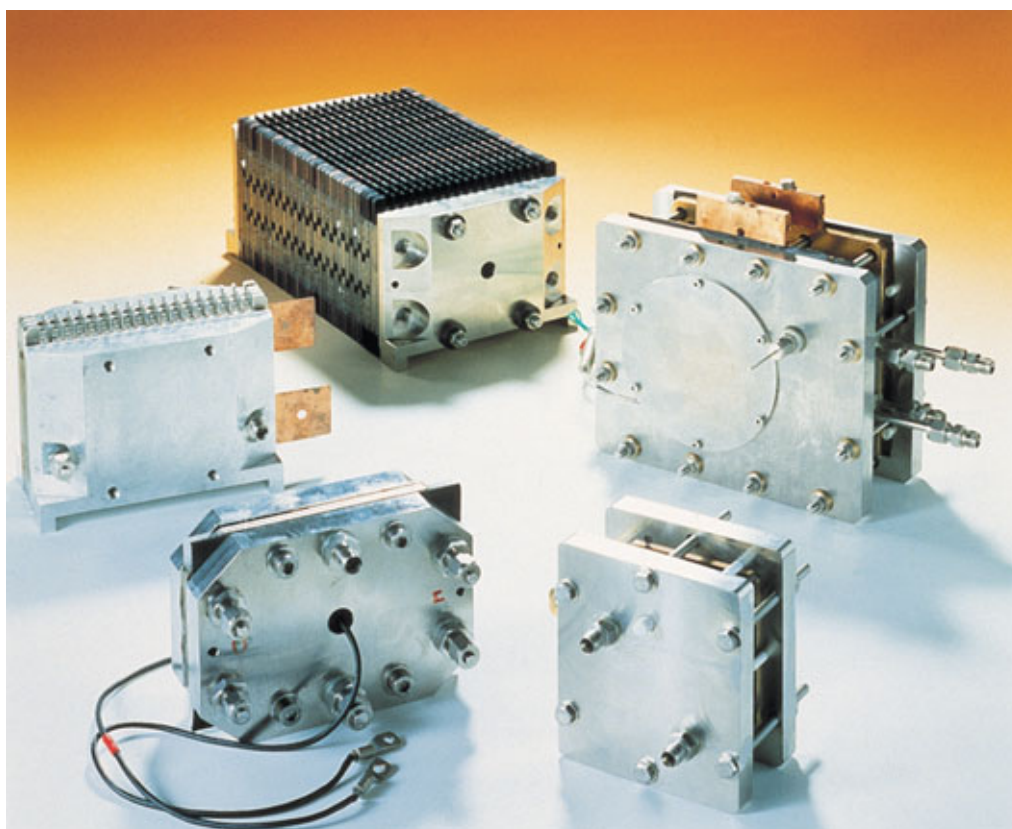


LES PILES BASSE TEMPÉRATURE PEMFC

Les verrous scientifiques et technologiques

Choisie presque universellement pour équiper les véhicules à pile à combustible de l'avenir, la pile à membrane échangeuse de protons, plus connue sous le sigle PEMFC, concentre une part importante de l'effort mondial de recherche et développement sur les nouvelles technologies de l'énergie. Dans cette filière comme dans d'autres, des verrous doivent encore sauter pour assurer la compétitivité de la formule. Le CEA s'y emploie sur plusieurs points.

Éléments de piles réalisés au CEA pour des études de transferts de masse dans le cœur de pile d'une part (en haut à droite) et de matériaux d'autre part (en haut à gauche et en bas).



Totem de Pierre/CEA

Parmi les différents types de **piles à combustible** couramment développées, c'est la filière dite "acide à **électrolyte polymère solide** " (figure p. 43) qui a été retenue par presque tous les acteurs de programmes automobiles dans le monde. Généralement appelée PEMFC, elle intéresse également les industriels pour des applications stationnaires (jusqu'au mégawatt), portables (jusqu'à 100 W) et transportables (moins de 5 kW). Cette technologie retient l'attention pour trois raisons essentielles.

Sa température de fonctionnement, relativement basse (< 100 °C), laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur produite à température ambiante ; ce premier point est essentiel pour l'application automobile. Elle est, ensuite, insensible à la présence de CO₂ dans l' **air** , contrairement à la filière alcaline. Enfin elle est de

technologie *tout solide* et peut donc prétendre à la fois à des durées de vie sensiblement supérieures aux filières à électrolyte liquide (pas de pièces mobiles au sein du convertisseur) ainsi qu'à une industrialisation plus aisée de la filière : ceci permet d'envisager un coût prospectif compatible avec le marché visé, d'autant qu'elle offre une compacité sensiblement supérieure à celle des autres filières.

La technologie PEMFC concentre actuellement le plus gros effort de recherche et développement dans le monde. Les recherches visent essentiellement à augmenter les performances (en termes de rendement, compacité et masse) et à diminuer le coût (d'un facteur 5 à 100 selon le type d'application). C'est de fait dans cette filière que le CEA, depuis 1996, s'est engagé en premier lieu et travaille ainsi à la préparation d'une technologie commercialement viable, à échéance variable selon

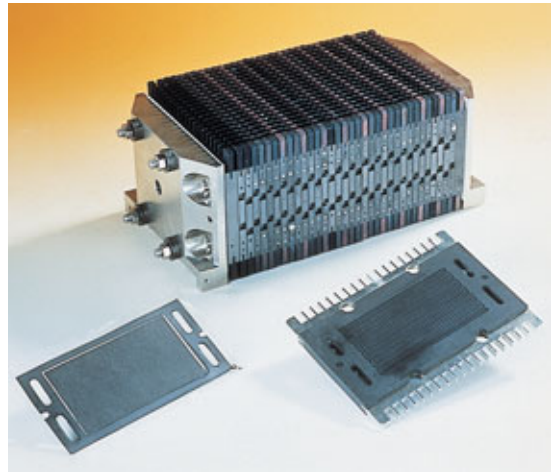
le type d'application, préparant des démonstrateurs de 50 kW pour le stationnaire et le transport.

À la demande des industriels français de l'automobile, le CEA s'intéresse avant tout au développement de nouveaux modules de pile à combustible et à l'amélioration de leur réponse électrochimique. Les solutions qu'il propose portent essentiellement sur le développement de nouveaux matériaux (nature, mise en œuvre et intégration) pour les composants critiques d'une PEMFC : plaque bipolaire (50 % du coût, 90 % de la masse), ensemble membrane- **électrode** (50 % du coût et l'essentiel du **rendement de conversion**). Ces travaux ont conduit le CEA à déposer une quinzaine de brevets depuis 1996.

