

Rodage accéléré de pile à combustible de type PEM

Fabian Van Der Linden^{a,b}, Elodie Pahon^a, Simon Morando^b, David Bouquain^a

^aFEMTO-ST Institute, FCLAB, Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, CNRS, Belfort, France

^bSymbio, Bavans, France

RESUME - Ce document présente une synthèse bibliographique portant sur le rodage accéléré de pile à combustible (PEMFC). L'objectif de cet article est d'étudier les phénomènes physiques liés au rodage ainsi que les différentes méthodes de rodage accéléré. Il est destiné à servir de base pour permettre le développement de futurs protocoles de rodage. Les principaux mécanismes liés au rodage sont l'hydratation du Nafion™, l'évolution de la porosité des couches catalytiques et le nettoyage du catalyseur. Dans cette étude, le(s) rôle(s) de chaque méthode dans le rodage sont spécifiés. Le décapage au monoxyde de carbone permet, par exemple, de nettoyer le platine, tandis que le pompage d'hydrogène augmente la porosité des CC¹. Créer un nouveau procédé de rodage optimisé consisterait alors probablement en un mix de différentes méthodes. Les méthodes issues de la littérature restent critiquables car appliquées, une seule fois, sur un type d'AME².

Mots clés : PEMFC, rodage, activation accélérée, conditionnement, optimisation des procédures

1. INTRODUCTION

Les piles à combustible à membranes échangeuses de protons (PEMFC) nécessitent une procédure d'activation / de rodage lors de leur première utilisation après assemblage. Les conditions les plus importantes pour réussir le rodage d'une pile sont d'assurer une hydratation optimale de la membrane et d'activer le catalyseur. Cependant, ce processus peut durer plusieurs heures [1-2] et consomme une quantité non négligeable d'hydrogène. Le rodage a ainsi un coût élevé, en plus d'être chronophage, qui le rend incompatible avec une industrialisation à grande échelle.

La problématique du rodage a émergé récemment avec la volonté des industriels à investir dans l'hydrogène. La limitation du coût du rodage de PEMFC nécessite une optimisation du protocole, notamment vis-à-vis de sa durée, sans détériorer sa durabilité.

Le rodage est donc un sujet d'étude récent et peu compris. De plus, le peu de connaissances existantes sur ce sujet ne sont pas facilement accessibles car disséminées dans un grand nombre d'articles. Développer une méthode de rodage « accéléré » est alors une tâche complexe. C'est sur ces verrous scientifiques et technologiques que l'étude se positionne, afin de synthétiser toutes les connaissances existantes du rodage et les outils/méthodes associés.

Cet article est divisé en deux chapitres ayant, chacun, des objectifs spécifiques. Le premier chapitre vise à obtenir une

définition physique plus précise de ce qu'est le rodage de pile à combustible (PAC). Dans ce cadre, l'impact que celui-ci a sur la morphologie de la cellule sera étudié. Le second chapitre consiste à présenter les différentes méthodes de rodage accéléré issues de la littérature. Leurs impacts spécifiques sur la morphologie de la cellule seront précisés.

2. DEFINITION PHYSIQUE DU RODAGE

Comme évoqué précédemment, le rodage de PAC est justifié dans la littérature par le besoin d'humidifier la membrane et « d'activer » le catalyseur. Bien que certains articles aient déjà clarifié certains aspects du rodage par une étude plus détaillée [3-4], on constate généralement l'absence de connaissances physiques précises du rodage.

Ainsi, ce chapitre regroupe et synthétise toutes les connaissances et théories concernant la physique du rodage de PEMFC existantes à ce jour. Cet ensemble permet d'obtenir une définition détaillée et universelle de tous les mécanismes de rodage. Ces mécanismes, qui correspondent à des changements morphologiques au sein de l'AME, sont tous présentés. Cette définition servira de base pour évaluer la/les fonction(s) spécifique(s) des méthodes de rodage existantes dans le chapitre suivant. En règle générale, cette définition pourra être utilisée pour le développement de futurs protocoles.

Les principaux mécanismes liés au rodage sont l'hydratation du Nafion™, l'évolution de la porosité de la CC et le nettoyage du catalyseur. Un quatrième phénomène est l'agglomération de particules de platine. Celui-ci n'est pas souhaité car il réduit la surface active de la PAC, mais il est inévitable. Il convient donc de le considérer comme faisant partie du rodage.

2.1. Hydratation du Nafion™

La membrane est entièrement composée de Nafion™, afin de transporter les protons de l'anode à la cathode. On en trouve également dans les CC, pour transporter les ions vers et depuis les sites actifs. Ce Nafion™ doit être hydraté durant le rodage. Ceci joue un rôle important vis-à-vis de l'augmentation des performances de la cellule, principalement par la réduction de la résistance ohmique de membrane.

Les changements subis par la membrane lors de son rodage sont liés à son évolution micro-structurale. Le rayon et le nombre des gouttelettes d'eau dans l'électrolyte évoluent, ce qui augmente la conductivité protonique [5]. La dynamique d'absorption d'eau des membranes est principalement induite par un gradient de potentiel chimique (λ). Il implique

¹ CC : Couche catalytique

² AME : Assemblage Membrane Electrode

également l'électro-osmose et les flux entraînés par gradient de pression [6]. La dynamique d'absorption dépend également de l'état de l'eau (gazeux ou liquide), expliqué par le paradoxe de Schroeder, et des contraintes mécaniques dues au gonflement de la membrane [7].

Dans la CC, l'hydratation du NafionTM améliore aussi les performances de la cellule. Le gonflement du NafionTM lors de l'hydratation augmente le nombre de sites actifs (ce terme est expliqué plus en détail dans la sous-section suivante). La dynamique d'hydratation du NafionTM dans la CC est beaucoup plus rapide que celle de l'hydratation de la membrane. En effet, la quantité totale de NafionTM dans la membrane est bien supérieure à la quantité de NafionTM trouvée dans la CC.

2.2. Porosité des électrodes

La couche catalytique est une structure poreuse formée de plusieurs composants. Ces composants sont le NafionTM (pour transporter les protons), le carbone (pour transporter les électrons) et le platine (pour catalyser les réactions électrochimiques). Les pores dans la CC garantissent le transport libre des réactifs. Les régions où tous les différents éléments se connectent sont appelées sites actifs ou points de triple contact.

La figure 1 est une représentation 2D d'un site actif dans la CC. En réalité, une CC est une structure 3D contenant plusieurs sites actifs.

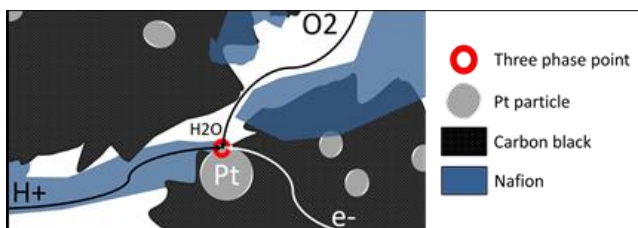


Figure 1. Représentation 2D d'un point triple dans la CC.

