-N-C [45, 46] (ii) les catalyseurs composés de ruthenium [47] (iii) des alliages de métaux binaires ou tertiaires, comme Pd-Ti ou Pd-Co-Au [48]. Cependant, ces composés montrent généralement de plus faibles activités catalytiques ainsi que de plus faibles durabilités que les catalyseurs à base de platine. De plus, dans certains cas, leur mise en forme et leur synthèse sont compliquées et relativement chères.

I.3.3.2. LE SUPPORT DE CATALYSEUR

Le support de catalyseur de référence est le noir de carbone. C'est un matériau possédant une haute pureté en carbone avec une teneur massique de plus de 97 % [49]. Une cristallite de noir de carbone est constituée en moyenne de quatre plans graphitiques (couches carbonées polyaromatiques) pouvant effectuer des rotations autour de l'axe c , voir Figure 10 [50]. Cela correspond à une structure turbostratique qui peut être vue comme une forme intermédiaire entre un état amorphe (désordre due à la possible rotation) et une structure cristalline. On appelle alors le degré de graphitisation la mesure qualitative de l'ordre entre les plans graphitiques. Celui-ci est directement lié à l'historique thermique qu'a subi le matériau. En général, les cristallites ont une taille comprise entre 11 et 15 Å dans la direction c et entre 15-20 Å dans les directions a et b .

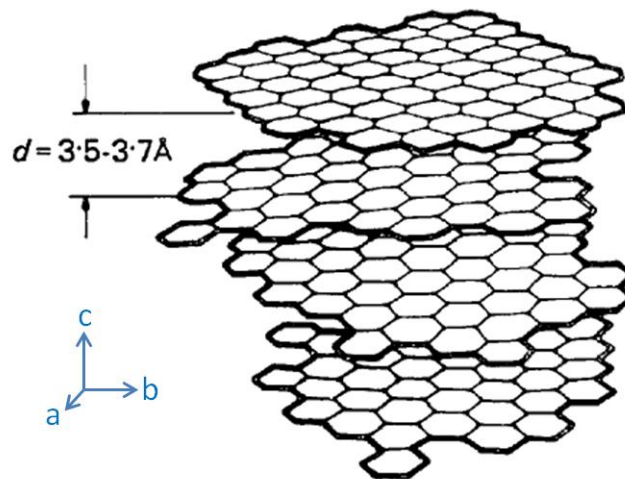


Figure 10: Représentation schématique d'une cristallite de noir de carbone [50]

Les cristallites forment de fines particules dont le diamètre moyen, variant en fonction du type de noir de carbone, est généralement compris entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Au sein des particules, les cristallites ont tendance à s'aligner de façon concentrique à peu près parallèle à la surface des particules, voir **Figure 11** [50]. Cette tendance peut varier au sein même d'une particule, où la graphitisation devient plus importante en périphérie de la particule. Ce phénomène est à mettre en relation avec les contraintes associées aux rayons de courbure. Plus le rayon de courbure est petit, plus les contraintes imposées aux plans graphitiques sont grandes et plus l'alignement de ces plans sera difficile. Une conséquence directe est que l'alignement des plans, et donc la graphitisation, est facilité avec la taille croissante des particules.

Les particules vont s'associer par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals, et former des structures plus ou moins complexes appelées agrégats ou agglomérats suivant la force des interactions entre les particules (l'agrégat se différenciant de l'agglomérat par son indissociabilité sous contrainte mécanique). Ce type de morphologie est particulièrement adapté pour l'obtention de hautes surfaces spécifiques.