D'autre part, il convient de souligner qu'un module de pile à combustible, lieu de conversion de l'énergie de combustion d'un **combustible** (l'hydrogène en ce qui concerne la PEMFC) en énergie électrique directement

utilisable doit pour fonctionner être associé à des équipements auxiliaires qui assurent l'approvisionnement des réactifs (hydrogène et air), leur conditionnement (pression, débit), la gestion des produits de la réaction (eau, chaleur, électricité). Ces annexes peuvent représenter jusqu'à 60 % en masse et en volume du système et une dépense énergétique de l'ordre de 20 %. Parmi elles, le stockage du combustible constitue un verrou technologique majeur car il conditionne pour certaines applications l'autonomie du système ou sa gestion optimisée. Pour garantir l'application industrielle des solutions proposées, que ce soit au niveau des matériaux ou de leur intégration, le CEA s'est donc également doté de moyens numériques et expérimentaux qui lui permettent en permanence d'évaluer l'impact de ces solutions sur les différents composants d'une source d'énergie à pile à combustible.

L'ensemble de ces actions a pour objectif de définir la meilleure architecture de la pile et du système intégré par rapport à un cahier des charges fixé par l'industriel (par exemple véhicule personnel, bus, engin d'exploration sous-marine, groupe de secours...). L'objectif est de réduire le coût des composants critiques et des systèmes intégrés, d'augmenter les performances des systèmes complets et



Totem de Pierre/CEA

Module de pile à combustible PEMFC de 1kW utilisé pour des tests de performances au CEA/Grenoble et ses éléments : l'ensemble membrane-électrodes à gauche, une plaque bipolaire graphite à droite.

d'assurer la sûreté d'utilisation tout en minimisant l'impact sur l'environnement.

Si la pile à combustible connaît une histoire pratiquement longue de deux siècles, il est raisonnable d'envisager les premières applications industrielles avant trois ans essentiellement sur certains marchés dits de niches (transport en commun, exploration sous-marine). Pour s'introduire dans ces marchés, la PEMFC devra apporter la preuve de sa robustesse et de sa capacité à compenser les coûts encore élevés de cette technologie par une diminution notable des frais d'exploitation. Il faut par

ailleurs noter que l'approvisionnement en combustible ne constitue pas pour ces marchés un élément critique comme c'est encore le cas aujourd'hui pour les applications grand public. En parallèle, le CEA travaille aux ruptures technologiques susceptibles de lever les derniers verrous (essentiellement coût et combustible) de la filière PEMFC et de permettre sa diffusion rapide aux industriels de l'automobile.

Pierre Serre-Combe

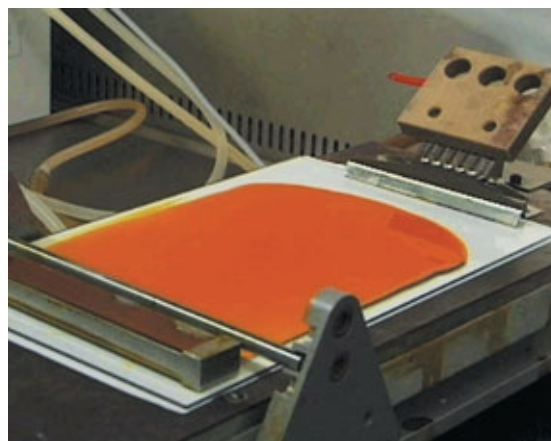
Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

Les avancées des membranes conductrices protoniques

Les membranes conductrices protoniques constituent le cœur des piles à combustible de type PEMFC : leur importance est évidente, puisque ce sont leurs propriétés de **conduction** qui vont conditionner la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène, **combustibles** de la pile, et donc ses performances. Les **chutes ohmiques** limitent le fonctionnement à hautes densités de courant et sont principalement associées aux membranes (rapport épaisseur sur **conductivité** protonique). De plus ces dernières doivent présenter de bonnes propriétés de résistance mécanique et chimique dans les conditions de fonctionnement, ne pas être perméables aux gaz et maintenir une teneur en eau élevée à hautes températures car cela conditionne les propriétés de conduction.

La nécessité de nouvelles membranes

Le matériau de référence actuel est le **polymère perfluoré** de type *Nafion*, commercialisé par la société américaine DuPont



CEA

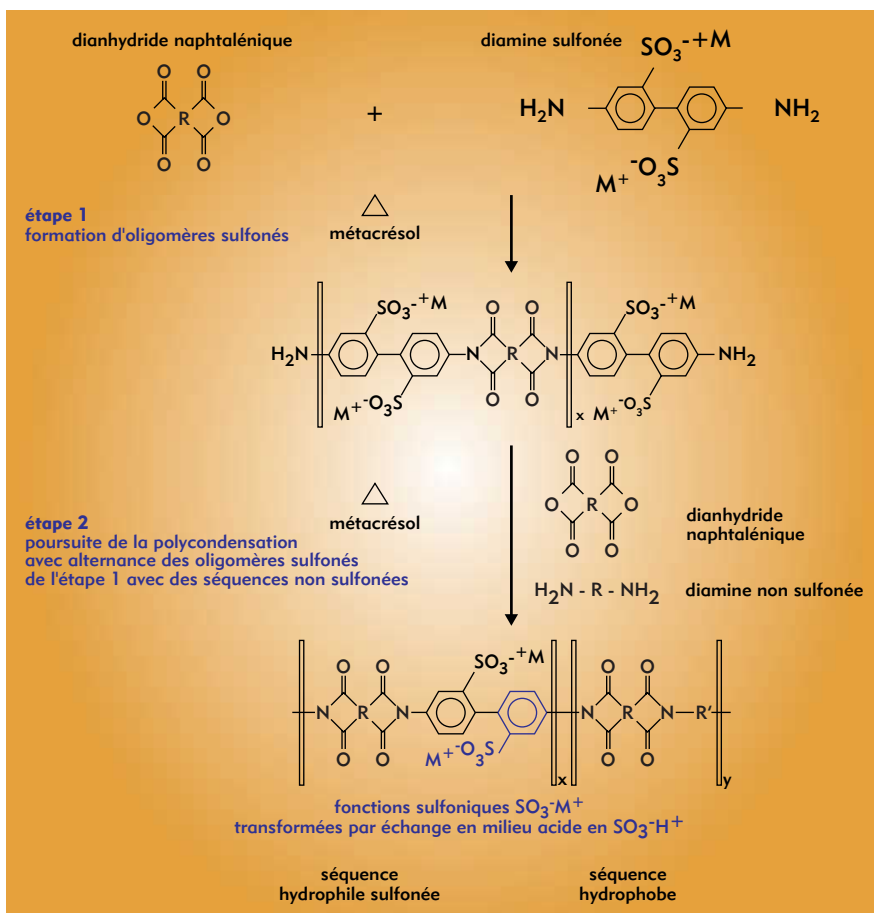
Réalisation de membrane pour pile à combustible PEMFC par coulée de solution de polymères.

de Nemours. Mais son coût excessif (environ 700 euro/m²) n'est pas acceptable pour cette technologie qui demande une dizaine de mètres carrés de membranes pour réaliser une pile avec des assemblages de type filtre-presses permettant l'obtention des 50 kW nécessaires à la traction d'un véhicule.