La méthode de production de CC la plus courante consiste à dissoudre directement le NafionTM avec de l'alcool isopropylique (IPA). Il est ensuite mélangé avec le carbone (contenant les particules de catalyseur en surface). Ceci permet d'obtenir une distribution homogène de l'ionomère. Cette méthode de production ne garantit pas l'accès aux réactifs, aux électrons et aux protons dans toutes les régions de la CC. Les régions où il n'y a pas d'accès pour tous les éléments sont appelées « zones mortes ».

Pendant le rodage, la porosité et la tortuosité de la CC évoluent. Le volume et le nombre total de pores augmentent ainsi que le nombre de torsions et de courbures dans ces canaux. Cela facilite le transport des réactifs et réduit ainsi la résistance au transfert de masse. De plus, l'ouverture de pores menant à des « zones mortes » augmente le nombre de sites actifs [3].

2.3. Nettoyage du catalyseur

Après l'assemblage d'une PAC, de nombreuses espèces moléculaires se trouvent à la surface du catalyseur. L'ensemble de ces espèces est nommé « couche de poisons », ou couche « d'impuretés » et limite la surface active [8]. Mis à part ces impuretés, une couche d'oxydes se trouve aussi sur la surface.

Les espèces présentes sur la CC varient en fonction des conditions de production et stockage de la PAC. Il y a par exemple des espèces carbonées issues de l'alcool, si celui-ci a été utilisé dans l'encre catalytique. Il y a aussi des oxydes de soufre (SO_x), oxydes d'azote (NO_x), oxydes de carbone (CO_x), propane, benzène et autres poisons présents à faible

concentration dans l'air (quelques ppm). Des additifs ajoutés à la membrane pour prolonger sa durée de vie peuvent aussi avoir migrés vers la CC et ainsi se trouver sur le catalyseur. Finalement une couche d'oxydes peut se trouver sur le catalyseur (provenant de l'oxygène dans l'air). Ces espèces à évacuer varient et doivent toutes être désorbées du platine et évacuées lors du rodage.

La caractérisation électrochimique CV³ est typiquement utilisée pour mesurer la surface active de cellule. La figure 2 est un exemple de courbes CV prises avant et après rodage d'une cellule. Dans cet exemple, la désorption progressive d'une impureté de la surface de catalyseur est observable dans la plage de 0,8 V à 1,2 V.

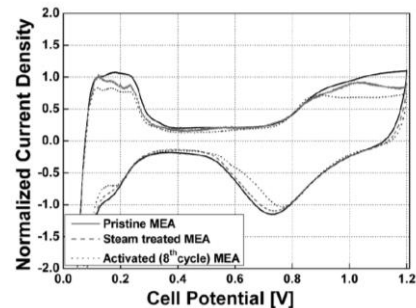


Figure 2. Tracé de courbes CV avant et après rodage [4].

2.4. Agglomération de particules du catalyseur

La quantité de « surface active » disponible dans la CC a un impact majeur sur les performances de la cellule. Ainsi, les particules de platine (Pt) sont usinées sous formes de sphères nanométriques, afin de maximiser le rapport surface / volume. Le dépôt de ces particules sur la surface de carbone n'est pas parfaitement homogène, ce qui se traduit par des irrégularités d'énergie de surface. Ainsi, une réorganisation naturelle du platine se produit, afin de réduire ces irrégularités. Cette réorganisation a lieu durant le rodage et se poursuit pendant les premières centaines d'heures de fonctionnement du véhicule.

Ce phénomène inévitable et irréversible a pour conséquence l'augmentation de taille moyenne de particules de Pt. En effet, lors de la réorganisation du Pt, les particules s'agglomèrent et coalescent [4]. La figure 3 représente l'évolution structurale de deux particules de Pt durant la coalescence.

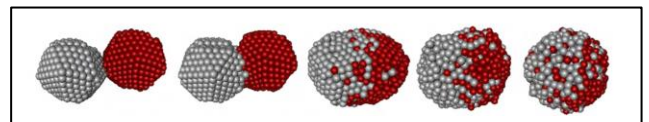


Figure 3 Coalescence de deux particules de Platine [9].

Même si la coalescence réduit la surface active, lors du rodage, une augmentation globale de l'ECSA⁴ est observée. Cela peut s'expliquer par les effets combinés du gonflement du NafionTM, de l'augmentation de la porosité de la CC et du « nettoyage » du catalyseur.

2.5. Schéma de rodage

Le schéma de la figure 4 représente tous les changements morphologiques subis par l'AME lors du rodage. Il y a l'hydratation et le gonflement du NafionTM, l'augmentation des porosités des CC, ainsi que le nettoyage des particules Pt et la coalescence. Les effets combinés sont l'augmentation de la surface active, la réduction de la résistance ohmique et de transfert de masse.

³ CV : Voltammétrie cyclique

⁴ ECSA : Surface active

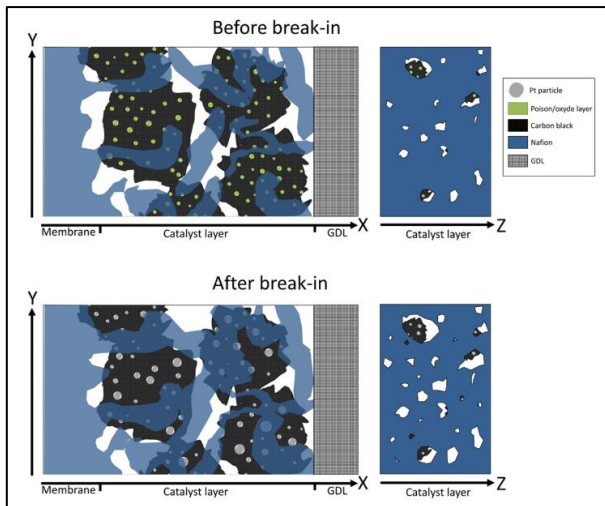


Figure 4. Modifications morphologiques de l'AME durant le rodage

En se basant sur ces connaissances concernant la physique du rodage, les différents processus de rodage accéléré peuvent être examinés. Ceci est l'objet du prochain chapitre.

3. ETAT DE L'ART DES METHODES DE RODAGE ACCELERE

Classiquement, le rodage se déroule sur un banc d'activation, où la PAC est connectée à une charge et alimentée en réactifs. Le procédé de rodage consiste à adapter la charge et le débit de réactifs de façon à maintenir un profil de tension ou de courant prédéterminé.