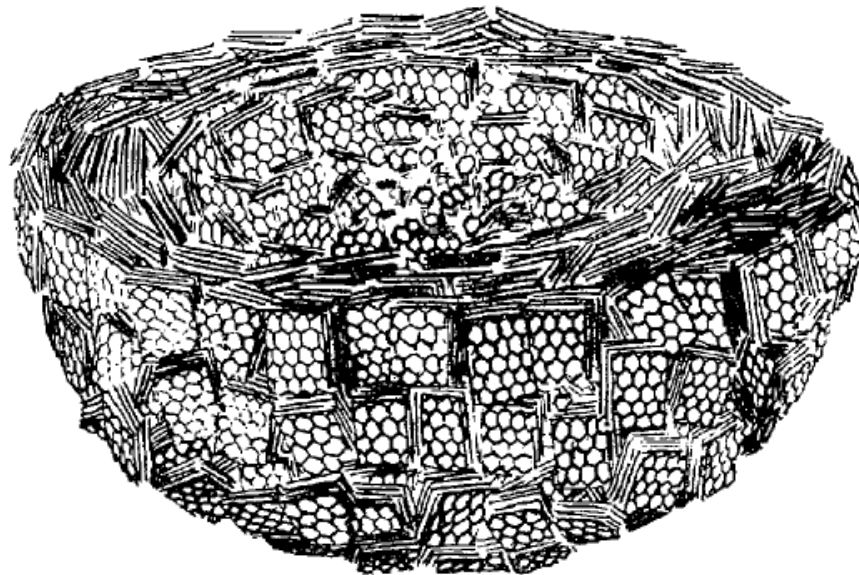


Figure 11: Coupe schématique d'une particule de noir de carbone [50]

A 25 °C et à pression atmosphérique, le noir de carbone est thermodynamiquement très stable. Ce matériau est un composé solide inerte dont les propriétés peuvent être contrôlées lors du procédé de synthèse [51].

Le graphite est un semi-conducteur intrinsèque ayant une conductivité de type métallique le long de l'axe *a*, mais pas selon les axes *b* et *c*. Ce comportement métallique est lié à la résonance du quatrième électron de chaque atome de carbone (électrons π). Cela confère au noir de carbone des résistivités électroniques relativement faibles, pouvant atteindre 10^{-2} - 10^{-3} ohm. cm pour les composés présentant un haut degré de graphitisation. Cependant les noirs de carbone ayant les plus hauts degrés de graphitisation ont subi un traitement thermique à des températures très élevées, de l'ordre de 1000 – 3000 °C, ce qui va indubitablement induire une chute de la surface spécifique. Pour être un support de catalyseur efficace, un compromis doit alors être trouvé entre conductivité électronique et morphologie. Différents producteurs ont tout de même pu synthétiser des noirs de carbone présentant de hautes conductivités électriques, et de grandes surfaces spécifiques (corrélé à la taille des particules), ce qui rend ces matériaux particulièrement intéressants pour l'application comme support de catalyseur.

Les supports de catalyseur les plus utilisés pour les PEMFCs sont répertoriés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Supports de catalyseur commerciaux en noir de carbone [52]

Noir de carbone	Producteur	Surface spécifique (m ² /g)	Taille de particule (nm)
Denka black AB	Denkikagaku kogyo	58	40
Exp. Sample AB	Denkikagaku kogyo	835	30
Shavinigan AB	Gulf Oil	70-90	40-50
Conductex 975 FB	Columbian	250	24
Vulcan XC-72R FB	Cabot	254	30
Black pearls 2000 FB	Cabot	1475	15
3950 FB	Mitsubishi Kasei	1500	16
Ketjenblack EC	AkzoNobel	800	30
Ketjenblack EC600JD	AkzoNobel	1270	30

Par leurs propriétés physico-chimiques adaptées, ces noirs de carbone permettent d'obtenir de bonnes performances en pile. Cependant de façon plus ou moins directe, l'utilisation de ce matériau implique aussi des problématiques de durabilité. Les phénomènes de vieillissement et de perte de performance, qui justifient cette étude, seront présentés par la suite, dans la partie II. *Phénomènes de vieillissement des PEMFCs*.

