

Les piles à combustible basse température PEMFC

Les piles à combustible basse température de type PEMFC font l'objet de nombreuses recherches pour augmenter leurs performances et diminuer leur coût. Les solutions passent par le développement de nouvelles membranes polymères (électrolytes), par des améliorations sur les cœurs de pile (ensembles électrodes-membrane), par la mise au point de nouveaux catalyseurs, par de nouveaux concepts de plaques bipolaires, métalliques et composites, par un concept innovant de distribution des gaz, ainsi que par une optimisation des systèmes à pile à combustible. Des outils avancés de diagnostics associés à des outils de modélisation permettent au CEA de disposer d'une panoplie complète pour l'expertise et surtout pour la conception et l'aide au dimensionnement de systèmes à pile à combustible.

Développer de nouvelles membranes conductrices de protons

Dans les piles à combustible de type PEMFC, les membranes conductrices ioniques actuelles, qui offrent des performances très intéressantes et une grande stabilité, présentent toutefois des inconvénients majeurs qui limitent leur possibilité d'utilisation à grande échelle. Des recherches sont menées pour améliorer ces membranes, en développer de nouvelles et mettre au point des concepts innovants.



D. Michon-Artechnique/CEA

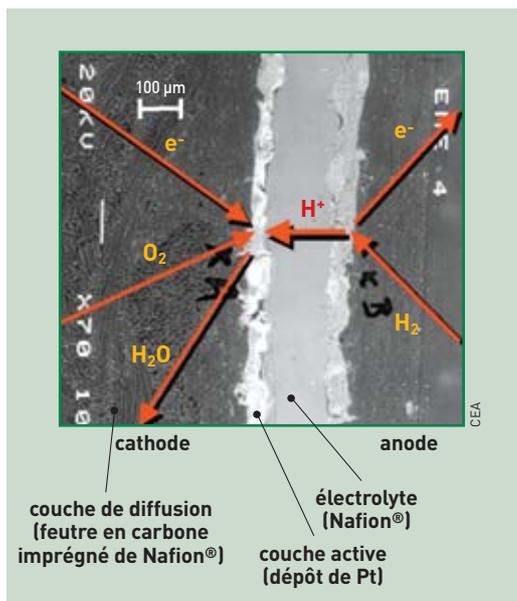
Analyseur mécanique utilisé pour étudier la réponse statique et dynamique des membranes polymères soumises à des contraintes de compression, de cisaillement ou d'étirement.

Le cœur des piles à combustible basse température est constitué d'une membrane **conductrice ionique** très fine avec une **électrode** de chaque côté (encadré C, *Comment fonctionne une pile à combustible?*, p. 64). La membrane est un **électrolyte polymère** solide dont les fonctions principales sont d'une part, de conduire les **protons** de l'**anode** vers la **cathode** tout en étant

un excellent isolant **électronique** et d'autre part, de séparer les gaz **hydrogène** et oxygène. Son épaisseur varie de 10 à 100 **microns**. Elle est un compromis entre le gain en performance, qui impose la plus faible valeur possible pour réduire la **chute ohmique**, et le maintien des propriétés mécaniques et d'imperméabilité aux gaz, qui s'améliorent avec l'épaisseur.



Photographie prise au microscope électronique à balayage du cœur d'une pile à combustible basse température. Le cœur est constitué d'une membrane conductrice ionique très fine (électrolyte polymère solide de type Nafion®) avec une électrode de chaque côté.



Les limites des membranes actuelles

Les matériaux de référence en termes de performances et de stabilité sont les polymères perfluorosulfonés⁽¹⁾ de type Nafion®, (société Du Pont de Nemours). Toutefois, le coût excessif de ces polymères (environ 700 €/m²) n'est pas acceptable pour la traction d'un véhicule qui nécessite une dizaine de mètres carrés de membranes pour réaliser une pile de puissance suffisante. De plus, leur **conductivité ionique** dépend fortement de la teneur en eau, ce qui empêche tout fonctionnement à des températures supérieures à 80 °C et complique singulièrement la gestion de l'eau dans le système complet. Par ailleurs, la perméabilité de ces membranes au **méthanol** est un frein au développement des piles à méthanol direct (DMFC) pour les applications portables. La recherche dans le domaine des membranes se concentre donc sur la fabrication de membranes alternatives moins onéreuses, stables, pouvant fonctionner à plus hautes températures et imperméables au méthanol. À ce jour,

la membrane idéale n'existe pas et les équipes des différents pôles du CEA travaillent en collaboration avec le CNRS pour à la fois améliorer les membranes existantes et mettre au point de nouvelles structures et des concepts innovants.