Durant le rodage, les performances de la PAC augmentent graduellement jusqu'à se stabiliser et atteindre un critère d'arrêt. Lorsqu'il est atteint, la PAC est considérée comme étant rodée. Plusieurs critères d'arrêt existent dans la littérature. Ceux-ci se basent généralement sur la différence entre la tension (à iso-courant) à un instant t et celle à l'instant $t+1$ qui ne doit pas être supérieure à un certain seuil. L'USFCC⁵ définit ce critère d'arrêt par une déviation de tension inférieure à 5 mV entre deux mesures à 800 mA/cm² [1]. Dans ce cas les mesures doivent être espacées de 10 minutes (de rodage) plus la durée nécessaire pour tracer une courbe de polarisation.

La grande majorité des protocoles de rodage existants sont basés sur trois types de profils de courant/tension. Ils sont soit à courant constant, soit à tension constante ou encore sur un cyclage de potentiel à faible fréquence [2]. Ces protocoles sont surnommés protocoles de rodage « classiques », et peuvent durer de plusieurs heures à une journée entière.

Il existe des méthodes, techniques et approches innovantes permettant d'accélérer la dynamique de rodage de la PAC (afin de réduire la durée totale et le coût). Dans la littérature, elles sont définies comme étant des méthodes de rodage « accéléré » [10]. Certaines sont de simples modifications des conditions opératoires à appliquer sur des protocoles de rodage classique. D'autres sont des nouvelles étapes qui pourraient être ajoutées au protocole de rodage pour réduire sa durée totale. Il existe enfin des méthodes entièrement nouvelles permettant de roder la PAC dans sa totalité.

Toutes ces différentes approches font l'objet de ce chapitre et sont toutes étudiées séparément. Les méthodes seront évaluées par leur dynamique, complexité et polyvalence (le nombre de changements morphologiques auxquels elles sont liées).

Il est possible de séparer les méthodes de rodage accéléré en deux catégories : les méthodes « hors ligne » ou « en ligne ».

3.1. Méthodes « hors ligne »

Des méthodes « hors ligne » sont aussi appelées « pré-traitement » de cellule. Il s'agit de méthodes particulières car elles consistent à partiellement roder une PAC avant son assemblage final. On y trouve principalement deux méthodes.

3.1.1. Traitement de membrane/electrode à l'eau

Ce traitement, surnommé « *steaming/boiling* » en anglais, permet de partiellement roder la CC juste après son dépôt sur la GDL ou sur la membrane. Il consiste à placer le composant revêtu de la CC dans un environnement contenant de la vapeur sursaturée, ou de le laisser flotter dans de l'eau en ébullition (face CC vers le bas).

L'eau à haute température agit sur la porosité de la CC, facilitant le transport de réactifs et ouvrant des « zones mortes ». Même si cette eau permet aussi d'hydrater le NafionTM de la CC, il ne s'agit pas d'un des objectifs principaux de cette méthode. En effet, cette méthode est suivie par l'assemblage de l'AME (appelé collage à chaud), ce qui déshydrate à nouveau la CC. Le NafionTM semble cependant conserver une caractéristique d'hydratation supérieure. Ainsi, si ce traitement est utilisé, l'hydratation du NafionTM après assemblage final de PAC sera plus rapide et dans plus de régions de la CC.

Dans l'expérience de Kaufman *et al.*, des électrodes revêtues de la CC sont traitées à la vapeur [11]. Après seulement 10 minutes, le process était terminé et a permis d'augmenter la densité de courant de cellule de 57% (à 0.6 V) par rapport aux électrodes non traitées. De plus, leurs tests sont réalisés à l'aide d'un simple autocuiseur domestique, mettant en évidence la simplicité de cette méthode. Cette méthode peut probablement être encore améliorée pour obtenir de meilleures performances. Un brevet plus récent suggère par exemple qu'elle devrait être appliquée à une pression super-atmosphérique (> 2 bar) [12].

En résumé, cette méthode est performante, rapide, peu coûteuse et simple à mettre en œuvre. Sa polyvalence est intéressante, car elle augmente la porosité et agit sur les propriétés d'hydratation du NafionTM dans la CC.

3.1.2. Traitement électrochimique de AME à l'H₂SO₄

Le traitement à l'H₂SO₄ peut être effectué juste après l'assemblage de l'AME. Il consiste à tout d'abord immerger l'AME dans une solution d'acide sulfurique diluée. Ensuite, l'AME est connecté à une petite charge afin d'effectuer un cycle potentiostatique, suivi par un cycle galvanostatique. Le potentiel est maintenu entre les limites de formation d'oxyde de platine (PtO) et de dégagement d'hydrogène (RDH⁶). L'ensemble du processus est effectué deux fois : pour l'anode et la cathode. Pour cela, les polarités des deux côtés de l'AME sont commutées.

Selon Palanichamy *et al.*, cette méthode augmente non seulement la porosité de la CC, mais nettoie également la surface de platine [13]. D'autres études suggèrent que lorsqu'une membrane est traitée avec des acides forts (tels que l'H₂SO₄), elle modifie ses forces élastiques et sa pression de gonflement. Ces changements de propriétés physiques améliorent l'absorption d'eau de la membrane [14]. Ainsi, cette méthode est polyvalente et rapide, mais plus complexe que la méthode précédente (dû au besoin d'une charge capable de contrôler le courant et la tension).

⁵ USFCC : U.S. Fuel Cell Council

⁶ RDH : Réaction de dégagement d'hydrogène

3.2. Méthodes « en ligne »

Comme pour le rodage classique, les méthodes de rodage « en ligne » sont appliquées sur un banc de rodage, après assemblage de la PAC. Elles sont plus ou moins polyvalentes et peu conventionnelles. Les méthodes sont étudiées unes à unes, de la moins à la plus éloignée des méthodes classiques.

3.2.1. Haute température/pression

La durée de rodage d'un protocole classique peut être réduite en ajustant les conditions de température et de pression au sein du stack. Pour cela, la température de stack est contrôlée, ainsi que la température et la pression des réactifs en entrée. Kaufman *et al.* [15] ont rodé plusieurs cellules identiques pour différents niveaux de température et de pression (pour le stack allant jusqu'à 75°C et pour les réactifs allant jusqu'à 95°C et 2bar).

Les résultats indiquent que plus la température et la pression sont élevées, plus la durée totale de rodage est réduite. De plus, les performances des cellules sont supérieures si elles sont rodées à température et pression élevées. Les pressions et températures pouvant être appliquées sont limitées par la température de transition vitreuse du Nafion™ et la résistance mécanique de la membrane.

Dans un second article, ces conditions ont été appliquées pour roder différents types d'AME [16]. Dans chaque cas, la température et la pression élevées permettent de réduire la durée de rodage pour de meilleures performances.