I.3.3 LES COUCHES DE DIFFUSION

Les couches de diffusion sont disposées de part et d'autre des couches catalytiques. Celles-ci ont différents buts. Elles servent en premier lieu à acheminer les gaz, vapeur d'eau et gaz réactant correspondant, de façon homogène sur toute la surface de la couche catalytique considérée. Les couches de diffusion ont aussi pour rôle d'évacuer efficacement le surplus d'eau accumulée au sein des électrodes, et ce particulièrement du côté cathodique où l'eau est produite pendant la réaction de réduction de l'oxygène. L'évacuation d'eau est nécessaire pour éviter tous engorgements qui impliqueraient des pertes diffusives, mais aussi, comme nous le verrons par la suite, une dégradation irréversible de la cathode si des bouchons d'eau apparaissent du côté anodique.

De plus ces couches de diffusion doivent être constituées de matériaux électroniquement conducteurs pour permettre le passage des électrons entre les couches catalytiques et les plaques bipolaires.

Pour répondre à ces besoins, les couches de diffusion sont très généralement constituées de feutre de carbone ou de fibres de carbone. Dans l'optique d'évacuer plus efficacement l'eau, les couches de diffusion peuvent être imprégnées de PTFE (fluoropolymère hydrophobe) ou une couche microporeuse hydrophobe peut être placée entre la couche active et la couche de diffusion.

I.3.4. LES PLAQUES BIPOLAIRES

Dans un stack, les plaques bipolaires sont placées entre l'anode d'une AME et la cathode de l'AME suivante. Elles doivent remplir plusieurs rôles :

- Acheminement des gaz réactants jusqu'aux électrodes via des canaux de distribution.
- Evacuation de l'eau, particulièrement à cathode où celle-ci est produite.
- Connexion électrique entre l'anode et la cathode de l'AME suivante et transport du courant produit.
- Refroidissement des cellules.

Pour remplir ces différentes fonctions, les matériaux utilisés pour la conception doivent alors posséder une bonne imperméabilité aux gaz, être chimiquement inerte, posséder de fortes conductivités thermiques et électroniques et une bonne résistance mécanique. Pour les applications de transport les plaques bipolaires doivent en plus posséder une masse la plus faible possible.

Pour remplir au mieux toutes ces conditions, les plaques bipolaires sont généralement composées de graphite haute densité, de matériaux composites ou de métaux pouvant être revêtus [20, 53].

Les gaz étant injectés via les plaques bipolaires, celles-ci doivent alors les répartir de façon homogène sur toute la surface des électrodes (l'homogénéisation sera complétée par les couches de diffusion). Pour cela, des canaux, généralement en forme de serpentins dont la fabrication, très complexe augmente le coût de manière importante, sont utilisés.

I.4. LE STACK

Un stack PEMFC étant constitué d'une multitude de cellules montées en séries, la tension aux bornes du stack (U_{stack}) peut donc être ajustée en fonction du nombre de cellules qu'il contient selon l'équation (17). L'intensité générée par le stack (I_{stack}) est, quant à elle, proportionnelle au débit d'hydrogène injecté par l'équation (18). Par extension, la puissance électrique du stack peut donc être ajustée selon les besoin de l'application visée ($P = UI$).

$$U_{stack} = N \cdot \Delta E \quad (17)$$

$$I_{stack} = \frac{2 \cdot F \cdot D_{H_2}}{N} \quad (18)$$

Avec :

N : nombre de cellule composant le stack

ΔE : Force électromotrice d'une cellule (en V)

F : Constante de Faraday ($F = 96\,485$ C/mol)

D_{H_2} : Débit en hydrogène injecté (en mol/s)

La fonctionnalisation des stacks se fait par un système externe assez complexe.

Les gaz en entrée de stack sont humidifiés par des humidificateurs, pour assurer la conduction protonique de la membrane.

Les performances du stack augmentent avec la pression en gaz (cf équation de Nernst). La pression en hydrogène, stockée dans des réservoirs à des pressions pouvant aller jusqu'à 700 bars, est contrôlée par des régulateurs de pression. Pour mettre l'air sous pression, des compresseurs sont utilisés. Cela demande de l'énergie ce qui représente un coût. La différence de pression entre l'anode et la cathode ne doit pas être trop élevée pour ne pas endommager la membrane.