Le manque de sélectivité de ces membranes au **méthanol**, dans la perspective du développement des piles à **méthanol direct**, les dif-

ficultés de recyclage des polymères fluorés, surtout dans les perspectives de récupération du platine, **catalyseur** intimement lié à la membrane, constituent des raisons supplémentaires pour la réalisation de nouvelles membranes. L'élévation vers 150/200 °C de la gamme de fonctionnement en température afin de minimiser les problèmes d'empoisonnement par le monoxyde de carbone des catalyseurs renforce également cette nécessité.

Figure 1. Les deux étapes de synthèse : la première ligne représente le dianhydride et la diamine sulfonée permettant, en milieu métacrésol, l'obtention par polycondensation des séquences sulfonées représentées sur la seconde ligne. M^+ correspond à l'ion triéthylammonium utilisé lors de la synthèse et ultérieurement échangé par H^+ . Dans la seconde étape, la réaction de polycondensation se poursuit en rajoutant aux séquences sulfonées précédentes des dianhydrides et diamines non sulfonées. La capacité d'échange du polymère obtenu est définie par le rapport des diamines sulfonées et non sulfonées utilisées.



La voie des polyimides sulfonés

Les polymères aromatiques hétérocycliques thermostables constituent un matériau de choix du fait de leur stabilité thermique et des facilités de greffage des fonctions sulfoniques sur les cycles aromatiques. L'originalité de la démarche suivie par les chercheurs du CEA et du CNRS s'inscrit dans la nature chimique des polymères, dans l'utilisation de monomères déjà sulfonés et dans la possibilité, par une synthèse en deux étapes (figure 1), de maîtriser la distribution des monomères chargés le long des chaînes (copolymères statistiques ou constitués de blocs sulfonés de

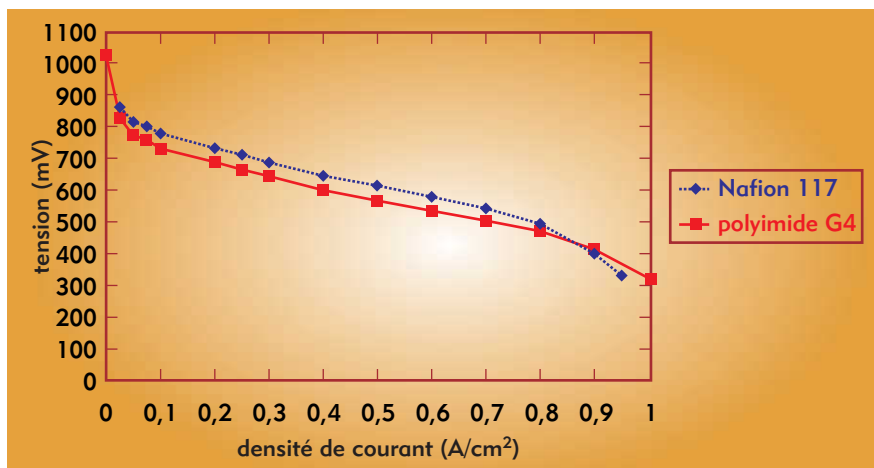
longueurs variables). Le procédé de réalisation des membranes par coulée de solutions de polymères permet de réaliser facilement des membranes composites et des ensembles électrodes-membrane.

Après une validation de ce type de polymères dans le cadre d'une collaboration CEA-CNRS, un programme plus ambitieux a été mis en place. Il s'intègre à une action soutenue par le ministère chargé de la recherche et de la technologie et associe les moyens et les compétences de la recherche publique et de l'industrie. Le Laboratoire matériaux organiques à propriétés spécifiques (LMOPS) du CNRS se charge de la synthèse, le CEA de la mise en œuvre des membranes, de la caractérisation physico-chimique, des tests de vieillissement *ex situ* et en pile. Enfin la société Sorapac s'occupe de la réalisation des ensembles membrane-électrodes volumiques et de leurs tests en pile.

Des propriétés modulables

Les dianhydrides naphthaléniques ont été retenus pour les propriétés de résistance chimique qu'ils confèrent aux polymères obtenus. Un mélange de diamines est utilisé dans les séquences non sulfonées afin d'optimiser les propriétés de mise en solution et de transport ionique ainsi que la stabilité des membranes ainsi réalisées.

Figure 2. Courbes de polarisation comparées entre une membrane Nafion 117 (♦) et une membrane polyimide (■). Les ensembles membrane-électrodes volumiques ont été réalisés par pression à froid des membranes entre deux électrodes volumiques. Les courbes obtenues correspondent aux conditions de test suivantes : $T = 70^\circ C$; T (humidificateurs) = $75^\circ C$; $P(H_2) = P(O_2) = 4$ bars.



Le procédé de préparation des membranes, homogènes ou renforcées par des tissus de fibre de verre, a été validé à une échelle industrielle (plusieurs m²). Les propriétés de conduction atteintes permettent d'obtenir des performances similaires à celles obtenues avec des membranes de type *Nafion* (figure 2). La stabilité chimique de ces membranes a permis des expériences en pile sur plus de 3 000 heures. L'intérêt de ces polymères à haute température de transition vitreuse (supérieure à 300 °C) a été démontré par l'obtention de microstructures originales résultant de la ségrégation entre les parties hydrophobes et ioniques, ces microstructures induisant des propriétés de gonflement **anisotrope** et des propriétés de conduction et de tenue au vieillissement modulables.

Optimiser les ensembles membrane-électrodes

La réalisation de membranes composites (mélanges de polymères, membranes renforcées ou multicouches, etc.) et des ensembles membrane-électrodes correspondants doit maintenant se réaliser dans le cadre



Réacteur utilisé au CNRS/LMOPS pour la synthèse des polyimides sulfonés entrant dans la composition de membranes conductrices protoniques à hautes performances.



trodes. Une optimisation qui nécessite également des recherches en vue de la compréhension des mécanismes de transport dans ces matériaux.