L'application de niveaux élevés de température et de pression pendant le rodage est bénéfique à plusieurs niveaux. Elle augmente l'agitation moléculaire et donc la force appliquée par les molécules de réactifs, augmentant la taille et le nombre de pores accessibles dans la CC. La haute température favorise l'ensemble des réactions redox, dont la désorption d'impuretés et d'oxydes sur le catalyseur. De plus, la quantité d'eau vaporisée pouvant être amenée par les réactifs est plus importante à température élevée.

Ainsi, il est favorable de roder un stack à haute température et haute pression. Leurs valeurs limites doivent être choisies afin d'éviter des dégradations (notamment du Nafion™).

3.2.2. Cyclage de tension à haute fréquence

Comme énoncé précédemment, certains protocoles de rodage classiques consistent à cycliser la tension à faible fréquence (une dizaine de minutes par cycle). Yuan *et al.* proposent de modifier ce protocole en augmentant fortement la fréquence de cyclage (20 secondes par cycle) [3]. Dans leur expérience, le cyclage haute fréquence est appliqué pendant plusieurs heures sur une PAC. Après seulement 2 heures, le stack est entièrement rodé. La fréquence élevée permet notamment d'accélérer la création de lieux de passage pour les protons, et ainsi d'augmenter la surface active. Les variations de niveaux de tension peuvent aussi être bénéfiques pour la désorption puis l'évacuation des impuretés du catalyseur.

Cette méthode présente néanmoins un défaut important. Le cyclage de tension à haute fréquence est connu pour accentuer le vieillissement de la cellule. En effet, les variations à fréquence élevée génèrent des déséquilibres thermiques, fluidiques et électriques, causant des dégradations.

Dans l'expérience de Yuan *et al.*, le rodage de 2 heures est directement suivi par des dégradations de performances. Elles sont visibles par une augmentation de la résistance de transfert de charge. Il est possible que des dégradations aient déjà lieu pendant les 2 premières heures de rodage, mais qu'elles soient masquées par l'augmentation simultanée des performances.

C'est pourquoi la durabilité future du stack doit être prise en compte dans la définition d'un protocole de rodage optimisé.

En résumé, le cyclage de tension à haute fréquence est efficace et simple à mettre en œuvre. Il agit notamment sur la porosité de la CC et éventuellement sur le nettoyage du platine. Néanmoins, la cellule peut être dégradée pendant le rodage.

3.2.3. Cyclage par paliers de courant

Cette méthode se différencie d'un protocole de rodage classique par son profil de courant particulier. Elle est nommée « *current stepping* » en anglais, et se base sur le profil utilisé pour le tracé de courbes de polarisation.

Dans l'article de Yang *et al.* [17], afin de roder entièrement le stack, plusieurs cycles de paliers de courant sont appliqués à la suite. Pour éviter des dégradations de stack, une limite minimale de tension (0,2 V) est imposée. Le palier de courant maximal (correspondant à une tension de 0,2 V) augmente au fur et à mesure du cyclage car les performances du stack augmentent.

Cycler le courant par paliers en milieu moyennement humide permet de légèrement hydrater le Nafion™, mais surtout d'ouvrir un maximum de sites actifs. Ceci est en partie dû à l'évolution de porosité de la CC, notamment à haut courant. Le fait d'atteindre plusieurs paliers de courant se traduit par une plage importante de tension. A basse tension, il est possible de réduire les oxydes et à haute tension d'oxyder des impuretés. L'apport en gaz humides permet d'évacuer ces espèces. Effectuer cette méthode à un niveau d'humidité de gaz plus élevé favorise l'humidification du Nafion™ au détriment des autres changements morphologiques. En effet, la présence d'eau bloque l'arrivée de réactifs ce qui limite le courant maximal.

3.2.4. Activation en court-circuit / pulsée

Plusieurs variantes de cette méthode d'activation existent. Elles sont basées sur l'alternance entre des conditions de puissance élevée (par exemple court-circuit) et faibles (par exemple à charge nulle). La phase de forte puissance sert à activer le stack, et la phase à faible puissance est nécessaire afin que le stack puisse « récupérer ». Cette méthode est apparue pour la première fois dans un brevet de Hyundai motor company [18]. Dans ce brevet, la PAC est alimentée en réactifs et reliée à un circuit de refroidissement, puis un câble est branché entre l'anode et la cathode afin de générer un court-circuit.

Le courant est contrôlé directement par la régulation des apports en réactifs. Selon les auteurs, le stack subit des dégradations en court-circuit seulement si la tension de cellule est négative pendant plus de 30 secondes consécutives. Lorsque la tension s'inverse pendant plus de 30 secondes, les débits de gaz sont réduits afin de passer à un mode faible puissance. A partir de ce raisonnement, un protocole complet d'une durée de 30 minutes est proposé (avec un débit faible pendant 1 minute puis un débit élevé pendant 3 minutes, pour 7 répétitions).

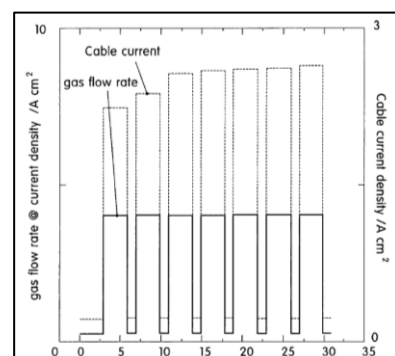


Figure 5. Protocole de rodage par court-circuit [18].

Les passages à haut débit permettent de générer les réactions dans la CC le plus rapidement possible (car en court-circuit la pile est à pleine capacité). En règle générale, le court-circuit est évité dû à la dissipation de chaleur élevée au sein du stack causant des dégradations. Cependant, dans le cas présent, les passages récurrents à faible débit de gaz permettent d'éviter ces dégradations en baissant la quantité de chaleur dissipée. Il convient de rester critique concernant le contrôle de puissance utilisé dans cette méthode (régulation par les débits de réactifs). En effet, il peut engendrer plusieurs dégradations liées à la corrosion du carbone et l'appauvrissement en réactifs.

Galitskaya *et al.* ont proposé une variante de cette méthode, surnommée « activation pulsée » [19]. Dans cette version moins « extrême », une charge alterne la tension de PAC entre 0,1V (quasi-court-circuit) et la tension à vide. Dans leurs recherches, ils ont déterminé les durées optimales de ces deux paliers (haute puissance durant 40 secondes suivi par 20 secondes à vide). Lorsqu'un palier haute puissance dépasse les 40 secondes, l'AME commence à se dégrader et les performances obtenues sont moins bonnes.

En résumé, l'activation en court-circuit/pulsée permet de grandement réduire la durée de rodage. Lorsqu'une PAC est mise en court-circuit, elle est à sa capacité maximale. Ainsi, la quantité d'eau produite et les débits de réactifs sont maximisés. Ceci accélère l'évolution de la porosité de la CC et l'hydratation du Nafion™. De plus, les faibles niveaux de tension générés lors des phases de court-circuit sont favorables à la réduction de la couche d'oxydes à la cathode. Il serait tout de même judicieux de vérifier que les phases de « relaxation » permettent bien d'éviter de dégrader l'AME (normalement causé par un court-circuit).