Le système de refroidissement, basé sur la circulation de fluides caloporteurs (liquide ou gazeux) dans les plaques bipolaires, est opéré par des pompes.

Des générateurs auxiliaires sont nécessaires pour le démarrage de la pile, lorsque celle-ci est encore à température ambiante.

Enfin de nombreux capteurs de débits (gaz et eau), de température, de pression, d'intensité et de tension sont nécessaires pour piloter tous ces composants.

Le système complet est alimenté par la pile elle-même ce qui a pour conséquence de diminuer son rendement.

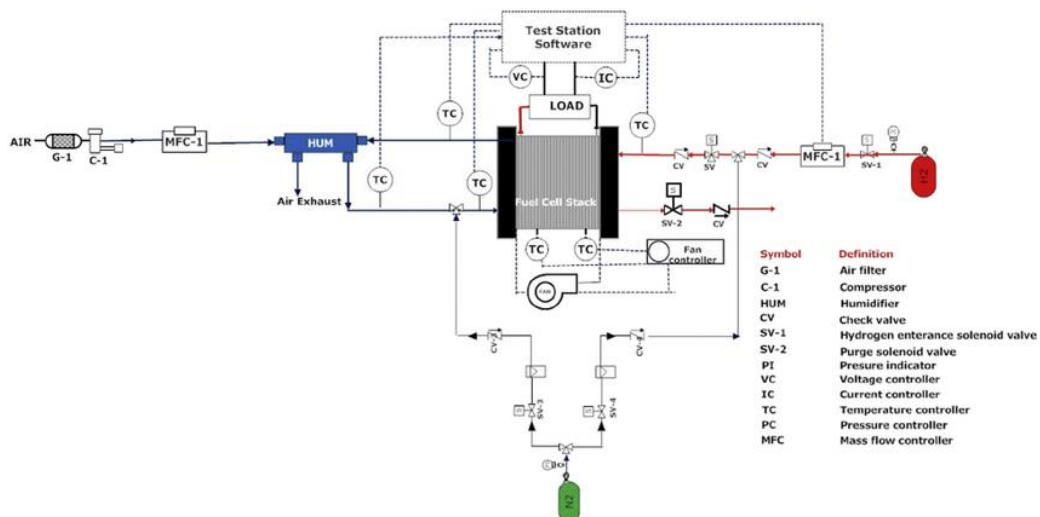


Figure 12: Représentation schématique d'un exemple d'un diagramme d'un système PEMFC (droit) [54]

I.5. SITUATION ECONOMIQUE ACTUELLE DES PEMFCs

Certains des composants que nous venons de détailler ont un coût important. Cependant avec une production industrielle certains de ces coûts pourront être abaissés drastiquement. C'est notamment le cas de la membrane et des plaques bipolaires. La **Figure 13** montre l'augmentation importante de systèmes de co-génération installés dans le monde depuis 2009. Cette augmentation peut être corrélée avec le prix de production qui est passé d'environ 45 000 \$ en 2009 à 20 000 en 2014, soit une diminution de 55 %.

Selon les estimations du DoE, le coût des PEMFCs pour une application automobile va aussi diminuer drastiquement avec l'augmentation de la production annuelle **Figure 14**. Le coût de production passerait alors de 300 \$/kW pour un véhicule de démonstration à environ 50 \$/kW pour une production annuelle de 500 000 véhicules. L'objectif d'ici 2020 est de diminuer le coût de production à 40 \$/kW puis jusqu'à 30 \$/kW à plus long terme. Ce coût serait alors équivalent à celui des moteurs à combustion interne.

