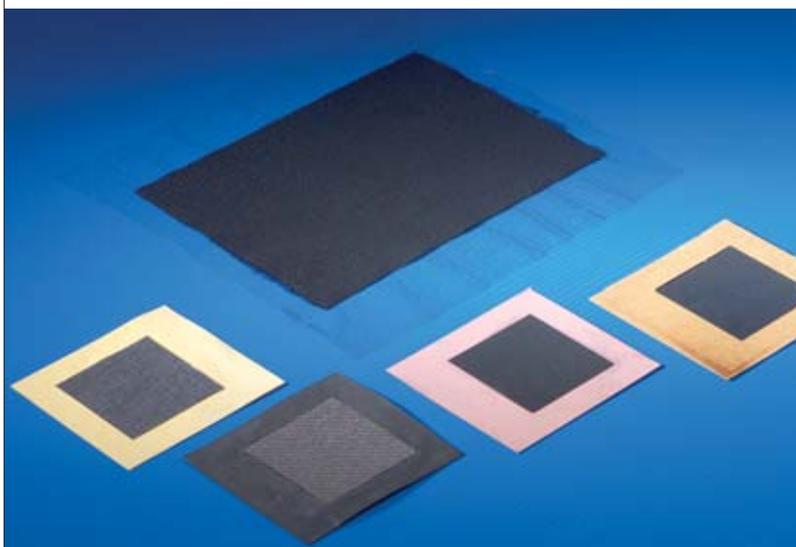




Optimiser les cœurs de pile

La mise sur le marché des piles à combustible de type PEMFC passera par la levée de verrous scientifiques et technologiques, notamment au niveau des ensembles électrodes-membrane, qui sont le cœur de ces piles. Des avancées concernent la mise au point de nouveaux matériaux (membranes, catalyseurs) et procédés de fabrication, ainsi que la fiabilisation de ces ensembles.



D. Michon-Artechnique/CEA

Ensembles électrodes-membrane fabriqués par la société PaxiTech (voir *PaxiTech, première essaimée du CEA dans les NTE*). Il en existe de différentes tailles, contenant des couches de diffusion et des joints d'épaisseurs et de nature différentes.

Le cœur de pile est fabriqué à partir de l'assemblage de deux **électrodes** et d'une membrane échangeuse de **protons**. Les électrodes sont constituées de deux couches : une **couche active** composée de **catalyseur** et d'**électrolyte**, en contact avec la membrane et une **couche de diffusion** obtenue par dépôt de carbone et de **polymère** hydrophobe, sur un support en fibres de carbone.

Bancs d'enduction (en haut) et de pulvérisation (en bas) du CEA/Grenoble où sont élaborées des électrodes de grande surface. Sur le banc d'enduction, une membrane est en cours de recouvrement par une encre constituée de carbone platine et d'électrolyte, formant la couche active. Sur l'autre banc, de la poudre de carbone et des polymères, dilués dans une encre, sont pulvérisés, formant la couche de diffusion. L'objectif consiste à mettre en œuvre des électrodes fonctionnalisées pour répondre aux applications.



D. Michon-Artechnique/CEA



D. Michon-Artechnique/CEA

Les problèmes de fonctionnement d'une pile à combustible sont directement liés aux ensembles électrodes-membrane EME (voir *Développer de nouvelles membranes conductrices de protons*, p. 69) qui fournissent la **puissance électrique** avec un **rendement** dépendant des conditions opératoires, elles-mêmes imposées par l'application.

De ce fait, les développements en cours, aussi bien en termes de matériaux que de technologies, tendent vers une meilleure adéquation des cœurs de pile avec leur environnement d'utilisation (système). Une solution idéale serait de simplifier le système en résolvant les problèmes non plus par l'ajout d'auxiliaires (humidificateur, compresseur et purificateur des gaz) mais par la modification du cœur de pile.

Étudiés dans des conditions extrêmes

La démarche appliquée, en collaboration avec des industriels fabricants ou utilisateurs de pile, est d'observer et d'interpréter le comportement des cœurs de pile dans des conditions opératoires contraignantes spécifiques afin, dans un premier temps, de sélectionner les composants les plus à même de répondre au cahier des charges imposé par l'application, puis, dans un second temps, d'indiquer des voies pour concevoir des composants innovants.