3.2.5. Refroidissement après arrêt

La technique « cooling after stop » consiste à ajouter une phase d'arrêt et de refroidissement de PAC lors du rodage.

Yang *et al.* ont appliqué cette technique plusieurs fois dans un seul protocole, afin de condenser de l'eau dans le stack [17]. Dans leur exemple, la PAC en opération est débranchée de la charge et l'arrivée des réactifs est coupée. Ensuite, sans purge au préalable, elle est laissée à température ambiante afin de se refroidir. Ainsi la vapeur d'eau se condense progressivement au sein du stack. Comme énoncé précédemment, selon le paradoxe de Schroeder, l'hydratation du Nafion™ est plus efficace avec de l'eau en phase liquide. Ainsi, l'AME s'hydrate de façon uniforme pendant la phase d'arrêt. L'arrêt doit durer plusieurs minutes ou idéalement plusieurs heures, le temps que l'eau dans les GDL migre vers le Nafion™. Si la durée d'arrêt est trop courte, la cellule sera en état de noyage lors du redémarrage (eau liquide dans les canaux de GDL). Le noyage limitera alors l'arrivée des réactifs et ainsi le courant atteignable par la PAC.

Dans un brevet de Nissan [20], une variante de cette méthode est présentée. Un contrôle de température de stack plus extrême est employé. Après opération du stack (dans cet exemple à 70°C pendant 30 min avec des gaz humidifiés), la charge est coupée et le stack est purgé en réactifs secs. Ensuite, la température de stack est ramenée à -1°C. Ceci est possible par une enceinte thermorégulée, ou encore par le circuit de refroidissement du stack, si l'eau est remplacée par de l'eau glycolée. Avec cette méthode, le redémarrage à courant élevé sera plus facile car le stack aura été purgé. De plus, à un niveau si bas de température, la quantité d'eau condensée reste très élevée.

La rentabilité de cette méthode vis-à-vis de sa durée est discutable. De plus, elle n'est pas polyvalente car seulement utilisée à des fins d'humidifications d'électrolyte. Appliquer le

refroidissement après arrêt serait probablement convenable en fin de rodage, ou lorsqu'une phase d'arrêt est déjà prévue dans le protocole.

3.2.6. Opération sursaturée (Condensation)

Similairement au refroidissement après arrêt, l'opération sursaturée utilise des conditions sursaturées en eau par variation de température de stack. La différence majeure entre les deux méthodes réside dans le fait que l'opération sursaturée est réalisée durant l'opération du stack

Dans l'exemple de Yang *et al.* [17], le stack est chauffé à 60°C pour une tension à vide, puis alimenté en réactifs saturés en eau à 70°C, tout en produisant du courant. Ceci force la condensation de l'eau dans le stack afin d'humidifier le Nafion™. Pour éviter l'appauvrissement en réactifs, le courant produit par le stack saturé en eau doit rester faible.

Chauffer un stack à la tension à vide est critiquable car le stack ne produit aucune énergie thermique. La chaleur doit alors être apportée par les gaz, par le chauffage de l'eau du circuit de refroidissement ou encore par une enceinte thermorégulée. La première solution seule prendrait un temps considérable et les deux autres augmentent la complexité du process.

Un brevet de Toyota [21] présente une variante de cette méthode. Dans la méthode proposée par Toyota, la chaleur est produite par le stack (nommée « heating power generation »).

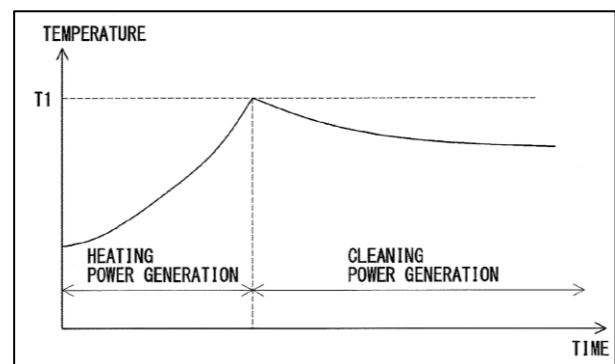


Figure 6. Etapes du protocole de rodage par opération sursaturée [21].

Mis à part sa simplicité, chauffer le stack par production de courant permet de faire varier le potentiel cathodique et ainsi désorber les impuretés du platine.

La phase d'apport de réactifs saturés en eau est ici nommée « cleaning power generation » (Figure 6). En effet, l'eau n'a pas comme seule utilité l'humidification du Nafion™ car elle permet également d'évacuer les impuretés, avant qu'elles n'aient l'occasion d'être à nouveau déposées sur le catalyseur. Afin de s'assurer d'être en milieu sursaturé, la température de stack peut être réduite par le circuit de refroidissement.

Ainsi, cette variante de la méthode d'opération saturée est simple, efficace et polyvalente. De plus, même si le courant produit en milieu sursaturé est limité, il permet de légèrement augmenter la porosité de la CC.

3.2.7. Humidification à l'azote

L'humidification à l'azote est employée par Cho *et al.* [22] en tant que première étape de leur protocole de rodage. Elle est utilisée afin d'hydrater entièrement le Nafion™ dans l'AME.

L'humidification à l'azote consiste à alimenter l'anode et la cathode d'une PAC par de l'azote humidifiée à 100% HR, sans qu'elle soit connectée à une charge électrique. Seule la vapeur d'eau transportée par l'azote est utilisée pour entièrement hydrater le Nafion™.

Dans l'expérience de Cho *et al.*, le niveau d'hydratation du Nafion™ est déterminé en mesurant la résistance ohmique. Après 30 minutes d'humidification à l'azote, le Nafion™ était peu hydraté. 2 heures ont été nécessaires pour une hydratation totale du Nafion™. Ceci s'explique par le manque de production d'eau à la cathode (car la PAC ne produit pas de courant).

Ainsi, cette méthode est très lente et non polyvalente (car elle permet seulement d'humidifier le Nafion™). Il est néanmoins possible que le gaz inerte à la cathode désorbe quelques oxydes et impuretés et que le flux de vapeur d'eau les évacue.

Notons aussi la simplicité et le faible coût associé à cette méthode car elle ne consomme aucun réactif et ne nécessite pas de charge. Seuls des humidificateurs et contrôleurs de débit à l'anode et à la cathode sont nécessaires. Sur un banc d'activation, ces éléments sont souvent déjà présents dans les circuits des réactifs et pourraient être alimentés par de l'azote à l'aide de vannes 3 voies. Cette méthode reste alors intéressante pour certaines applications, par exemple lorsqu'elle précède une activation par voltammétrie cyclique (section 3.2.10).