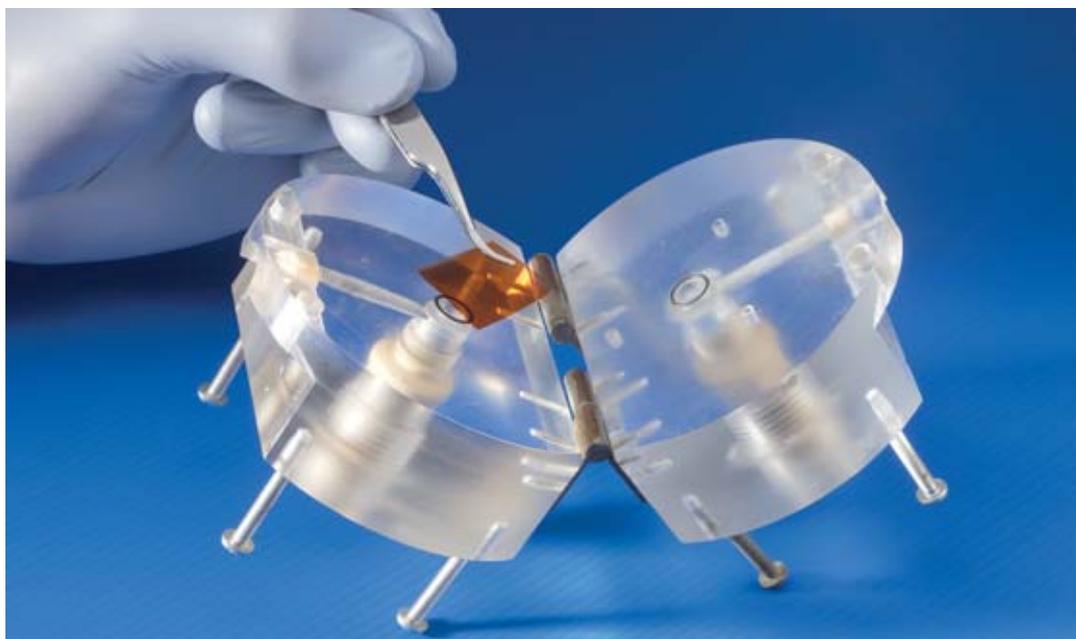
Des membranes à base de polyimide sulfoné

Les polymères aromatiques hétérocycliques thermostables sulfonés constituent une des voies de recherche parmi les plus prometteuses. Le CEA et le CNRS se sont associés pour développer des membranes à base de polyimide sulfoné⁽²⁾, en choisissant une voie de synthèse originale utilisant des **monomères** sulfonés et offrant la possibilité de maîtriser la distribution des monomères chargés le long des chaînes. Un programme ambitieux, soutenu par le ministère chargé de la recherche au travers du réseau **PACo**, réunissant différents laboratoires de la recherche publique et de l'industrie, a permis de développer des compétences en synthèse, mise en forme et **formulation** de **composites**, caractérisation et étude structurale jusqu'aux tests en pile, en mettant l'accent sur l'étude de la stabilité. Des membranes ont ainsi été préparées à l'échelle semi-industrielle.