Michel Pinéri

Direction de la recherche technologique

Gérard Gebel

Direction des sciences de la matière

CEA/Grenoble

et **Franck Jousse**

Direction des applications militaires

CEA/Le Ripault

d'une action Réseau PACo soutenue par le ministère de la Recherche. L'objectif de cette action est, en conjuguant une approche chimique et physique (membranes multicouches, alliages, membranes asymétriques), d'optimiser les ensembles membrane-élec-

Cœur de pile : les progrès des ensembles membrane-électrodes

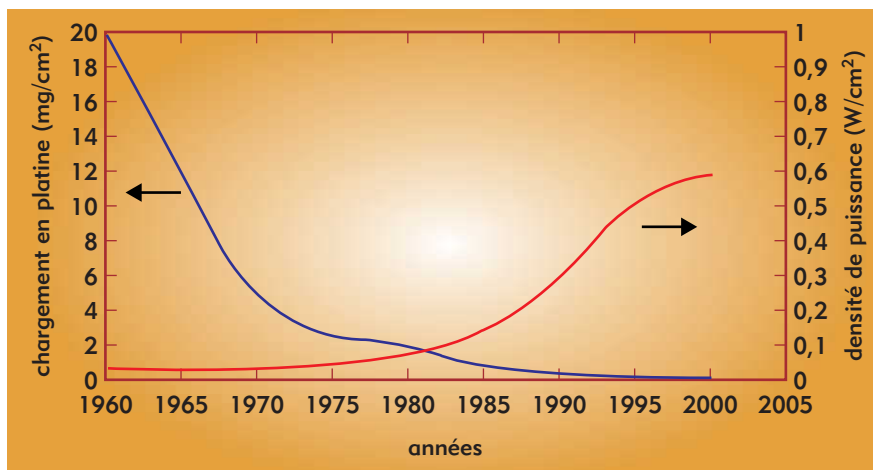
Le cœur de pile – l'ensemble membrane/électrodes – a de tout temps représenté une part non négligeable du coût des **piles à combustible** du type à membrane échangeuse de protons (PEMFC), tant au niveau de l'**électrolyte** (membranes **polymères** échangeuses d'ions) que du **catalyseur**. Il est en effet d'usage de considérer que le coût d'une pile se décompose en trois postes quasiment égaux : la membrane, les **électrodes** et les plaques bipolaires. Le catalyseur utilisé dans ce type de pile est du platine pur ou allié à un élément

de transition (Cr, Mn, Ni, Co, Fe). En effet, seul ce **métal noble** possède l'activité électrocatalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène, et peut, de plus, résister durablement à la corrosion (dissolution) dans cet environnement chimique très acide. Les recherches menées depuis le début des années soixante ont donc porté sur la réduction des quantités de platine aux électrodes et le maintien ou l'amélioration des performances. Les quantités de catalyseur sont exprimées en milligrammes

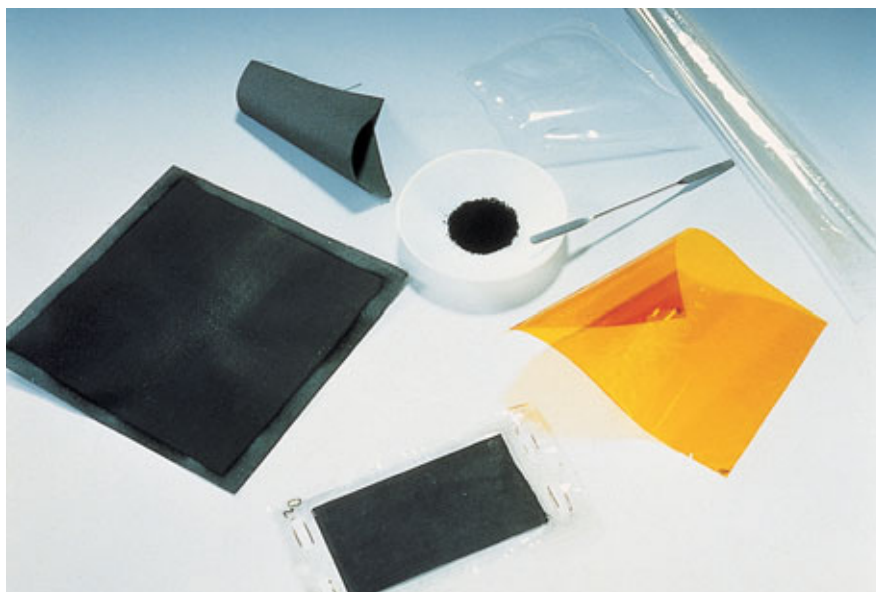
par cm² de surface d'électrode. Ainsi, deux ordres de grandeur ont pu être gagnés sur les chargements en métaux nobles au cours des trente dernières années, sans pour cela sacrifier les **densités de puissance** (figure). Le passage des électrodes de platine métallique à de très petites particules de platine (2 à 3 nanomètres) supportées sur des poudres de carbone a, pour une grande partie, contribué à cette réduction en développant la surface électro-active de catalyseur. Une autre contribution importante a été l'imprégnation par du conducteur protonique de la zone catalytique sur plusieurs dizaines de microns d'épaisseur, permettant ainsi aux espèces réactives d'atteindre les sites catalytiques sur un plus grand volume (surface géométrique × épaisseur de la couche active), d'où le nom d'électrode volumique. Cette opération a eu pour effet d'obtenir des surfaces de catalyseur développant cent fois la surface géométrique de l'électrode.



Figure. Évolution comparée des performances électrochimiques et du chargement en platine de l'ensemble membrane/électrodes au cours des dernières années.



Les composants du cœur d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons : membranes polyimide (jaunes), membranes Nafion® (translucides), catalyseur en poudre, électrode (en haut). Le grand carré est un ensemble membranes/électrodes.



Totem de Pierre/CEA

Augmenter la surface électro-active

Parmi les objectifs du CEA et de ses partenaires industriels, l'optimisation du cœur de pile reste prioritaire. En effet, si la diminution des quantités de platine n'est plus d'actualité, il n'en demeure pas moins qu'une meilleure utilisation du catalyseur augmentera de façon significative les performances électrochimiques (courant ou puissance à tension fixée). Pour atteindre cet objectif, des travaux visent à augmenter la surface électro-active, à faciliter l'accès des gaz réactifs (air et hydrogène) aux grains de catalyseur, en optimisant la structure et la composition des électrodes.

Parmi les recherches sur le cœur de pile, un enjeu grandissant concerne la résistance des catalyseurs à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone à l'anode, et par les corps gras provenant des particules d'huile de l'air environnant à la cathode. Ces polluants proviennent respectivement de l'utilisation

d'un combustible issu du **reformage** d'alcools ou d'**hydrocarbures**, et de l'alimentation de la pile en air non épuré. Les voies de recherches sont l'utilisation d'alliages de platine (Ru, Mo ou Sn à l'**anode**, métaux de transition en général à la **cathode**), l'injection d'additifs oxydants dans les gaz anodiques, ou l'augmentation de la température de fonctionnement.

Enfin un dernier domaine de recherche concerne l'utilisation directe de combustibles liquides tels que le **méthanol**. Ces piles pré-

sentent l'avantage de permettre un stockage liquide du combustible, mais l'inconvénient d'une réaction anodique très lente entraînant une forte diminution de la tension de pile et donc de la puissance. De nouveaux catalyseurs toujours à base d'alliages binaires ou ternaires de platine sont développés pour tenter de résoudre ce type de problèmes. ●

Renaut Mosdale et Sylvie Escribano
Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

Un groupe électrogène à optimiser autour de la pile à combustible

Adaptée au véhicule électrique, la **pile à combustible** sera le maillon central d'un système électrogène d'autant plus complexe qu'il intégrerait la production d'hydrogène à bord. Afin de chercher à optimiser le rendement de cet ensemble, les chercheurs du CEA ont pris d'emblée en compte l'ensemble des contraintes techniques et économiques qui influent sur sa définition.

L'avènement de la technologie de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (en anglais PEMFC) a provoqué ces dernières années un engouement important pour ce générateur électrochimique d'énergie, en particulier dans le domaine de la traction électrique. Annoncé comme le remplaçant performant des **batteries**, il fait l'objet de nombreux projets d'intégration dans des prototypes de véhicules électriques. Au-delà de leur aspect médiatique, ces projets éclaireront le chemin à parcourir en mettant en évidence les contraintes et les défis réels que devra relever la pile à combustible pour émer-

ger dans le monde industriel. C'est sans nul doute dans l'application à la voiture électrique pour le particulier que le défi est le plus difficile à relever. Les fonctions à réaliser sont nombreuses, les contraintes d'intégration et de coût drastiques, les technologies concurrentes (moteurs thermiques) sont performantes et améliorent constamment leurs produits.

Un exemple concret, celui du véhicule *Nebus* de Daimler-Benz, alimenté en hydrogène comprimé, illustre les performances d'ores et déjà obtenues à ce jour sur des prototypes de chaînes de traction de bus de puissance maximale à la roue de 205 kW (tableau).

Depuis 1992, le CEA travaille pour sa part sur cette application avec les constructeurs automobiles français au travers de programmes nationaux (VPE/PAC) ou européens (Hydro-Gen). Appelé à concevoir ou améliorer des piles à combustible pour la traction électrique du véhicule particulier, il a opté pour une démarche prenant en compte, dès le départ, l'ensemble des contraintes techniques et économiques qui influent sur la définition de la pile (en termes de fonctions et de composants élémentaires).

Dans la chaîne de traction du véhicule électrique, la pile à combustible se situe dans la

type de traction	émissions (CO, NOx...)	rendement à la roue	poids/ puissance	volume/ puissance	prix/kW
chaîne à pile à combustible	0	44 à 37 %	> 10 kg/kW	> 18 l/kW	> 38 000 €/kW
chaîne thermique	< 2 g/km	25 à 35 %	< 4 kg/kW	< 4 l/kW	< 150 €/kW

Tableau. Comparaison des principales performances d'une chaîne à pile à combustible et d'une chaîne thermique pour la propulsion d'un autobus de puissance maximale à la roue de 205 kW.

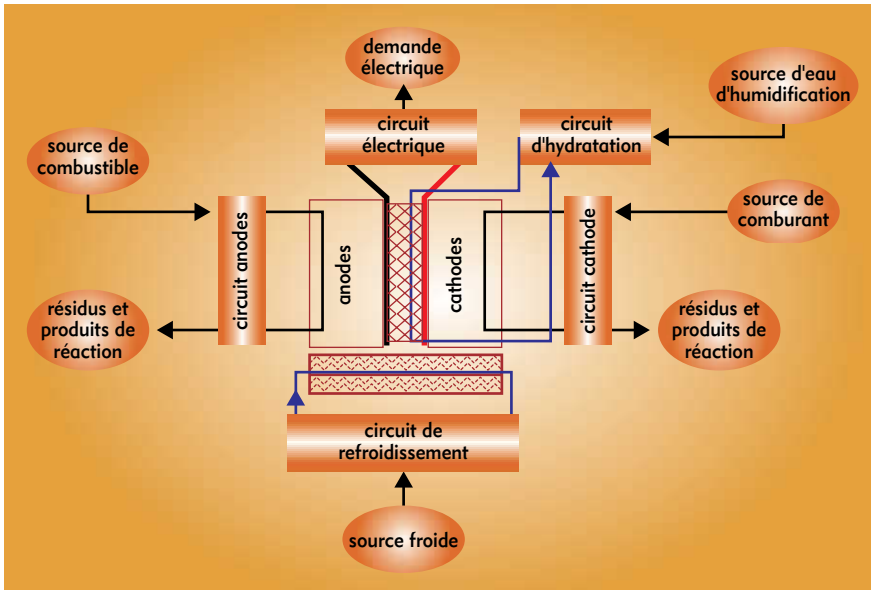


Figure 1. Schéma fonctionnel d'un groupe électrogène à pile à combustible.

● ● ● ● ●

partie appelée "source d'énergie électrique" ou plus prosaïquement "groupe électrogène" : elle en est le maillon central (figure 1). Ce groupe se situe entre le réservoir de combustible et la partie motorisation de la chaîne de traction, composée du groupe motopropulseur (moteurs électriques) et de la transmission.