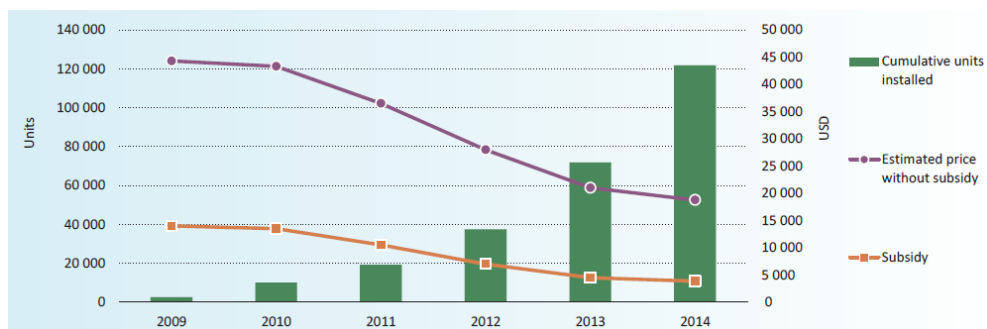


Figure 13: Ventes cumulées, subventions et prix estimé des PACs installées pour la co-génération de 2009 à 2014 [55]

Le **Tableau 3** montre les objectifs du DoE en termes de performances et de coûts pour les différents constituants d'une PEMFC sur la base d'une production annuelle de 500 000 systèmes par an [56]. Les AMEs constituent actuellement 60 % du coût du stack et 24 % du coût global comprenant les systèmes externes fonctionnalisant la PEMFC. En plus de constituer une ressource première potentiellement limitante le nombre de PEMFCs pouvant être fabriquées, l'utilisation de platine comme catalyseur engendre un coût important. Le cours du platine est assez fluctuant. Il a atteint un maximum en 2008 avec un cours à 71 \$ le gramme (2200 \$ l'once) et est actuellement 39 \$ le gramme, voir **Figure 15**. Contrairement aux autres composants, son coût devrait vraisemblablement augmenter dans le cas d'une production à grande échelle.

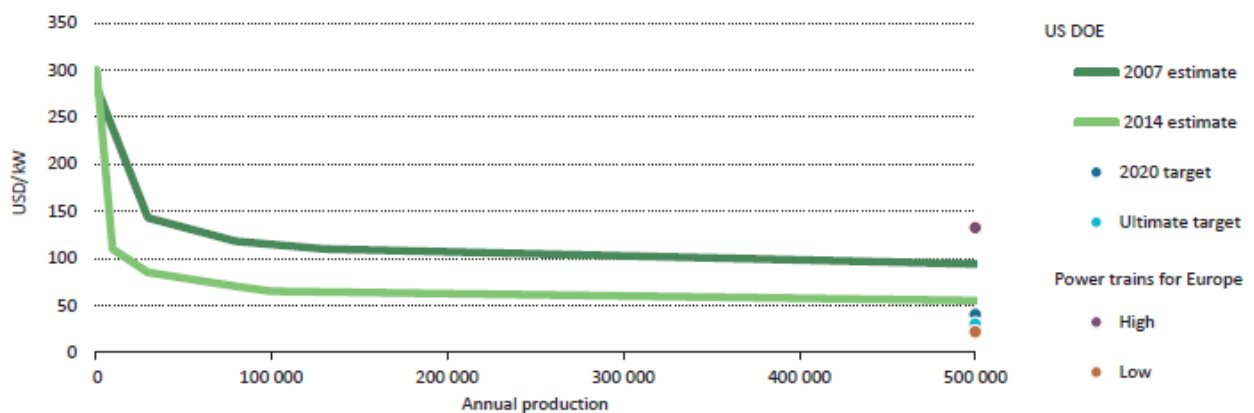


Figure 14: Evolution du prix au kW de PEMFC pour une application automobile en fonction de la production annuelle [55].