Parmi les actions menées dans ce sens, des études sur l'empoisonnement des catalyseurs **anodiques** par le monoxyde de carbone (CO) présent dans les **combustibles reformés** (**hydrogène** fabriqué à partir d'**hydrocarbure**) ont montré que ce problème pouvait être fortement atténué, voire résolu, en remplaçant le platine pur par des catalyseurs tri-métalliques appropriés et en élevant la température de cellule au-delà de 100 °C (*figure 1*). Ces catalyseurs limitent l'**adsorption** du CO et favorisent son **oxydation** à bas potentiel, libérant ainsi les sites actifs pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

D'autres travaux conduits dans le cas de fonctionnements en gaz sous-humidifiés ou secs et à haute température (≥ 120 °C) indiquent combien la composition chimique (**formulation**) des électrodes doit être reconsidérée pour atteindre des performances acceptables dans ces conditions drastiques (*figure 2*). Des études portent notamment sur l'adéquation entre les couches de diffusion, qui sont les composants de liaison entre les distributeurs de gaz (plaques bipolaires), et les couches actives, lieux où se produisent les réactions, aux conditions d'utilisation. L'objectif est d'établir les corrélations entre les matériaux (supports à base de fibres de carbone, tissées ou non, fonctionnalisés par des dépôts microporeux), leurs propriétés (microstructure, **conductivités**, compression, diffusion...) et leurs performances.

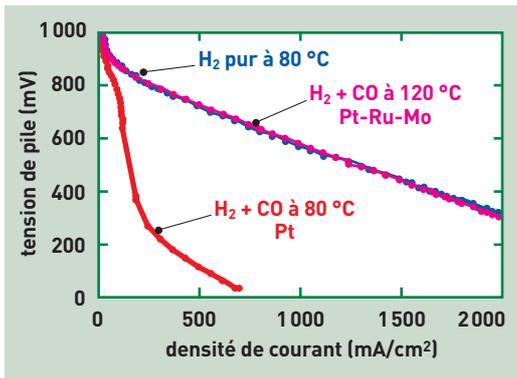


Figure 1. Performances d'une pile PEMFC fonctionnant avec un combustible pollué par du CO, représentées par la tension délivrée en fonction de la densité de courant. Pour résoudre le problème d'empoisonnement du catalyseur anodique, la solution consiste à utiliser un catalyseur tri-métallique (platine Pt-ruthénium Ru-molybdène Mo) et élever la température de fonctionnement à 120 °C.

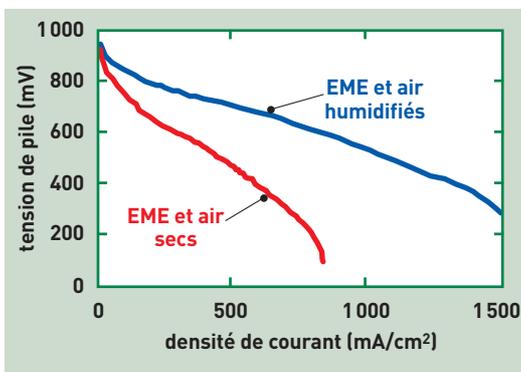


Figure 2. Performances d'une pile PEMFC fonctionnant avec des gaz sous-humidifiés ou secs, représentées par la tension délivrée en fonction de la densité de courant. Pour résoudre le problème de fonctionnement en gaz secs, l'objectif consiste à définir la composition chimique de cœurs de pile fonctionnant sans humidification.

Prolonger sa durée de vie

Au-delà des performances ponctuelles des cœurs de pile dans des conditions opératoires extrêmes, l'intérêt du CEA se porte également sur leur durée de vie, aujourd'hui limitée par la dégradation progressive des différents composants (couches de diffusion, couches actives et membrane) ou de leurs interfaces. Les enjeux sont de mettre au point des protocoles de vieillissement représentatifs des applications (fonctionnements statique de longue durée ou cyclique) ainsi que des diagnostics *in situ* (analyses des surfaces actives, mesures locales des tensions, des températures...) et *ex situ* (analyses des contraintes mécaniques imposées par la fabrication et le montage en pile, observations *post mortem* des électrodes et des interfaces) afin d'identifier et d'interpréter ces dégradations.

Bien maîtriser les procédés d'élaboration

La connaissance des cœurs de pile exige aussi la maîtrise de leur procédé d'élaboration. Des moyens ont été mis en place pour passer d'une fabrication manuelle à une fabrication semi-automatisée des électrodes. Ils sont associés à des moyens de caractérisation *in situ*,



D. Michon-Artechnique/CEA

qui sont des bancs de tests de pile adaptés à des essais spécifiques (analyses électrochimiques fines et modélisation, fonctionnements de -20 à 120 °C, utilisation de mélanges de gaz...), et *ex situ* tels que des outils de mesure des propriétés électriques et mécaniques (machine de traction-compression, dispositif de mesures de résistances électriques) et des microscopes électroniques à balayage (MEB conventionnel et MEB-FEG basse énergie - haute résolution) et en transmission (MET conventionnel et MET-HR haute résolution, avec analyse chimique) afin de déterminer l'influence des différents paramètres d'élaboration sur les performances et la durée de vie.

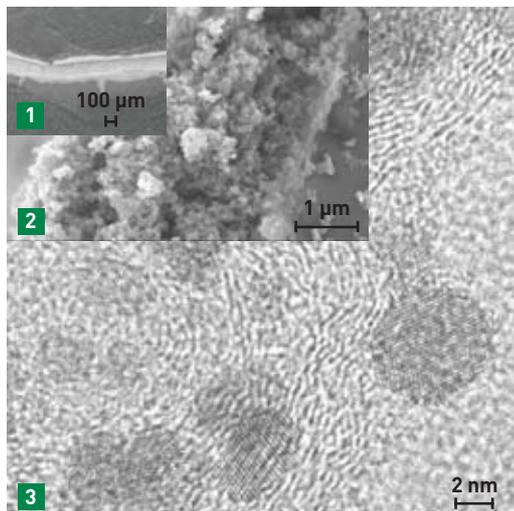
Banc d'essais Pacmaille du CEA/Grenoble où sont réalisées des études électrochimiques fines, permettant la caractérisation des cœurs de pile et notamment la modélisation dynamique des couches actives.

Des concepts innovants pour les catalyseurs

En amont de ces actions, comme pour les membranes, des voies innovantes sont explorées sur les catalyseurs avec la fabrication de nanoparticules fonctionnalisées intégrant à la fois la fonction catalytique et la fonction conductrice protonique, le développement de nouveaux procédés par voie chimique ou physique en milieu plasma, ou encore la catalyse enzymatique.

> Sylvie Escribano

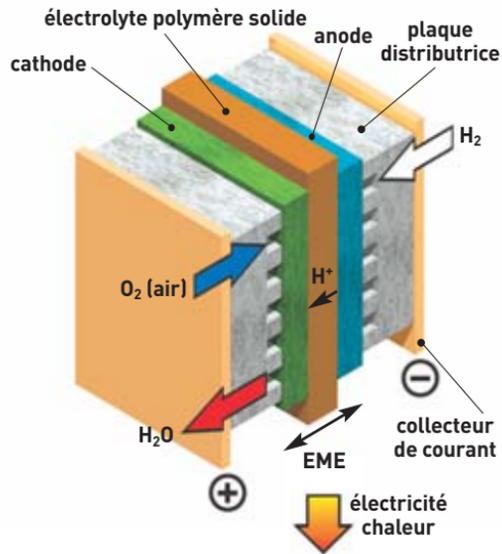
Direction de la recherche technologique
CEA centre de Grenoble



Analyses par microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) d'un cœur de pile et de ses composants.
1 Ensemble électrodes-membrane observé au MEB.
2 Couche active d'électrode examinée au MEB-FEG-haute résolution.
3 Catalyseur constitué de nanoparticules à base de platine supportées sur de la poudre de carbone vu au MET-HR.

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.