3.2.8. Appauvrissement en air

La méthode « Air braking/starvation » consiste à tirer brièvement de la puissance de PAC en l'absence d'oxydant. Sa première apparition fut constatée dans un brevet déposé par Ballard [23], décrivant son fonctionnement global.

Cette méthode consiste simplement à alimenter une PAC en réactifs, demander un courant à l'aide d'une charge, puis à couper l'arrivée en oxygène. Pendant la phase d'appauvrissement en oxygène, la cathode comprend principalement de l'hydrogène. De plus, la charge est choisie et contrôlée afin de maintenir une tension faible. Les deux conditions favorables à la réduction se produisent alors à la cathode. La couche d'oxydes sur le catalyseur peut donc être réduite. Ces conditions pourraient également avoir un impact sur les impuretés adsorbées, soit en les désorbant, soit en les transformant en espèces moléculaires moins nocives.

Dans un exemple de leur brevet, un stack de 47 cellules a été reconditionné par cette méthode, à la suite d'un stockage de 141 jours. Ainsi, le stack était tout d'abord apporté à 44 A et 65°C (considéré comme étant les conditions nominales). Ensuite, l'arrivée d'oxygène a été coupée et le stack est resté connecté à une résistance de 8 Ω jusqu'à que la tension atteigne une valeur minimale (2 V). Ce cycle fut répété 5 fois, avec chaque cycle ayant une durée approximative de 1 minute. Ceci a permis de significativement augmenter les performances de stack.

Ainsi, cette méthode est simple à mettre en œuvre afin de générer un milieu favorable à la réduction d'oxydes. Néanmoins, forcer un appauvrissement en réactifs (*starvation*) à la cathode peut engendrer des potentiels négatifs et donc des dégradations.

3.2.9. Exposition à l'hydrogène

La technique « hydrogen exposure » en anglais, découverte par Ballard [24] consiste à exposer la cathode de la cellule à une atmosphère réductrice pendant une courte période. Elle permet d'augmenter les performances de la PAC lors du rodage, où de les récupérer après une période de stockage prolongée.

La PAC est maintenue à vide (pas connectée à une charge), tout en exposant la cathode à une atmosphère réductrice (de l'hydrogène ou un autre gaz). Selon l'auteur, le process est accéléré si le gaz a été humidifié et chauffé au préalable.

Cette méthode consiste donc en la réduction puis l'évacuation des oxydes et hydroxydes de la CC à la cathode. Normalement, ces espèces ne se désorbent pas de la cathode car

elles sont « protégées » par l'atmosphère d'oxygène. L'augmentation du niveau d'humidité des gaz permet de plus facilement évacuer les espèces, et peut être de légèrement humidifier le Nafion™. La température élevée est probablement favorable pour la désorption des espèces sur la CC.

Il est primordial de s'assurer que l'hydrogène soit complètement purgé de la cathode, avant de la réalimenter en air. La présence d'hydrogène et oxygène à la cathode peut dégrader le stack (par les mêmes phénomènes que ceux trouvés lors de *crossover* d' H_2 dans la membrane).

L'exposition à l'hydrogène est un moyen efficace pour réduire les oxydes à la cathode. Il n'est néanmoins pas possible d'alimenter le stack en parallèle pour activer les autres mécanismes de rodage. Elle peut donc être intéressante uniquement si sa dynamique est très bonne.

3.2.10. Voltammétrie cyclique

Cette méthode consiste à appliquer un outil, typiquement utilisé pour la caractérisation électrochimique de stack, à des fins de rodage. Cette méthode est la voltammétrie cyclique et a fait l'objet d'un article et d'un brevet [22, 25].

Comme vu dans les méthodes précédentes, la désorption d'impuretés dépend fortement du niveau de tension du milieu. La tension idéale de désorption d'une impureté dépend de sa nature et de la réaction souhaitée (oxydation/réduction). Typiquement, les réactions d'oxydation permettent d'enlever les impuretés et les réactions de réduction peuvent réduire la couche d'oxydes. Ainsi, un haut potentiel est nécessaire pour enlever les impuretés et une basse tension est nécessaire afin de réduire la couche d'oxydes.

Avec la méthode CV, une plage de potentiel importante est accessible. De plus, il est possible de se placer à un niveau de tension faible (afin de réduire les oxydes) sans être en court-circuit ou en appauvrissement en réactifs. Il est aussi possible d'aller au-delà de la tension à vide afin d'oxyder tout espèce d'impureté.

Sur l'exemple présenté en Figure 7, une réduction de la couche d'oxyde de platine entre 0,8 et 1,2 V sur les 30 premiers cycles est clairement observable.

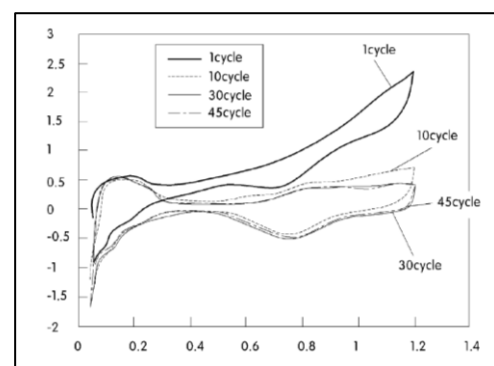


Figure 7. Evolution de surface active lors de cyclage CV. tension en abscisse (V) et densité de courant (mA/cm^2) en ordonnée [25].

Dans l'exemple de He *et al.*, la CV est réalisée par pas de 50 mV/s pour une tension allant de 0,04 à 1,2V. Ainsi, il leur a fallu 23,2 minutes pour réaliser 30 cycles.

Cette méthode est alors très performante pour désorber toute espèce du catalyseur. Il est possible qu'elle agisse légèrement sur la porosité de la CC, mais ceci n'est pas confirmé par les auteurs et reste purement hypothétique. Elle ne permet cependant pas d'humidifier le Nafion™ et nécessite une charge capable de contrôler le potentiel. Selon Cho *et al.*, le stack peut

être humidifié avant ou après le cyclage CV (par exemple avec de l'azote humidifié) [23].

3.2.11. Décapage au CO

Cette méthode, nommée « *CO stripping* » en anglais vise à nettoyer la CC, par son empoisonnement. Elle fut appliquée par Xu *et al.* [26] sur un stack déjà rodé afin de déterminer si elle permettait d'augmenter d'avantage les performances.

Cela consiste à tout d'abord placer la cellule en tension à vide et l'alimenter en azote durant 30 minutes. Ensuite, l'azote est remplacé par un mélange azote/CO (0.5% CO) et la tension à la cathode est placée à 0,5 V durant 30 minutes (sans production de courant). Ce niveau de tension favorise l'absorption du CO tout en évitant le dégagement d'hydrogène. Le dégagement d'hydrogène viendrait perturber les résultats car il est aussi utilisé pour le rodage (voir section suivante). La cathode est ensuite purgée en azote pur.

Finalement, le CO présent sur le platine est oxydé en CO₂ par CV. Lors de ce cyclage la tension est maintenue entre 0,5 et 1 V, afin d'être dans la plage d'oxydation du CO tout en évitant le dégagement d'hydrogène. Les 3 premiers cycles de potentiel ont fait apparaître des pics de courant aux alentours de 0,76 V correspondant à l'oxydation du CO en CO₂ (Figure 8). Lors du 4^{ème} cycle il n'y avait plus d'augmentation de performances, indiquant que le CO était complètement désorbé du catalyseur.

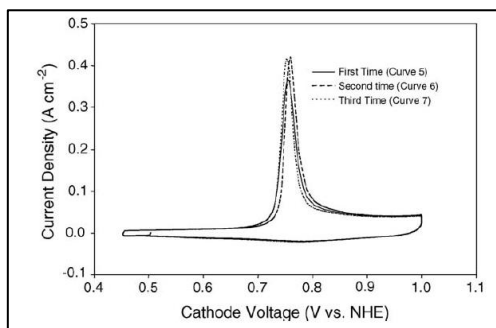


Figure 8. Cycles CV permettant d'oxyder le CO [26].

Des courbes de polarisation ont été tracées après le rodage et après chaque cycle CV. Après chaque cycle, une augmentation de la surface active et des performances sont observables sur toute la plage de courant. Le CO, en s'oxydant, emporte donc un certain nombre d'autres impuretés présentes sur la CC.

Il révèle aussi qu'il est possible de dépasser le niveau de performances obtenues avec un protocole classique. Ainsi, l'obtention de performances stables à l'aide d'un protocole de rodage classique n'implique pas forcément que le rodage soit terminé. En effet, la CC était toujours partiellement empoisonnée. Les performances finales étaient 29% supérieures aux performances à la fin du rodage classique, ce qui représente une marge importante.

Dans un autre article de Xu *et al.*, [27] le décapage au CO a été utilisé juste après un rodage accéléré à haute température et haute pression. Encore une fois, le décapage au CO a permis d'augmenter d'avantage les performances.

Les inconvénients de cette méthode sont sa faible polyvalence (car elle permet seulement de nettoyer le platine) et sa durée. Cela dit, la durée « d'empoisonnement » au CO peut être réduite en augmentant sa concentration dans le mélange CO/azote.

3.2.12. Pompage électrochimique d'hydrogène

Cette méthode, nommée « *Hydrogen pumping* » en anglais, est traditionnellement utilisée pour la purification d'hydrogène ou sa compression à haut rendement. Elle permet aussi

d'augmenter les performances des PEMFC et DMFC, comme présenté par He *et al.*, à travers un article et un brevet [28-29]. Dans leurs recherches, cette étape est utilisée après un rodage classique afin d'augmenter d'avantage les performances de la PAC. Le pompage d'hydrogène consiste à oxyder l'hydrogène à l'anode, transporter les protons dans la membrane, puis de reformer de l'hydrogène à la cathode.

Les réactions sont alors :

- A l'anode : $H_2 = 2H^+ + 2e^-$
- A la cathode : $2H^+ + 2e^- = H_2$

La réaction électrochimique à la cathode est nommée réaction de dégagement d'hydrogène (RDH). Pour déclencher ces réactions, la PAC doit être alimentée en courant par une source externe (côté positif à l'anode et négatif à la cathode).

Avant de pomper l'hydrogène sur une PAC, la cathode est purgée avec un gaz inerte (par exemple de l'azote). Ensuite, l'entrée de la cathode est fermée et la sortie est maintenue ouverte. Dans l'expérience de He *et al.* sur la PEMFC, un courant de 200 mA/cm² a été fourni à la pile pendant 20 minutes afin de pomper l'hydrogène. Des courbes de polarisation furent tracées avant et après le pompage d'hydrogène, puis comparées. La RDH à la cathode a permis de significativement augmenter des performances de la PAC, sur toute la plage de courant.

De premier abord, ceci s'expliquerait par la réduction d'une couche d'oxyde résiduelle sur le platine à la cathode par l'hydrogène. Des mesures CV prises avant et après le pompage d'hydrogène n'étaient pas en concordance avec cette théorie. En effet, la variation de surface active était très faible, voire négligeable (Figure 9).

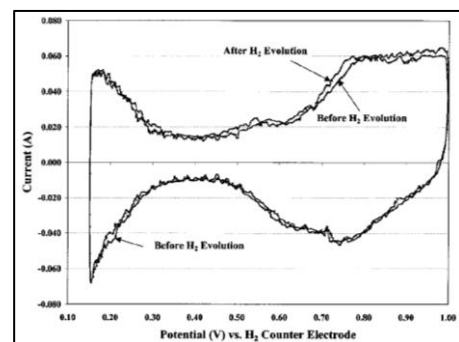


Figure 9. Cycles CV avant et après pompage d'hydrogène [28].

Comme vu précédemment, la surface active correspond à la surface de contact entre catalyseur, électrolyte et réactifs. Lors de la mesure de surface active à la cathode par CV, c'est la surface de contact entre le catalyseur et l'électrolyte qui est mesurée. En effet, le transport et l'accessibilité des molécules d'oxygène n'est pas pris en compte par méthode CV. Ainsi, selon l'auteur, le dégagement d'hydrogène a modifié la porosité et la tortuosité de la CC. Le passage forcé de l'hydrogène vers les sites actifs a permis de créer des nouveaux pores.

Notons que dans le cas de He *et al.* le pompage d'hydrogène fut appliqué sur une PAC déjà rodée par un protocole classique. S'il avait été appliqué avant que la PAC soit rodée, cette méthode aurait aussi permis de réduire la couche d'oxyde. Comme pour la méthode précédente, le pompage d'hydrogène fut aussi appliqué après un rodage accéléré à haute température et haute pression [27]. Encore une fois, le pompage d'hydrogène a permis d'augmenter d'avantage les performances.

En résumé, cette méthode permet de fortement améliorer la porosité de la CC en seulement 20 minutes (et de réduire l'oxyde de platine). Néanmoins, elle nécessite un générateur de

puissance et une humidification du Nafion™ au préalable (par la méthode d'humidification à l'azote par exemple).

4. CONCLUSION

Une image plus claire et détaillée des phénomènes physiques et mécanismes liés au rodage a été proposée. Elle consiste en quatre changements morphologiques. L'hydratation du Nafion™ réduit la résistance de transport protonique, et son gonflement augmente le nombre de lieux accessibles par les protons dans la CC. L'« activation » de la CC correspond à l'augmentation de sa porosité et la désorption puis l'évacuation des impuretés et espèces oxydées de la surface de platine. Finalement, la coalescence de particules de Pt est à prendre en compte étant donné qu'elle agit sur les performances de PAC.

Avec un protocole de rodage classique, tous ces changements morphologiques de AME ont lieu, mais de façon très lente et plus ou moins complète. Les méthodes permettant d'accélérer le rodage et/ou dépasser le plafond de performance atteint par un rodage classique ont été étudiés.

Plusieurs méthodes permettent d'accélérer l'hydratation du Nafion™. L'activation en court-circuit/pulsée permet de maximiser la production d'eau par le stack. Roder à haute température à conditions saturées maximise l'apport d'eau par les gaz. La condensation forcée au sein du stack accélère l'hydratation de façon uniforme.

La désorption des impuretés et oxydes sur le platine peut être accélérée en agissant sur la température, l'atmosphère, ou la tension du milieu. L'activation à haute température est efficace mais limitée par la température de transition vitreuse du Nafion™. Le cyclage CV permet un contrôle total de la plage de tension souhaitée pour la désorption de toute espèce (basse tension pour réduction et haute pour oxydation). Exposer la cathode à de l'hydrogène est une méthode simple pour réduire les oxydes. Le décapage au CO est une méthode à longue durée et complexe mais permet d'obtenir des meilleures performances que le rodage classique. Après désorption, l'évacuation rapide des impuretés est nécessaire. Un flux d'eau important dans les gaz y serait favorable.

La porosité de la CC est augmentée directement par les gaz empruntant ces pores. La force appliquée par les gaz peut être accrue en augmentant leur niveau de température/pression ou leurs débits (haut courant). Le pompage d'hydrogène est une autre méthode qui consiste à forcer le passage d'hydrogène à l'anode et à la cathode. Ceci permet d'obtenir une meilleure porosité que celle obtenue par rodage classique ou à haute température. Il est aussi possible d'agir sur la porosité de la CC avant assemblage final du stack par rodage « hors ligne ».

La coalescence est un phénomène de dégradation inévitable. Le rodage sous atmosphère oxydée à basse température ralentit la coalescence. A l'inverse, le rodage sous atmosphère réduite à haute température l'accélère. Elle peut donc soit majoritairement avoir lieu durant le rodage, soit durant l'opération du véhicule.

En conclusion, beaucoup de méthodes efficaces existent afin d'accélérer le rodage. Beaucoup d'entre-elles sont néanmoins peu polyvalentes (elles modifient un aspect spécifique dans la morphologie d'AME). Le protocole de rodage idéal consistera probablement en une combinaison de différentes méthodes appliquées à la suite (ou simultanément si possible).

Dans cet article, les différentes méthodes de rodage ont été étudiées, mais pas classifiées selon leurs performances. Même si la littérature fournit de nombreux résultats expérimentaux pour les différentes méthodes, il ne serait pas judicieux d'en tirer des conclusions. En effet, ces résultats sont déterminés pour des

applications expérimentales dans des conditions différentes. L'efficacité d'un protocole dépend des caractéristiques du stack à roder et du critère de fin de rodage choisi, ou encore la nature du banc de rodage. Une perspective de ce travail est alors de définir une AME et des conditions standardisées, puis d'appliquer plusieurs méthodes de rodage accéléré pour des conditions identiques. Ceci permettrait de comparer les différents protocoles en efficacité et temps (du moins pour les conditions standardisées). L'impact que les différentes méthodes ont sur la durée de vie du stack mérite aussi sa propre étude.

5. REFERENCES

- [1] US Fuel Cell Council (USFCC). - 2006 - Single Cell Testing Task Force (SCTTF).
- [2] Zhiani *et al.* - 2013 - Comparative Study of On-Line Membrane Electrode Assembly Activation Procedures in Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- [3] Yuan *et al.* - 2012 - Accelerated conditioning for a proton exchange membrane fuel cell.
- [4] Jang *et al.* - 2011 - The Analysis on the Activation Procedure of Polymer Electrolyte Fuel Cells.
- [5] Ueda *et al.* - 2019 - Initial conditioning of a polymer electrolyte fuel cells: The relationship between microstructure development and cell performance, investigated by small-angle neutron scattering.
- [6] Gao *et al.* - 2012 - Proton Exchange Membrane Fuel Cells Modeling.
- [7] Majsztrik - 2008 - Mechanical and transport properties of nafion for pem fuel cells; temperature and hydration effects.
- [8] Cheng *et al.* - 2007 - A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation.
- [9] Kayhani *et al.* - 2010 - Surface effect on the coalescence of Pt clusters.
- [10] Yuan *et al.* - 2011 - A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell.
- [11] Qi and Kaufman - 2002 - Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode.
- [12] 3M Innovative Properties Company Patent US7608118B2 - 2009 - Preconditioning Fuel cell membrane electrode assembles.
- [13] Palanichamy *et al.* - 2008 - Off-Line Conditioning of PEM Fuel Cell Membrane Electrode Assembly (MEA).
- [14] Parrondo *et al.* - 2007 - Swelling behaviour of PEMFC during conditioning.
- [15] Kaufman *et al.* - 2002 - Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells .
- [16] Kaufman *et al.* - 2002 - Activation of low temperature PEM fuel cells.
- [17] Yang *et al.* - 2012 - A three-step activation method for proton exchange membrane fuel cells.
- [18] Ik Jae *et al.* - 2011 - Apparatus and method for acceleratively activating fuel cell.
- [19] Galitskaya *et al.* - 2018 - Pulsed Activation of a Fuel Cell on the Basis of a Proton-Exchange Polymer Membrane.
- [20] Nissan Motor CO Patent US20050202293A1 - 2005 - Fuel cell conditioning system and related method.
- [21] Toyota Patent US20170338499A1 - 2017 - Method of running-in operation of fuel cell.
- [22] Cho *et al.* - 2012 - Application of CV Cycling to the Activation of fuel cells.
- [23] Ballard Power Systems Patent US20030224227A1 - 2003 - Conditioning and maintenance method for fuel cells.
- [24] Ballard Power Systems Patent US6896982B2 - 2005 - Conditioning method for fuel cells.
- [25] Hyundai Motor CO Patent US20090155635A1 - 2009 - Method of activating Membrane Electrode Assembly (PEM) of Polymerelectrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) using Cyclic Voltammetry (CV).
- [26] Xu *et al.* - 2006 - Activation of proton-exchange membrane fuel cells via CO oxidative stripping .
- [27] Xu *et al.* - 2006 - Combined activation methods for proton-exchange membrane fuel cells.
- [28] He *et al.* - 2002 - An Electrochemical Method to Improve the Performance of Air Cathodes and Methanol Anodes.
- [29] H Power Corporation Patent US6730424B1 - 2004 - Electrochemical Method to Improve the Performance of H2/Air PEM Fuel Cells and Direct Methanol Fuel Cells.