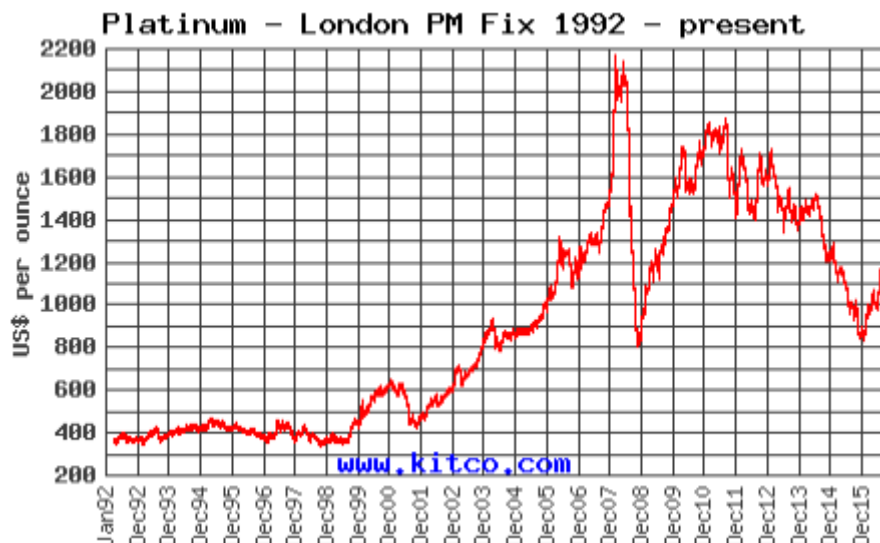


Figure 15: Historique de prix de l'once de platine entre 1992 et 2016.

REF : <http://www.47carat.com/cours-des-metaux-precieux/>

Tableau 3: Statut actuel et objectifs des performances et des coûts pour une production annuelle de 500 000 systèmes PEMFCs par an [56].

	Caractéristiques	Statut 2015	Objectif 2020
Système	Rendement énergétique (%)	60	65
	Densité de puissance (W/L)	640	650
	Puissance spécifique (W/kg)	659	650
	Durabilité en application automobile (h)	3900	5000
	Coût (\$/kW)	53	40
Stack	Densité de puissance (W/L)	3000	2250
	Puissance spécifique (W/kg)	2000	2000
	Performance @ 0.8 V (mA/cm ²)	-	300
	Durabilité en application automobile (h)	3900	5000
	Coût (\$/kW)	26	20
AME	Durabilité avec cycles (h)	2500	5000
	Durabilité démarrage/arrêt (nb cycles)	-	5000
	Performance @ 0.8 V (mA/cm ²)	240	300
	Coût (\$/kW)	17	14
Membrane	Maximum O ₂ crossover (mA/cm ²)	2.4	2
	Maximum H ₂ crossover (mA/cm ²)	1.1	2
	Résistance protonique surfacique à 80°C et 25 kPa de pression partielle en eau (ohm/cm)	0.027	0.03
	Résistance électrique minimum (ohm/cm ²)	>5600	1000
	Coût (\$/m ²)	17	20
Electrocatalyseurs	Charge totale en métaux nobles de groupe du platine (mg/cm ² _{électrodes})	0.13	0.125
	Charge totale en métaux nobles de groupe du platine (g/kW @ 150 kPa _{abs})	0.16	0.125
	Activité massique (A/mg @ 900 mV _{IR-free})	>0.5	0.44
	Perte de l'activité catalytique (%) après 30 000 cycles carrés entre 0.6 V (3 s) et 0.95 V (3 s)	66	<40
	Stabilité du support de catalyseur (% d'activité massique perdue) après 5000 cycles triangulaires entre 1 et 1.5 V	41	<40

Comme le montre le **Tableau 3**, pour qu'une PEMFC puisse être compétitive et économiquement viable la charge en platine doit être réduite tout en augmentant les performances et la durabilité. Pour une application automobile, l'objectif pour 2020 est une durabilité de 5000 h et un coût de production de 40 \$/kW. Cela implique une meilleure utilisation du catalyseur. Plusieurs pistes sont à l'étude, cf 1.3.3.1. *Le catalyseur*.