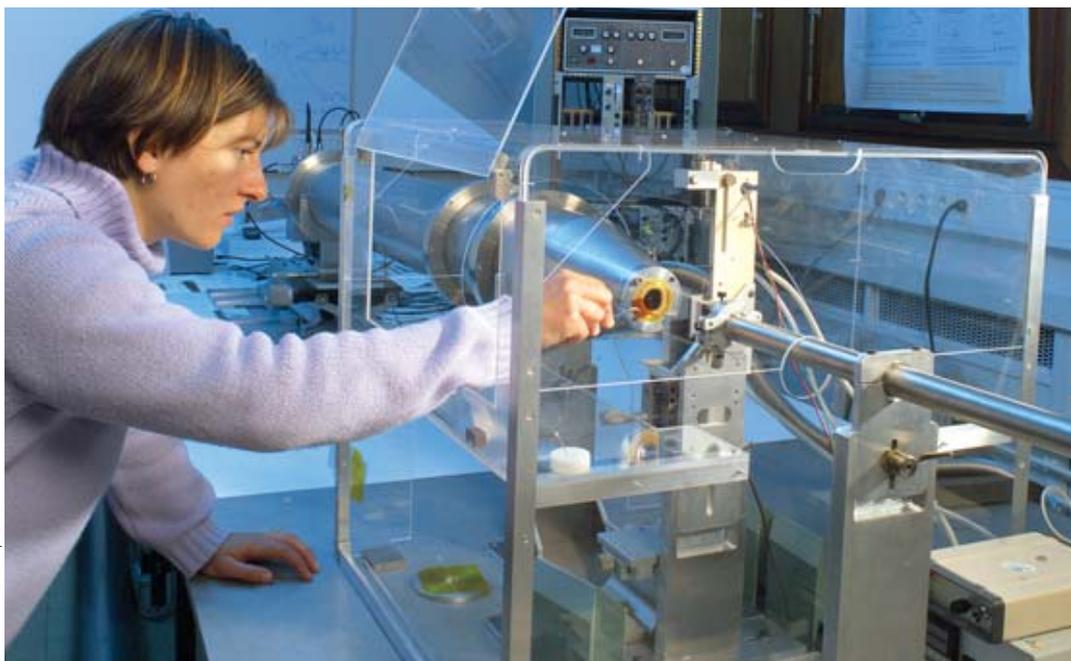
Les résultats obtenus dans ce projet ont conduit non seulement à identifier le mécanisme principal de dégradation (l'**hydrolyse** des fonctions imides) mais surtout de mettre au point des protocoles de tests de vieillissement *ex situ* autorisant une qualification rapide des nouvelles structures. Ces membranes présentent une microstructure originale: les chaînes de polymères sont orientées dans des domaines lamellaires d'une dizaine de **nanomètres**, eux-mêmes orientés parallèlement à la surface du film. Cette microstructure, qui n'évolue

- (1) Les polymères perfluorosulfonés sont constitués d'une chaîne principale faite d'enchaînements CF₂ (tous les atomes d'hydrogène associés aux atomes de carbone sont remplacés par des atomes de fluor) et de chaînes pendantes fluorées terminées par des groupements sulfonates échangeurs de protons SO₃H.
- (2) Polyimides sulfonés: polymères comportant des fonctions imides (O=C—N—C=O) et des groupements sulfonates échangeurs de protons SO₃H fixés directement sur la chaîne principale.

Cellule à électrodes de mercure utilisée pour déterminer la conductivité ionique des membranes polymères par spectrométrie d'impédance.



D. Michon-Artequin/CEA



Caméra de diffusion de rayons X aux petits angles permettant d'étudier la structure des membranes à l'échelle nanométrique.

pas avec le gonflement, induit des propriétés de gonflement et de transport fortement **anisotropes**. Enfin, des membranes multicouches ont été préparées pour optimiser les performances et la durée de vie de ces membranes, qui varient en sens opposé lorsque le taux de fonctions sulfoniques augmente.

Améliorer les propriétés par modifications chimiques

La priorité des recherches concerne l'augmentation de la stabilité des membranes à base de polyaromatiques sulfonés, qui restent les seules membranes alternatives au Nafion® envisageables. Des travaux sont en cours pour développer et tester de nouvelles structures reconçues pour leur stabilité, mais qui posent des problèmes de solubilité et de difficulté de mise en forme. Des modifications chimiques appropriées sont mises en œuvre pour introduire un peu de flexibilité et ainsi améliorer leurs propriétés mécaniques. De même, si la plupart des membranes ne présentent pas actuellement des durées de vie en pile supérieures à un millier d'heures, des modifications chimiques peuvent apporter un gain d'un facteur 5 à 10, suffisant pour la majorité des utilisations. Cependant, il est nécessaire d'avoir pu identifier au préalable les mécanismes responsables de la dégradation. Parallèlement, de nouvelles voies de recherche sont explorées, en collaboration avec le CNRS, incluant la préparation de membranes par voie plasma (dépôt et **polymérisation** à partir d'une phase vapeur) ou la synthèse de nouvelles membranes fluorées pour égaler le Nafion® à moindre coût, en pouvant ajuster les propriétés en fonction des besoins de l'application ou de la mise en forme, ce qui n'est pas envisageable avec les membranes commerciales américaines ou japonaises.