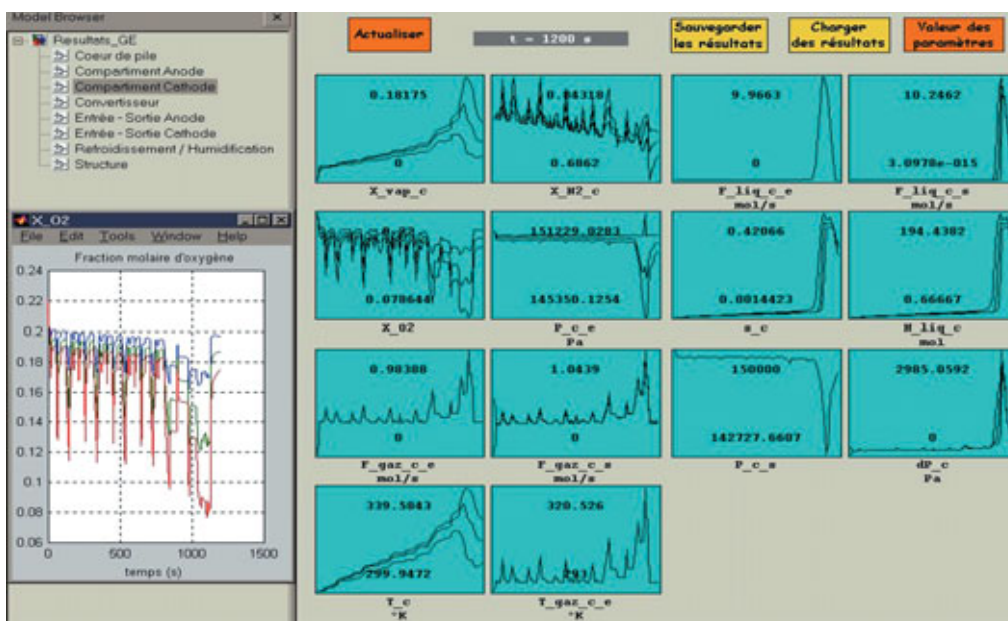
Compte tenu des interactions fortes entre chacun des sous-systèmes en termes de réponse énergétique, d'encombrement, de poids et de coûts, la recherche de la chaîne de traction idéale ne peut être obtenue par la simple juxtaposition de composants optimaux. Elle relève d'un nécessaire compromis qui peut difficilement être atteint par l'unique voie de la conception de prototypes.

Pour répondre à cette problématique et à son souci propre de recherche technologique sur la pile à combustible, la Direction de la recherche technologique du CEA s'est lancée dans la réalisation d'outils d'aide à la compréhension et à la décision pour la conception

de pile à combustible et de sources d'énergie à pile à combustible du type PEMFC ainsi que dans leur validation expérimentale.

Un ensemble complexe

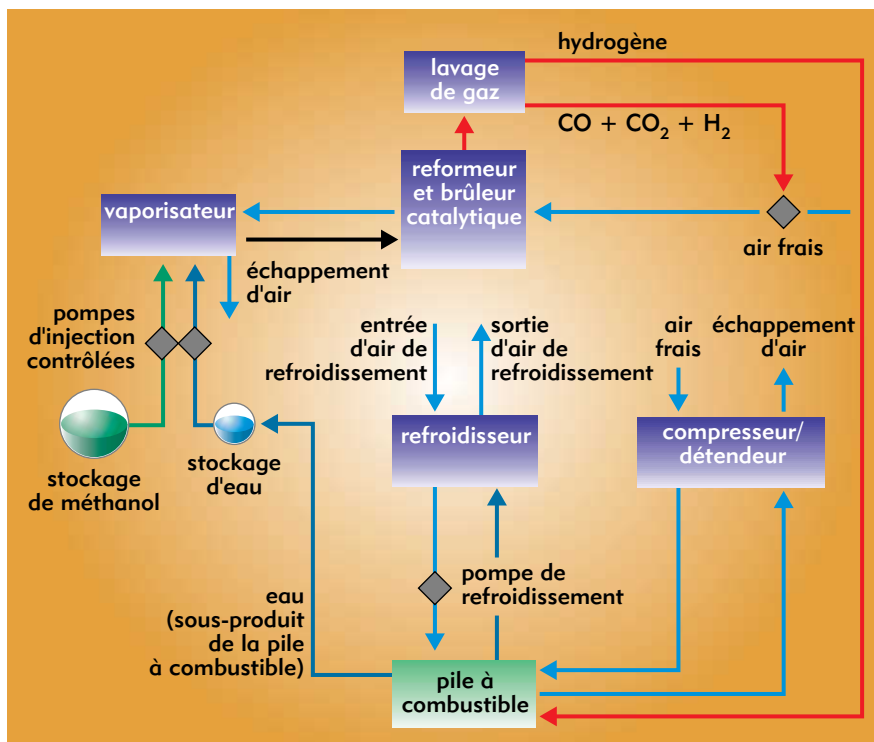
Une "source d'énergie" ou groupe électrogène à pile à combustible PAC est en effet un ensemble complexe dont la fonction de base est la conversion d'une énergie de combustion en énergie électrique, réalisée au sein d'un réacteur électrochimique. La pile est constituée par l'empilage de convertisseurs élémentaires ou "cœurs de pile" (voir les articles précédents) mis en série électriquement pour atteindre des tensions utilisables (quelques dizaines à quelques centaines de volts). Dans une pile à membrane échangeuse de protons, le **combustible** brûlé est l'hydrogène et le **comburant** l'oxygène, en général prélevé dans l'air ambiant, le produit de la réaction chimique étant l'eau. Tous ces éléments nécessitent des



Calculs de l'évolution des paramètres internes à une pile à combustible intégrée dans la source d'énergie d'un véhicule électrique fonctionnant suivant un cycle urbain.

CEA

Figure 2. Le système Daimler-Benz de pile à combustible alimentée au méthanol.



équipements particuliers dont l'intégration doit être optimisée. C'est également le cas de l'énergie délivrée par la combustion, transformée en énergie électrique et en chaleur.

La tension électrique aux bornes du convertisseur est fonction du courant soutiré pour l'alimentation du groupe motopropulseur. Pour fonctionner, ce convertisseur doit au minimum être connecté à cinq composants : une source d'hydrogène (qui peut être un **hydrocarbure**), une source d'oxygène (classiquement l'air ambiant), des évacuations des résidus ou des produits de réaction, une source froide thermique, pour permettre l'évacuation de la chaleur liée à la réaction et à l'effet Joule dans les électrolytes et les électrodes, et enfin une charge électrique (groupe motopropulseur avec ou sans stockage d'énergie de type batterie ou super-capacités) ou un réseau local. Dans le cas spécifique des PEMFC, la pile doit en outre être reliée à une source d'eau pour l'humidification de la membrane. Ces connexions se font par l'intermédiaire de circuits spécifiques soit, *a minima*, quatre circuits de fluides et un circuit électrique.

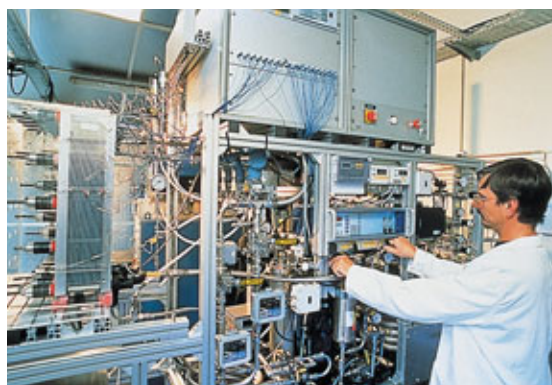
La complexité des circuits est liée à la qualité des sources de combustible et de comburant ainsi qu'à l'autonomie recherchée. Si le combustible "embarqué" est un hydrocarbure, un **réformeur** est nécessaire. Si l'air est prélevé dans l'atmosphère ambiante, il devra être dépoussiéré, déshuilé et comprimé à une pression compatible d'une part avec l'obtention d'une tension de pile suffisante, d'autre part avec la perte de charge hydraulique des circuits et du réacteur. Surtout, l'ensemble devra présenter un bilan hydrique positif. La recherche d'un rendement énergétique global satisfaisant nécessite la récupération de toutes les formes d'énergie sortant du réacteur, y compris l'énergie mécanique disponible dans les rejets gazeux. Le schéma organique de la source d'énergie électrochimique du véhicule prototype *Necar 3* de DaimlerChrysler illustre la complexité de l'ensemble du dispositif en termes de composants et de connectivité entre les différents circuits (figure 2).

La gestion d'un tel ensemble, assurée par le "contrôle commande", est dictée par la résolution des problèmes de stabilité thermique, hydraulique, hydrique et réactionnelle et le compromis entre la satisfaction de la demande de puissance électrique aval (en gamme et dynamique) et le rendement global de la conversion d'énergie, qui devra bien sûr s'apprécier en tenant compte de la perte imputable à l'effet de démultiplication, selon les principes de la thermodynamique.

Pierre Baurens

Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

Caractérisation expérimentale des réponses énergétiques et fonctionnelles d'une pile De Nora sur le banc de test Pacmod 10 kW au CEA/Grenoble.



Totem de Pierre/CEA

L'art de ne pas coincer la bulle

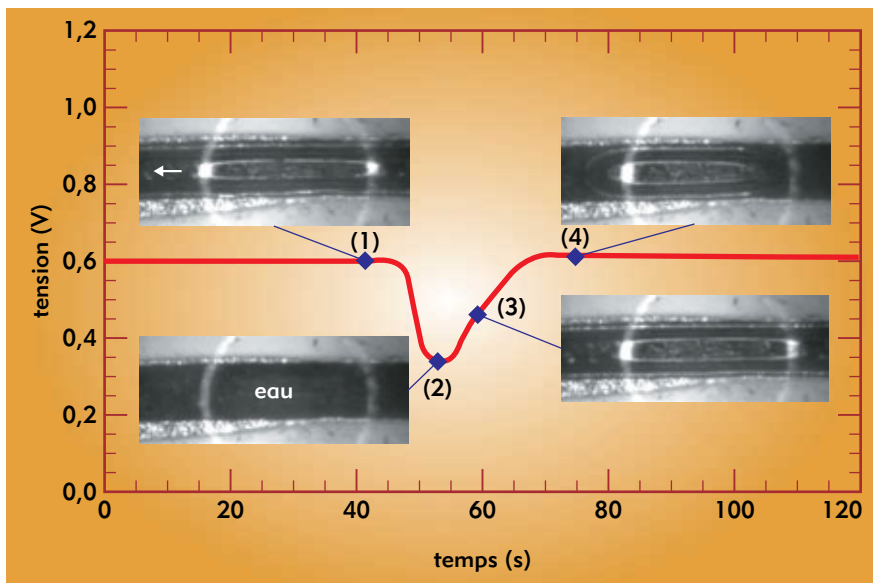


Figure. Évolution de la tension au cours du passage d'un bouchon d'eau dans un canal de PEMFC à section rectangulaire (hauteur 1 mm). En (1) écoulement doublement stratifié (état stable), en (2) canal plein d'eau, en (3) passage d'une bulle de gaz et en (4) retour à l'état stable.

● ● ● ● ●

Le fonctionnement des **piles à combustible** à membranes **polymères** est, entre autres, conditionné par la distribution des réactifs (hydrogène et oxygène), l'hydratation de la membrane **électrolyte** et l'évacuation simultanée des gaz résiduels et de l'eau liquide formée à la **cathode**. Ces **convertisseurs** électrochimiques fonctionnent à des niveaux de pression et de température réduits, favorisant l'apparition d'écoulements diphasiques eau-gaz à l'intérieur des structures de distribution des réactifs aux **électrodes**. Ces

distributeurs peuvent être constitués de canaux usinés dans les plaques bipolaires (voir *Vers de nouveaux concepts de plaques bipolaires*) ou d'une mousse métallique. Leur rôle est d'assurer une répartition homogène des gaz sur les électrodes, afin de garantir une utilisation optimale de leur surface active, contribuant ainsi à réduire le coût élevé des PEMFC.

Ces considérations motivent les travaux concernant la thermohydraulique des PEMFC menés par le CEA, qui a accumulé

avec le nucléaire une très forte compétence dans cette discipline. Ils s'appuient notamment sur un dispositif expérimental construit pour étudier les écoulements dans des monocellules de piles à combustible équipées de hublots de visualisation. Les expériences menées jusqu'à présent ont permis d'identifier les régimes d'écoulement qui se rencontrent à l'intérieur de canaux de distribution millimétriques et de mettre en évidence leurs effets sur la réponse électrique. Ainsi, les principaux modes d'écoulement diphasique habituellement rencontrés dans une conduite horizontale se retrouvent ici, mais avec quelques spécificités liées à la taille réduite des canaux, qui favorise les effets **capillaires**. La génération et le maintien d'un film liquide sur la face supérieure des conduits (écoulement doublement stratifié) constituent à ce titre un aspect original. Cependant, le résultat essentiel porte sur l'influence des phénomènes hydrauliques sur le comportement électrique des piles à combustible. Pour un courant fixé, un fonctionnement stable et au niveau de tension le plus élevé s'obtient en l'absence de films d'eau à la surface des électrodes, ceux-ci ralentissant les transferts gazeux vers les sites réactionnels. Au contraire, le passage de bouchons de liquide (écoulement intermittent), voire le noyage des canaux, provoque une baisse spectaculaire et plus ou moins durable des performances (figure).

Outre une meilleure compréhension des phénomènes physiques, les observations effectuées sur les distributeurs à canaux ouvrent la voie vers une optimisation géométrique de ces éléments. En parallèle, une démarche similaire permettra d'analyser les écoulements dans les distributeurs poreux et leurs répercussions sur la réponse électrique, avec un objectif d'amélioration de l'efficacité du système.

Roland Riva

Direction de l'énergie nucléaire

Pierre Baurens

Direction de la recherche technologique

CEA/Grenoble

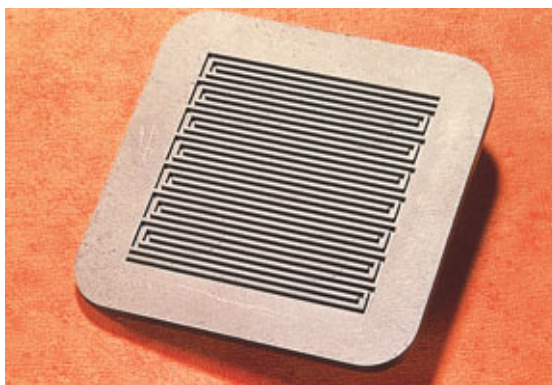
Vue générale du banc d'essai Gesteau, dispositif expérimental d'étude des écoulements dans les piles à combustible PEMFC au CEA/Grenoble.



CEA

Vers de nouveaux concepts de plaques bipolaires

Plaque bipolaire en composite organique obtenue par thermo-compression. La surface active de distribution des gaz est de 50 cm².



Totem de Pierre/CEA

Le développement d'une **pile à combustible** de technologie PEMFC destinée à des applications du type véhicule électrique nécessite la mise au point de nouveaux matériaux possédant des performances améliorées à des coûts toujours plus faibles, les rendant viables industriellement. C'est à ce titre que de nombreux développements sont en cours au CEA dans le domaine des plaques bipolaires qui ont pour fonction la collecte du courant, la distribution et la séparation des gaz à l'**anode** et à la **cathode**. Les matériaux de plaques bipolaires doivent donc posséder un niveau de **conductivité électrique** suffisant (supérieur à 10 siemens/cm), une imperméabilité au gaz supérieure à celle de la membrane échangeuse de protons et une bonne inertie chimique vis-à-vis des fluides présents dans le cœur de pile (eau, acide, oxygène...).

Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage. Ces plaques, disponibles commercialement mais à des prix très élevés, essentiellement dus à la phase d'usinage, ne permettent pas d'envisager une utilisation industrielle. C'est pourquoi, sur la base de ses compétences tant dans le domaine de la mise en œuvre des matériaux organiques que des matériaux métalliques, le CEA développe deux nouveaux concepts de plaques bipolaires : les composites organiques et les tôles métalliques.

Les composites organiques

Le principe des plaques bipolaires à base de composites organiques repose sur l'utilisation de charges (carbone, graphite...) dispersées dans un matériau **thermoplastique** ou **thermodurcissable**. Les charges vont conférer aux plaques bipolaires la conductivité électrique nécessaire à la collecte du courant et le liant polymère leur bonne tenue mécanique nécessaire à l'assemblage des différents éléments. L'intérêt majeur réside d'une part dans le faible coût des matières de base et d'autre part dans le fait que les canaux de distribution peuvent être obtenus directement par moulage du **polymère** chargé sur une empreinte sans phase ultérieure d'usinage.

De nombreux paramètres tels que la nature et la géométrie des charges, le type de liant polymérique, la fraction volumique de charge et les conditions de **formulation** et de mise en œuvre permettent de moduler les propriétés du matériau et de répondre aux principales spécifications. Des tests électrochimiques de plaques bipolaires en composite organique en configuration pile à combustible ont permis de mettre en évidence un comportement comparable à celui de collecteurs en graphite sur plusieurs centaines d'heures.

Ce concept de plaques bipolaires a fait l'objet de deux demandes de dépôt de brevet. Les développements en cours visent à optimiser les compositions ainsi que les

conditions de mise en œuvre afin de pouvoir envisager leur utilisation avec des partenaires industriels impliqués dans la réalisation de piles à combustible de type à membrane échangeuse de protons (PEM).

Les tôles métalliques

Les métaux et alliages, et particulièrement les aciers inoxydables, présentent un ensemble de propriétés (tenue mécanique, étanchéité, conductivité électrique, aptitude à la mise en forme et l'assemblage par des procédés de production de masse) qui en font des candidats de choix pour la conception et la réalisation de plaques bipolaires compactes, légères et bon marché. Leur densité supérieure à celle du graphite impose de les utiliser sous forme de feuilles minces, facilement mises en forme par emboutissage. Dans ces conditions, l'évacuation des calories et le contrôle de la température du module en fonctionnement peuvent être assurés avec précision par circulation d'un fluide de refroidissement interne. Une première série de plaques prototypes en acier inoxydable 316L, constituées par soudure laser ou brasure de plaques embouties sur un cadre prédécoupé, a été réalisée. Elle présente une réduction substantielle de l'épaisseur, une diminution de la masse par unité de surface active de 27 % et une baisse du coût prospectif d'un facteur 3 pour une fabrication en série limitée (50 unités). L'étude a permis d'apprécier les contraintes spécifiques de cette approche. La limite d'allongement à rupture de l'alliage conditionne fortement la géométrie des canaux de distribution de gaz, ce qui nécessitera probablement une optimisation des paramètres hydrauliques et électriques de fonctionnement de la pile. Est également étudiée la tenue des plaques métalliques à la corrosion *in situ*. En effet, une corrosion excessive des plaques et la formation de cations métalliques peuvent altérer de différentes façons le fonctionnement et les performances d'une pile par réduction de la **conductivité ionique** de la membrane, voire perte d'étanchéité ou obstruction des canaux. L'objectif de cette étude est d'identifier des alliages permettant un fonctionnement sans dégradation excessive des performances, pour des durées cumulées de fonctionnement de 3 000 à 5 000 heures pour l'application automobile, voire 30 000 à 50 000 heures pour la production stationnaire d'électricité.

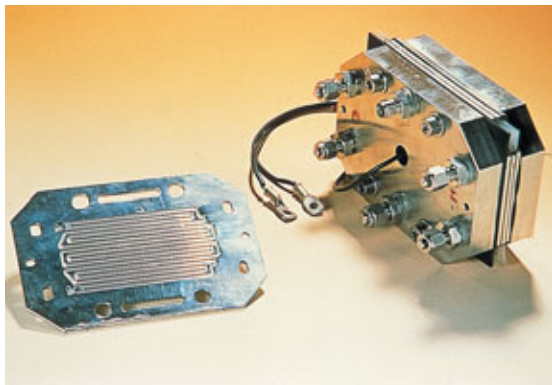
Franck Jousse

Direction des applications militaires
CEA/Le Ripault

et **Jean Granier**

Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

Plaque bipolaire en tôle métallique. Sa surface active de distribution des gaz atteint 66 cm².



Totem de Pierre/CEA