Les matériaux hybrides pour les hautes températures

Le fonctionnement à haute température (> 120 °C) est un des objectifs fixés par les constructeurs automobiles pour faciliter l'évacuation de la chaleur (50 % de la

puissance produite) sans être obligé de surdimensionner les radiateurs (voir l'encadré *La pile à combustible vue par un constructeur automobile*, p. 68). Cela nécessite des matériaux extrêmement stables mais aussi pouvant conduire les protons en absence d'eau libre. La solution est à trouver dans les matériaux hybrides à base de conducteurs inorganiques dispersés dans une matrice organique. Toutefois, ces matériaux doivent être capables de fonctionner au démarrage de la pile et donc à basse température. Plusieurs projets visent à développer ce type de matériaux en réalisant des dispersions de matériaux inorganiques (argiles, silice mésoporeuse...) dans une matrice polymère thermostable.

Optimiser les ensembles électrodes-membrane

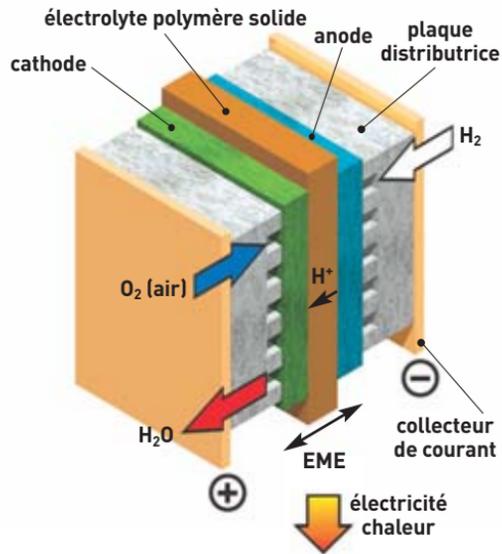
Quels que soient les matériaux retenus pour les futures piles à combustible, ce sont les ensembles électrodes-membrane qu'il faudra optimiser tant du point de vue des performances que de la durée de vie. La fine couche d'imprégnation des électrodes assurant le lien entre le **catalyseur**, le collecteur de courant et la membrane est toujours réalisée à base de Nafion®, ce qui pose des problèmes d'interface entre l'électrode et la membrane, et déplace les problèmes liés à l'emploi du Nafion® de la membrane vers l'électrode. Des ensembles électrodes-membrane complets à base de polyimides sulfonés ont pu être préparés et testés, permettant pour la première fois de s'affranchir totalement de la présence de Nafion®. Toutefois, les performances sont inférieures à celles obtenues en utilisant du Nafion® au niveau du catalyseur et du polyimide au contact de la membrane. Ce résultat montre à quel point il est difficile d'évaluer la valeur réelle d'un matériau lors d'un test en pile et la nécessité de développer des outils de diagnostics fiables.

> **Gérard Gebel**

Direction des sciences de la matière
CEA centre de Grenoble

C

Comment fonctionne une pile à combustible ?



Principe de fonctionnement de la pile à combustible. Exemple de la pile à membrane échangeuse de protons. EME représente l'ensemble électrodes-membrane.

La pile à combustible repose sur un principe fort ancien, puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit la première cellule électrochimique fonctionnant avec de l'**hydrogène** comme carburant, mettant ainsi en évidence la possibilité de produire du courant électrique par conversion directe de l'énergie chimique du **combustible**. La pile à combustible ayant la particularité d'utiliser deux gaz – l'hydrogène H_2 et l'oxygène O_2 – comme couple électrochimique, les réactions d'**oxydo-réduction** qui s'opèrent dans la pile sont donc particulièrement simples. La réaction se produit au sein d'une structure (la **cellule électrochimique élémentaire**) essentiellement composée de deux **électrodes** (l'**anode** et la **cathode**) séparées par un **électrolyte**, matériau permettant le passage des **ions**. Les électrodes mettent en jeu des **catalyseurs** pour activer d'un côté, la

réaction d'**oxydation** de l'hydrogène, et de l'autre côté, la réaction de **réduction** de l'oxygène.

Dans le cas d'une pile à électrolyte acide (ou pile à membrane échangeuse de **protons**), l'hydrogène de l'anode est dissocié en protons (ou ions hydrogène H^+) et en **électrons**, suivant la réaction d'oxydation : $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$. À la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau : $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O$. Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'**électrolyse** de l'eau. La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23 volt (V). Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6 V pour des **densités de courant** de 0,6 à 0,8 A/cm². Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur.