

Influence des conditions d'usage et environnementale sur un système pile à combustible dédié aux applications de transport

Jérémy Villaume^{ab}, Elodie Pahon^{ab}, Alexandre Ravey^{ab}, Samir Jemeï^{ab}

^aFEMTO-ST Institute, Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, CNRS Rue Ernest Thierry Mieg, F-90010 Belfort, France

^bFCLAB Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, CNRS Rue Ernest Thierry Mieg, F-90010 Belfort, France

RESUME – Cet article présente l'influence des contraintes d'applications de transport sur un système pile à combustible de type PEM (Proton Exchange Membrane). L'objectif de ces travaux est de comprendre les différentes dégradations propres à un système pile à combustible embarqué dans un véhicule. Un accent particulier est mis sur les cycles de démarrage/arrêt à température négative, qui restent l'un des verrous technologiques pour la production et la commercialisation de masse de cette technologie. Les démarrages à froid ont en effet une grande influence sur la durée de vie des PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Les principales méthodes de démarrage à froid sont présentées dans cet article. Une discussion autour des différentes stratégies est ici présentée en termes de performances et de consommation énergétique.

Mots-clés : PEMFC, dégradations, application transport, démarrage/arrêt, démarrage à froid

1. INTRODUCTION

La diminution des émissions de gaz à effet de serre est un des enjeux majeurs pour les décennies à venir. Dans ce contexte, l'hydrogène-énergie est une des solutions pour répondre à cette problématique. Avec le développement de l'industrie automobile et l'augmentation du besoin de transport dans le monde, il est nécessaire pour les gouvernements et les constructeurs automobiles de développer une nouvelle génération de véhicules respectueuse de l'environnement [1].

Au cours des deux dernières décennies, des activités de recherche et développement considérables se sont concentrées sur la pile à combustible qui semble être une solution efficace pour la propulsion des véhicules de demain. Différentes technologies de piles à combustible existent, mais celle qui fait l'unanimité pour le domaine des transports est celle à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Le choix de cette technologie de pile à combustible s'explique par différents avantages tels que : un fonctionnement à basse température, un démarrage rapide, une haute efficacité et aucune émission polluante. Ainsi les PEMFC sont reconnues comme la technologie de pile à combustible la plus prometteuse comme source d'énergie pour les véhicules à propulsion électrique. Cependant, leur durée de vie et leur utilisation en conditions extrêmes (températures négatives par exemple), reste un obstacle à surmonter pour une

production et une commercialisation de masse. Différents mécanismes de dégradation, aujourd'hui bien connus dans la littérature [2], influencent la durée de vie des PEMFCs. Il est possible de réduire l'importance des dégradations en développant de nouveaux matériaux [3] constituant la pile ou en optimisant les stratégies de contrôle des conditions opératoires. Dans une application transport, les conditions de fonctionnement sont plus dégradantes que dans une application stationnaire : auxiliaires du système réduits [4], variation de température/hygrométrie [5], cycles de courant/profil dynamiques vs. profils quasi statiques (applications stationnaires) [6], vibrations [7] et de nombreux démarrages et arrêts du système [8] sont autant de facteurs réduisant drastiquement la durée de vie d'une PEMFC.

Une autre contrainte majeure pour un système pile à combustible embarqué sera le nombre de cycles d'arrêts et de démarrages qu'il subira au cours de sa vie. L'objectif du département de l'énergie des Etats-Unis (DOE) pour 2020 est que le système résiste à 5000 cycles de démarrages et arrêts avec moins de 5% de perte de tension à 1,2A/cm² [9]. De nombreuses études expérimentales [5] [10] [4] [11] [12] ont été conduites en laboratoire avec des conditions opératoires précises et maîtrisées : température des gaz et de la pile à combustible, hygrométrie, pressions. En revanche, peu d'études expérimentales représentatives d'un système (hygrométrie, température/pression de gaz difficilement maîtrisables) et des conditions environnementales d'un véhicule sont disponibles dans la littérature car le nombre de véhicule instrumenté utilisant l'hydrogène comme source d'énergie est actuellement très faible.

Un autre enjeu important dans le développement de systèmes pile à combustible à vocation automobile est l'optimisation de la phase de démarrage dans des conditions de températures négatives. Lors de son fonctionnement, une pile à combustible produit de l'eau qui va alors se disperser dans la membrane, les couches poreuses, et dans les canaux de diffusion des gaz. Si cette eau gèle, de la glace va alors s'accumuler dans les couches poreuses ainsi que dans les canaux de diffusion des gaz, empêchant les gaz réactifs de circuler de manière optimale dans la pile à combustible. Cela peut aller jusqu'à un blocage total de produire de l'électricité et l'augmentation du volume de l'eau

lors de sa solidification pourrait entraîner des dégradations mécaniques de la PEMFC.

Cet article permettra de mieux comprendre les mécanismes de dégradations ainsi que les contraintes spécifiques liés à un véhicule. Cela permettra une vision plus claire des problématiques afin d'élaborer des protocoles expérimentaux de vieillissements accélérés représentatifs d'un système embarqué dans une application transport. L'article se décompose en deux parties. La première présente un état des lieux des dégradations liées à une application transport. Les contraintes opératoires y sont détaillées ainsi que leur impact et les stratégies de remédiation associées, provenant de la littérature. La deuxième section présente les différentes méthodes de démarrage à froid présentes dans la littérature, compare leurs performances en matière de rapidité de démarrage et leur impact sur les performances d'une PEMFC.

2. DEGRADATIONS LIEES A UNE APPLICATION DE TRANSPORT

Comme évoqué dans l'introduction, un système pile à combustible embarqué dans une application transport subit des contraintes plus sévères que dans une application stationnaire et/ou un environnement en laboratoire. Un système embarqué étant par définition plus compact et léger, le nombre d'auxiliaires nécessaires au système est limité. Cela limite la maîtrise sur les différentes variables (température des gaz, hygrométrie, pression, qualité de l'air ambiant). Le système sera également soumis aux vibrations du véhicule et aux conditions environnementales dans lesquels se trouve ce dernier.

Ces contraintes font qu'il est difficile d'utiliser le système dans ses conditions de fonctionnement optimales. Cela aura donc une influence significative sur les performances et la durée de vie de la pile à combustible.

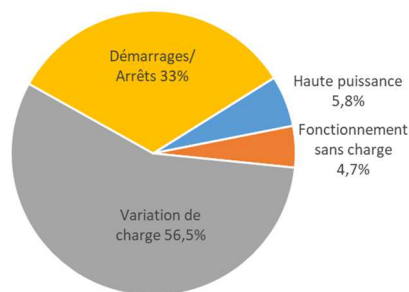


Fig. 1. Dégradations des PEMFC causées par les différents modes d'opération [13]

Cette section décrit l'influence des conditions environnementales propres à un système pile à combustible embarqué dans un véhicule.

2.1. Influence de l'hygrométrie

Comme évoqué précédemment, la limitation du nombre d'auxiliaires et notamment l'affranchissement d'un humidificateur ne permet pas un contrôle précis de l'hygrométrie des gaz servant à alimenter la pile à combustible. Un certain niveau d'hydratation est nécessaire dans la membrane afin de maximiser sa conductivité ionique et donc de minimiser la résistance de cette dernière [5].

La solution actuelle utilisée par la plupart des constructeurs automobile est d'alimenter l'anode de la PEMFC avec de l'hydrogène sec et d'humidifier l'air alimentant la cathode à l'aide de l'eau produite par la pile à combustible elle-même via

un système de recirculation et un système d'humidificateur à membrane [14]. Un phénomène de diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode par électro-osmose [15], participe à l'hydratation de l'anode.

2.2. Influence des profils de courant

Les variations de courant pour une utilisation de transport engendrent des dégradations plus importantes de la pile à combustible en comparaison avec une utilisation de profils de courant statiques. Dans [16], les auteurs observent des changements dans les couches de catalyses, aussi bien à l'anode qu'à la cathode, des agglomérats de platine se forment, réduisant la surface active.

Lors des fortes variations de courant, la pression des gaz varie également fortement, et comme expliqué précédemment, son contrôle est limité dans un système embarqué. Cela peut entraîner des phénomènes de sous-stœchiométrie lors des transitions de courant ainsi que la formation de points chauds sur la membrane. De plus, des différences de pression entre l'anode et la cathode impliquent des contraintes mécaniques importantes à la membrane [6].

Ces phénomènes de dégradations liés aux variations de courant sont maintenant bien documentés dans la littérature. La contrainte principale dans un véhicule reste la dynamique et la précision des auxiliaires de régulation de pression qui doivent éviter les phases de sous-stœchiométrie ainsi qu'un écart de pression trop important entre les deux électrodes.

Dans un véhicule, la solution technique la plus utilisée afin de réguler la pression de l'air est d'utiliser un ventilateur, couplé à une vanne de contre pression, afin de mettre sous pression l'air ambiant pour l'alimentation de la cathode. L'hydrogène étant sous pression dans le réservoir, on utilise un régulateur de pression pour l'hydrogène alimentant la cathode [14].

2.3. Contraintes vibratoires

Dans un véhicule, le système pile à combustible est soumis aux vibrations liées au type de revêtement de la route mais également aux chocs engendrés (nids de poule, trottoir, ...), de l'état des rails et des systèmes d'aiguillage dans une application ferroviaire et des turbulences et vibrations de la carcasse de l'appareil pour une application aérienne.

Dans [12], les auteurs mettent en corrélation la baisse du taux de l'utilisation de l'hydrogène lorsque la pile à combustible est soumise aux vibrations, influençant directement le rendement de celle-ci. Une autre étude, menée sur une PEMFC fonctionnant en régime transitoire [17], démontre des fluctuations de tension lorsque la PEMFC est soumise aux vibrations. Dans cette étude, les auteurs ont équipé la PEMFC de canaux de gaz transparents afin d'observer le comportement de l'eau dans ces derniers. Il en ressort que sous l'effet des vibrations, un phénomène de coalescence se produit entre les micro-gouttelettes d'eau présentes sur les parois des canaux de diffusion des gaz. Lorsque qu'une gouttelette atteint une certaine taille, elle entraîne ponctuellement une fluctuation de la pression d'hydrogène dans les canaux de diffusion, avant d'être évacuée par le flux d'hydrogène. C'est ce phénomène qui entraîne les variations de tension (voir paragraphe 2.2).

Il apparaît que l'amplitude des vibrations joue un rôle plus important que la fréquence sur le taux de dégradation d'une PEMFC [18]. Les contraintes vibratoires ont pour effet de réduire l'étanchéité aux gaz entre les différents éléments constituant une PEMFC. Cela a également pour effet d'augmenter la résistance globale de la PEMFC en augmentant la résistance de contact des différents composants. Les

vibrations entraînent également un phénomène de délaminage. Plusieurs phénomènes de dégradations liés aux contraintes vibratoire restent encore difficilement explicables par la littérature et des études théoriques et pratiques spécifiques devront être menées.

2.4. Démarrages et arrêts

Comme illustré dans la figure 1, les cycles de démarrages et arrêts représentent une contribution de l'ordre de 33% aux pertes de performance d'une PEMFC pour un usage de transport [13].

Lors de l'arrêt du système, l'air étant généralement utilisé comme gaz de purge sur un système embarqué, une réaction d'oxydation se produit à l'anode de la PEMFC due à la présence simultanée d'hydrogène et d'oxygène. De plus, une partie de l'oxygène résiduel présent à la cathode peut traverser la membrane et entrer dans l'anode, du fait du gradient de concentration. Un haut potentiel est engendré à la surface de la cathode, provoquant l'oxydation du support en carbone des couches de catalyse [19]. Le support en carbone est composé d'une structure micro poreuse afin de permettre le passage des gaz et l'évacuation de l'eau. La corrosion va avoir pour effet de diminuer ces propriétés au fil du temps. Les particules de platine vont se détacher du support en carbone et vont alors former des agglomérats, réduisant la surface active électrochimique des couches de catalyse de manière irréversible, et donc des performances du système [20]. Une partie des particules de platine est susceptible de contaminer la membrane. Cela a pour effet d'augmenter sa résistance et donc de réduire les performances globales de la PEMFC. Afin de limiter les dégradations occasionnées par les cycles d'arrêts et de démarrages, plusieurs stratégies de purge lors de l'arrêt du système sont ici présentées [19]. Leur objectif est avant tout de limiter les surtensions à la cathode responsables de la corrosion du support en carbone des couches de catalyse.

- La première méthode (No purge) consiste à ne rien faire lors de l'arrêt afin de limiter le front de tension à l'anode. Elle sert de référence et de moyen de comparaison vis-à-vis des autres stratégies.
- La méthode de purge à l'air (Air purge), consiste à minimiser la durée où de l'hydrogène et de l'air sont présents simultanément à l'anode durant la phase d'arrêt. Cette stratégie consiste à envoyer un flux d'air dans l'anode et la cathode afin d'évacuer l'hydrogène restant. C'est probablement la méthode la plus utilisée par les concepteurs de système embarqué, car il s'agit de la plus simple et la plus économique à mettre en place [21].
- La méthode de consommation de l'hydrogène (H_2 consumption), consiste à isoler l'anode à l'aide d'un système de vanne tout en continuant à alimenter la cathode en air durant la phase d'arrêt. Un faible courant électrique est alors débité à la pile à combustible afin de consommer l'hydrogène restant à l'anode. Cette méthode a pour avantage de complètement éviter le front de tension à la cathode (30).
- La méthode de consommation de l'oxygène (O_2 consumption), est très proche de la méthode précédente. Elle consiste à isoler la cathode à l'aide d'un système de vanne tout en continuant à alimenter l'anode en hydrogène. Un faible courant (toutefois plus important que pour la méthode précédente) est alors débité à la pile à combustible jusqu'à ce que la tension à ses bornes soit quasi

nulle. L'anode est alors rapidement purgée à l'air [22].

- La dernière méthode de la purge à l'hydrogène (H_2 purge), consiste à purger à l'hydrogène la cathode durant la phase d'arrêt. Une fois l'air évacué de la cathode, l'anode est alors purgée à l'air afin d'en évacuer l'hydrogène. Pour finir la cathode est à son tour purgée à l'air. Cette méthode, bien que peu envisageable dans un système réel, car consommant du carburant (hydrogène), est très efficace afin de limiter le front de tension et donc les dégradations occasionnées par l'arrêt du système pile à combustible [23].

La figure 2 présente les effets sur la surface active de la PEMFC pour ces différentes méthodes.

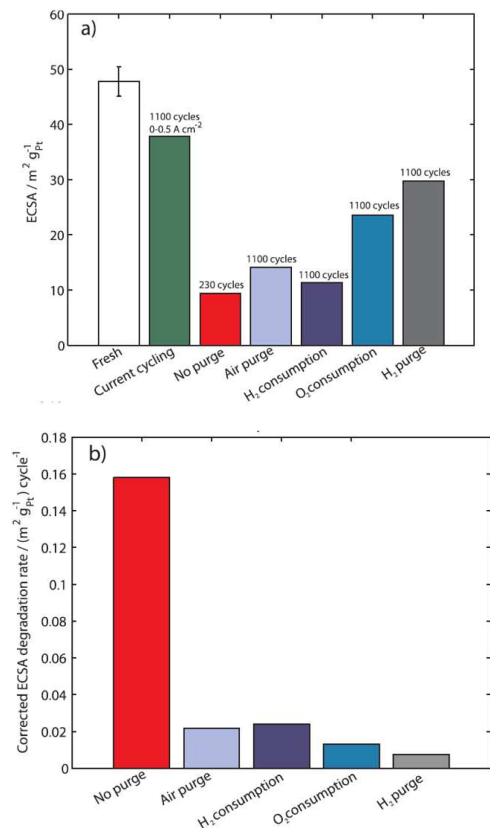


Fig. 2. Surface active électrochimique (ESCA) calculée par voltamétrie cyclique : a) ESCA avant et après les cycles de démarrage et arrêt, b) perte d'ESCA pour chaque cycle de démarrage et arrêt [19]

La méthode la plus adaptée et la plus utilisée pour un système embarqué est la méthode de purge à l'air. Elle ne nécessite aucun auxiliaire supplémentaire et permet de réduire significativement les dégradations liées au cycle de démarrages et d'arrêt. La méthode de consommation de l'air permet de réduire encore plus efficacement le taux de dégradation, elle nécessite cependant l'ajout d'une charge électronique augmentant la masse, le volume et le coût du système. La méthode de purge à l'hydrogène, bien qu'apportant la plus forte réduction du taux de dégradation, est quant à elle peu envisageable car elle augmente la consommation en carburant et réduit donc le rendement du système.

3. DEMARRAGE A FROID

Le démarrage à température négative est une étape dégradante pour une pile à combustible et consomme de l'énergie. L'optimisation de ces méthodes est actuellement un sujet de recherche important pour les sociétés développant des systèmes pile à combustible dédiés aux applications automobile. Le système doit être capable de démarrer dans un environnement dont la température descend jusqu'à -30°C sans assistance extérieure [9].

Plusieurs approches de démarrage à froid sont envisagées et testées dans la littérature [15] [24] [10] [25]. Cette section décrit et compare les différentes méthodes existant en matière de performance (temps de démarrage) et de coût énergétique.

Afin de réaliser un démarrage dans les meilleures conditions et de limiter les dégradations, il est nécessaire de conditionner la pile à combustible lors de sa phase d'arrêt. Cette phase de conditionnement consiste à éliminer l'eau présente à l'intérieur de la pile à combustible pour éviter qu'elle ne gèle. Différentes stratégies de purge sont présentées dans la littérature (voir figure 3). Ces différentes stratégies sont comparées en matière d'efficacité, de coût énergétique et de l'éventuelle nécessité d'auxiliaires supplémentaire au système.

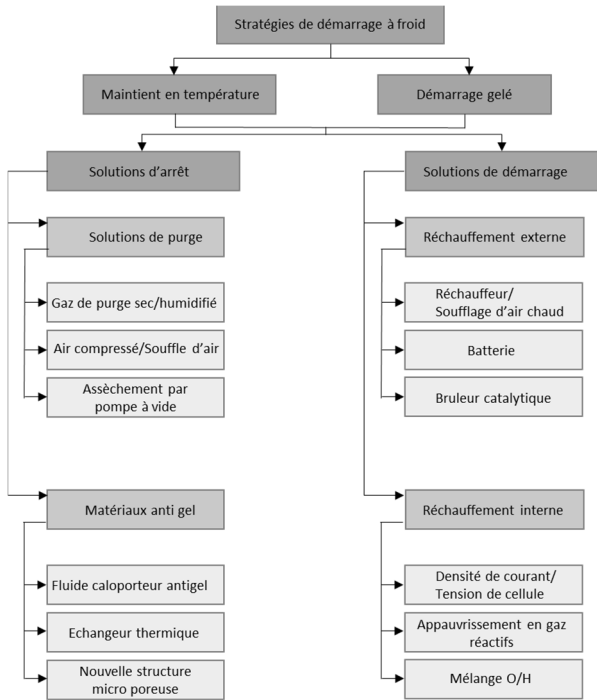


Fig.3. Stratégies de démarrage/arrêt à température négative [25]

3.1. Méthodes d'évacuation de l'eau d'une PEMFC en vue du démarrage à froid

Le processus d'évacuation de l'eau d'une PEMFC peut être décrit en quatre étapes (voir figure. 4).

- 1) Le gaz utilisé pour la purge circule dans les canaux de diffusion des gaz et évacue les gouttelettes d'eau présentes sur leurs parois.
- 2) L'eau sous forme liquide présente dans les pores des couches de diffusion des gaz est évacuée par évaporation et par capillarité.
- 3) L'eau présente dans les pores des couches catalytiques est évacuée par les mêmes phénomènes.
- 4) L'eau présente dans la membrane s'évapore. La surface de la membrane exposée au gaz utilisé pour effectuer la purge

augmente au fur et à mesure que l'eau est évacuée des pores des couches catalytiques, ce qui accélère l'assèchement de la membrane.



Fig.4. Séquences d'évacuation de l'eau d'une PEMFC [15]

Afin de mesurer l'efficacité de la purge, deux principaux indicateurs sont utilisés. En premier lieu, la résistance ohmique de la pile à combustible. En effet, la conductivité électrique de la membrane et des couches de catalyse est fortement dépendante de leur hydratation. Le second indicateur est l'hygrométrie des gaz de purge à la sortie de la pile à combustible [26].

Préalablement à un stockage à température négative, une méthode simple et fréquemment utilisée est la purge à l'air de la cathode de la pile à combustible [27]. En effet, il est préférable d'éviter l'introduction d'air à l'anode car cela a pour conséquence d'augmenter le potentiel cathodique et entraîne une corrosion accélérée du support carbone des couches de catalyse (voir 2.4). Comme l'eau est produite à la cathode par réaction électrochimique lors du fonctionnement de la pile à combustible, la quantité d'eau à l'anode sera faible. Cette méthode peut cependant requérir des temps de purge relativement longs avant d'atteindre le niveau d'assèchement souhaité.

Dans une application transport, le temps de purge est limité car il consomme de l'énergie. Afin de réduire cette durée tout en conservant une consommation d'énergie contenue, la méthode de purge par réduction de pression a été développée [28]. Elle permet d'améliorer le transport de l'eau de la membrane vers les couches de diffusion des gaz afin d'en faciliter l'évacuation. Cette méthode consiste à appliquer une différence de pression entre la région des couches de catalyse et la sortie de gaz de la pile à combustible. Cela a pour effet de créer une force qui va attirer l'eau de la membrane vers les couches de catalyse (voir figure. 5). Afin de créer une différence de pression, une vanne est installée à la sortie de gaz de la pile à combustible. La vanne est fermée tandis que la pile à combustible est alimentée avec un gaz de purge sec jusqu'à atteindre la pression souhaitée à l'intérieur de la pile à combustible. La vanne est alors ouverte et le gaz accumulé est soudainement évacué vers l'extérieur. Cela entraîne une différence de pression entre les couches de catalyse et la sortie de la pile à combustible, avec une haute pression dans la région des couches de catalyse et une faible pression à la sortie de la pile. Cette différence de pression s'équilibre rapidement mais suffit à entrainer l'eau vers l'extérieur de la pile.

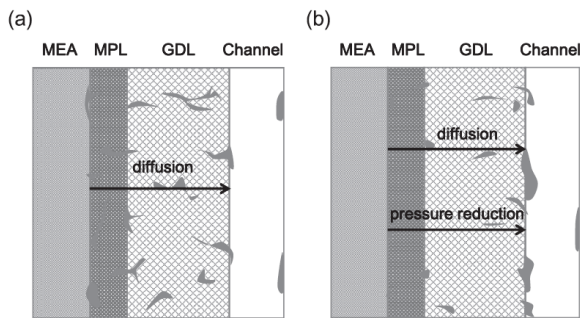


Fig.5. Mécanismes d'évacuation de l'eau : (a) purge normale et (b) purge par réduction de pression [28] MEA : Membrane Electrode Assembly ; MPL : MicroPorous Layer ; GDL : Gaz Diffusion Layer

L'efficacité de la méthode est présentée par la figure 6 qui compare la résistance ohmique de la pile à combustible pour les deux méthodes. La pression avant ouverture de la vanne est de 1.3 bar absolu et le temps d'ouverture est de 1 seconde. La vanne a réalisé 3 cycles durant les 120 secondes de purge. On observe une augmentation de la résistance, image d'une teneur en eau moindre, avec la méthode de purge par réduction de pression. Cette méthode permet donc de réduire le temps de purge ou d'augmenter la quantité d'eau retirée dans le même temps avec comme seul auxiliaire nécessaire l'ajout d'une vanne suffisamment dynamique pour permettre un temps d'ouverture très court et ainsi engendrer la différence de pression dans la pile à combustible.

Comparativement à la méthode de purge classique consistant à souffler un gaz sec à l'intérieur de la pile à combustible, la méthode par réduction de pression permet d'extraire une quantité d'eau plus importante et plus rapidement, notamment dans les couches de diffusion des gaz et des couches microporeuses. Les études expérimentales menées par les auteurs n'ont pas démontrées de dégradations notables dues à cette méthode. De plus, la capacité du système à démarrer à température négative a été démontrée à la suite d'une purge effectuée avec cette méthode. Seule une vanne dynamique est nécessaire pour l'application de cette méthode, ce qui rend cette technique envisageable pour une application embarquée et permettrait de réduire les temps de purge et l'énergie consommée par cette procédure.

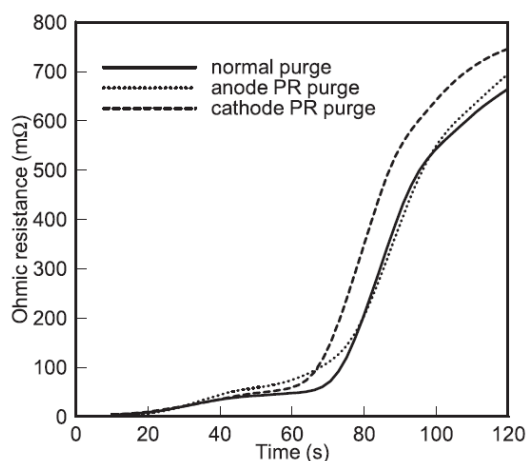


Fig.6. Résistance interne de la pile à combustible avec la méthode de purge par réduction de pression (PR) [28]

3.2. Méthodes de démarrage lorsque la PEMFC est à température négative

Lors d'un démarrage à température négative, de la glace peut se former dans différents composants de la pile à combustible. Dans les couches de catalyse, de l'électricité est produite ainsi

que de l'eau. Cette eau peut être absorbée par la membrane, hydratant cette dernière. Une partie de cette eau peut alors geler dans la membrane due aux températures négatives. L'eau présente dans la membrane peut également s'évaporer, ces vapeurs traversant alors les couches poreuses jusqu'à atteindre les canaux de diffusion des gaz. Ces vapeurs d'eau peuvent également s'accumuler et geler dans les couches poreuses.

Afin de réaliser un démarrage lorsque la pile à combustible est à température négative, il faut que la chaleur générée par la réaction électrochimique soit suffisante pour réchauffer les composants internes de la pile à combustible au-dessus de 0°C avant que la formation de glace n'entrave la réaction en empêchant les gaz d'atteindre les sites réactifs des couches catalytiques (voir figure 7) [24].

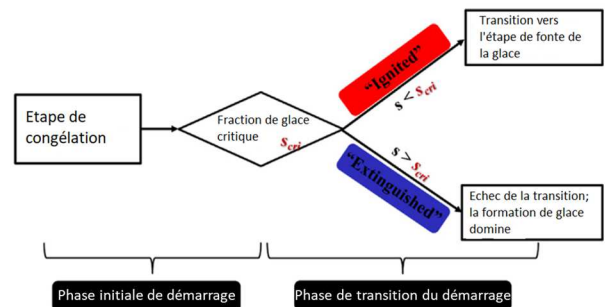


Fig.7. Mécanismes de formation de glace dans une PEMFC lors d'un démarrage à froid [24]

Les méthodes pour effectuer un réchauffement de la pile à combustible peuvent être classées en deux grandes catégories. D'abord les méthodes dites externes, utilisant la chaleur générée par une source externe pour réchauffer la pile. Ensuite les méthodes dites internes utilisant la chaleur produite par la réaction électrochimique de la pile à combustible.

3.2.1. Méthodes de réchauffement externe

Les méthodes de réchauffement externes peuvent être classées en trois catégories, selon la source de chaleur utilisée. La première catégorie utilise un réchauffeur afin d'augmenter la température de la pile à combustible, la deuxième catégorie utilise l'énergie d'une batterie et enfin la troisième un brûleur catalytique.

- Dans la première catégorie, le réchauffeur est utilisé pour chauffer le liquide de refroidissement circulant dans la pile à combustible et/ou pour souffler de l'air chaud sur la pile à combustible [29]. Le réchauffeur peut être alimenté en énergie par la pile à combustible elle-même ou par une batterie.
- Dans la seconde catégorie, une batterie peut être connectée électriquement à la pile à combustible afin de forcer les cellules les plus faibles à un potentiel négatif. De la chaleur est alors produite en conséquence de la polarisation. En se réchauffant, les cellules les plus faibles vont alors atteindre les performances des autres cellules [30].
- Dans la dernière catégorie, de l'hydrogène est consommé par un brûleur catalytique. La chaleur générée sert à chauffer les gaz qui vont alors échanger leur chaleur avec les composants internes de la PEMFC [31].

Les avantages et inconvénients des méthodes de réchauffement externes sont résumés dans le tableau 1.

Tableau.1. Comparaison entre les différentes méthodes de réchauffement externes

	Réchauffeur	Batterie	Brûleur catalytique
Avantages	Rapide -La chaleur peut être utilisée pour réchauffer l'habitacle	Pas d'auxiliaire supplémentaire (couplage {PEMFC+batterie} généralement présent dans un véhicule)	Rapide -La chaleur peut être utilisée pour réchauffer l'habitacle
Inconvénients	- Températures non uniforme à l'intérieur de la PEMFC -Réduit l'efficacité énergétique du système -Augmente la masse, le volume et le coût du système	-Température non uniforme à l'intérieur de la PEMFC -Le courant délivré par la batterie peut accentuer les dégradations de la PEMFC -Long pour réchauffer le cœur de la PEMFC -Réduit l'efficacité énergétique du système	-Augmentation de la consommation d'hydrogène -Augmente la masse, le volume et le coût du système

Les méthodes utilisant une source externe pour réchauffer la pile à combustible sont efficaces et permettent d'atteindre les objectifs de température pour les démarrages à froid. Cependant, l'ajout d'auxiliaire augmente la masse, le volume, le coût et réduit l'efficacité énergétique du système.

3.2.2. Méthodes de réchauffement internes

Les méthodes de réchauffement internes peuvent être classées selon trois catégories. La première catégorie utilise le contrôle de la densité de courant ou le contrôle de la tension de la pile à combustible. La deuxième catégorie utilise une méthode de sous stoechiométrie. La troisième catégorie quant à elle utilise un mélange d'hydrogène et d'oxygène afin de provoquer une réaction exothermique dans la pile à combustible.

- Dans la première catégorie, la méthode consiste à augmenter drastiquement la densité de courant afin d'augmenter la génération de chaleur et ainsi accélérer le démarrage à température négative [24]. Il est même possible d'augmenter la densité de courant pour se trouver dans des conditions proches du court-circuit. Dans [14], les auteurs utilisent cette solution pour ses véhicules alimentés par un système pile à combustible. Cette méthode est efficace pour le réchauffement, mais en l'absence de contrôle adéquat, la PEMFC peut subir de sérieux dommages. De plus, aucune énergie électrique n'est produite dans ces conditions.
- Dans la seconde catégorie, l'apport en gaz réactif est réduit. Soit en diminuant la stoechiométrie à courant constant soit en augmentant le courant à stoechiométrie constante. Cela a pour effet d'augmenter la génération de chaleur produite par la réaction exothermique. Si la densité de courant est doublée, il est possible de doubler approximativement la chaleur générée [32].
- Une autre méthode consiste à introduire un mélange d'hydrogène et d'oxygène à la cathode (et à l'anode pour certaines méthodes) de la PEMFC [33]. Ce mélange va alors réagir avec les couches de catalyse, produisant une réaction exothermique,

permettant de réchauffer la pile à combustible. Les avantages et inconvénients des méthodes de réchauffement internes sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2. Comparaison entre les différentes méthodes de réchauffement internes

	Densité de courant / contrôle de tension	Sous-stoechiométrie	Mélange H ₂ /O ₂
Avantages	-Uniformité des températures dans la PEMFC -Efficace pour générer une quantité importante de chaleur -Pas d'auxiliaire de réchauffage supplémentaires	-Uniformité des températures dans la PEMFC -Efficace pour générer une quantité importante de chaleur -Pas d'auxiliaire de réchauffage supplémentaires	-Uniformité des températures dans la PEMFC -Efficace pour générer une quantité importante de chaleur
Inconvénients	-Une haute densité de courant sur une PEMFC à température négative peut entraîner des dégradations -La réaction électrochimique produit de l'eau qui peut alors geler	-Une haute densité de courant sur une PEMFC à température négative peut entraîner des dégradations -Nécessite une régulation de la stoechiométrie et de la densité de courant -La réaction électrochimique produit de l'eau qui peut alors geler	-Augmentation de la consommation d'hydrogène -Nécessite un système supplémentaire pour réaliser le mélange H ₂ /O ₂

3.3. Dégradations liées aux démarrages à froid

Les températures négatives sont susceptibles de provoquer des dégradations irréversibles à une PEMFC. Les démarrages à froid infructueux suite à une accumulation trop importante de glace dans les composants d'une PEMFC sont encore plus dégradants (voir figure 10).

Lorsque l'eau gèle, son volume augmente d'environ 9% [34]. Si une quantité trop importante d'eau se solidifie à l'intérieur de la pile à combustible, ce phénomène entraîne de sérieuses contraintes mécaniques sur l'ensemble. Ces sollicitations mécaniques peuvent engendrer une modification structurelle du support en carbone des couches de catalyse. La porosité du support en carbone est modifiée, réduisant l'homogénéité de la distribution des gaz sur les catalyseurs. Ces modifications structurelles diminuent également les propriétés d'évacuation de l'eau.

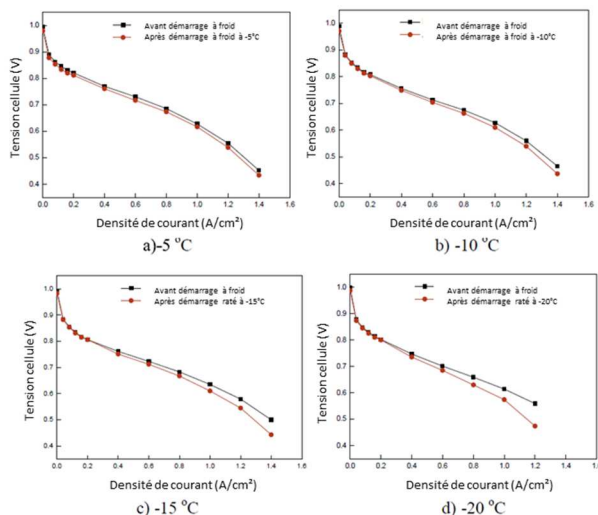


Fig.8. Courbes de polarisation d'une PEMFC avant et après des démarrages à froid à -5°C, -10°C, -15°C et -20°C [11]

La figure 8 présente les courbes de polarisation d'une PEMFC avant et après des démarrages à froid à différentes températures [11]. Les dégradations observées après les démarrages à froid à -5°C et -10°C montrent une légère perte de performance. Cependant, pour les démarrages ratés à -15°C et -20°C, on observe une baisse significative de performance, notamment à forte densité de courant. Il est donc admis qu'un démarrage infructueux à cause d'une formation de glace trop importante dégrade les performances de la PEMFC [11] [12].

3.4. Stratégies de démarrage à froid

Après avoir passé en revue les différentes solutions de démarrages et arrêts d'un système pile à combustible dans une température ambiante négative, il faut comprendre les stratégies de démarrage à froid.

Il existe deux grandes stratégies pour le démarrage à froid des piles à combustible. La première consiste à utiliser l'une des méthodes de démarrage présentées précédemment pour réchauffer rapidement la PEMFC au-dessus de 0°C (Thaw at start). La seconde quant à elle, consiste à maintenir la pile à combustible à une température positive par un système de maintien en température combiné avec une isolation thermique de la pile à combustible (Keep warm). La figure 9 illustre ces deux stratégies.

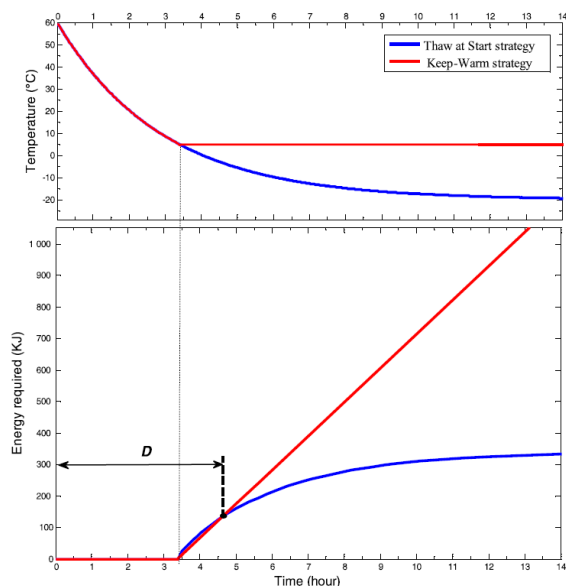


Fig.9. Stratégies de démarrage à froid : Keep warm et Thaw at start [25]

La stratégie « Keep warm » a pour avantage de permettre un démarrage plus rapide et nécessitant moins d'énergie car la pile à combustible n'atteint jamais une température inférieure à 0°C. De plus cette stratégie permet de s'affranchir des dégradations liées à la solidification de l'eau dans ses composants internes. Cependant, cette stratégie occasionne une consommation permanente d'énergie afin de maintenir la pile à combustible en température, ce qui la rend inutilisable pour des durées d'arrêt trop prolongées.

La durée D, illustrée sur la figure 9, représente la durée d'arrêt pendant laquelle la stratégie de maintien en température consommera moins d'énergie que la première. Passé cette durée, la consommation d'énergie sera supérieure à celle de la première méthode et sera proportionnelle à la durée d'arrêt du système. La consommation d'énergie de la première méthode sera toujours la même une fois que la pile à combustible est à température ambiante et sera indépendante de la durée d'arrêt. Le tableau 3 présente les avantages et inconvénients des deux méthodes.

Tableau 3. Comparaison des stratégies de démarrage à froid

	Keep warm	Thaw at start
Avantages	-Limite les dégradations causées par les températures négatives -Durée de démarrage du système réduite -Requiert moins d'énergie lors du démarrage	-L'énergie consommée est indépendante de la durée de parking -Requiert moins d'énergie pour les longues durées de parking
Inconvénients	-Consomme de l'énergie en continu -Inadaptée pour les longues durées de parking -Requiert l'ajout d'une isolation thermique de la PEMFC pour être efficace	-Une grande quantité d'énergie est nécessaire au démarrage -Des dégradations de la PEMFC peuvent être engendrées par les températures négatives -Temps de démarrage plus long

La stratégie de maintien au chaud est donc plus efficace pour des durées d'arrêts courtes. L'autre stratégie est quant à elle efficace pour des arrêts de longues durées. Cependant, comme la durée d'arrêt d'un véhicule ne peut pas être prédite, aucune de ces deux stratégies ne peut être présentée comme idéale.

4. CONCLUSION

Cet article a pour objectif de mieux comprendre les contraintes subies par un système pile à combustible embarqué dans le domaine du transport. Le nombre d'études expérimentales de démarrages et arrêts et de démarrages à froid représentatives d'un système embarqué est à ce jour faible dans la littérature.

Le contrôle des différents paramètres de fonctionnement dans un système embarqué est une contrainte majeure. En effet, afin de fonctionner dans des conditions optimales et de limiter les dégradations subies et de maximiser ses performances, une PEMFC a besoin d'un contrôle précis de ses différentes variables (hygrométrie, température, pression des gaz, qualités des gaz réactifs). La maîtrise sur ces éléments est limitée par les propriétés intrinsèques d'un système embarqué. Le système sera également soumis aux contraintes de son environnement (températures extrêmes, vibrations).

Une attention particulière est faite sur les cycles de démarrages et arrêts qui sont responsables d'une part importante des dégradations subies par une pile à combustible de type PEMFC. Il en ressort que plusieurs stratégies viables existent,

mais que certaines augmentent le niveau de complexité du système. Les plus adaptées pour un système embarqué sont les stratégies de purge à l'air et de consommation de l'oxygène.

Une autre section importante de cet article se focalise sur les mécanismes de formation de glace et sur les stratégies de démarrage à froid. Une stratégie idéale doit permettre un démarrage rapide, une consommation énergétique faible et un besoin en ressource auxiliaire minimal. Les futurs travaux de recherche devraient alors se focaliser sur les stratégies de réchauffement dites internes afin de les optimiser car elles sont les plus adaptées pour les applications embarquées.

5. REFERENCES

- [1] S. Chalk SG et al., « The new generation of vehicles: market opportunities for fuel cell », *Journal of Power Sources* 61, 7-13 (1996).
- [2] M. Jinfeng Wu et al., « A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigations strategies », *Journal of Power Sources* 184, 104-119 (2008).
- [3] A. Yun Wang et al., « Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review », *Materials Today* 32, 178-203 (2020).
- [4] W. Yong Tang et al., « Experimental investigation on the dynamic performance of a hybrid PEM fuel cell/battery system for lightweight electric vehicle application », *Applied Energy* 88, 68-76 (2010).
- [5] L. Lin Wang et al., « A parametric study of PEM fuel cell performances », *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 1263-1272 (2003).
- [6] Z. Roshanak Banan et al., « Combined effects of environmental vibrations and hygrothermal fatigue on mechanical damage in PEM fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 1911-1922 (2014).
- [7] P. Tong Zhang et al., « A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition », *Applied Energy* 223, 249-262 (2018).
- [8] Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, U.S. Department of Energy (2012).
- [9] B. Eva Schießwohl et al., « Experimental investigation of parameters influencing the freeze start ability of a fuel cell system », *Journal of Power Sources* 193, 107-105 (2008).
- [10] X. Rui Lin et al., « Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology », *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 18369-18378 (2014).
- [11] S. Yongping Hou et al., « Experimental investigation of the steady-state efficiency of fuel cell stack under strengthened road vibrating condition », *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 3767-3772 (2013).
- [12] T. Pucheng Pei et al., « A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime », *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 3829-3836 (2008).
- [13] S. Dong Kyu Kim et al., « Parametric study on interaction of blower and back pressure control valve for a 80-kW class PEM fuel cell vehicle », *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 17595-17615 (2016).
- [14] R. Lina et al., « Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell », *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2369-2376 (2008).
- [15] F. Harel et al., « PEMFC Durability Test under Specific Dynamic Current Solicitation, Linked to a Vehicle Road Cycle », *Fuel Cells* 07 No 2, 142-152 (2007).
- [16] M. Xueke Wang et al., « Dynamic response of proton exchange membrane fuel cell under mechanical vibration », *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 16287-16295 (2016).
- [17] W. Yongping Hou et al., « Effect of strengthened road vibration on performance degradation of PEM fuel cell stack », *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 5123-5134 (2015).
- [18] C. Meier et al., « Degradation Mechanisms of Pt/C Fuel Cell Catalysts under Simulated Start-Stop Conditions », *ACS Catalysis* 2, 832-843 (2012).
- [19] L. Alejandro Oyarce et al., « Comparing shut-down strategies for proton exchange membrane fuel », *Journal of Power Sources* 254, 232-240 (2013).
- [20] U.S. Patent 6,887,599 B2, (2005).
- [21] P. Yi Yu et al., « Effect of gas shutoff sequences on the degradation of proton exchange membrane fuel cells with dummy load during startup and shutdown cycles », *Electrochimica Acta* 71, 181-193 (2012).
- [22] U.S. Patent 6,858,336 B2, (2005).
- [23] J. Yueqi Luo et al., « Cold start of proton exchange membrane fuel cell », *Progress in Energy and Combustion Science* 64, 29-61 (2017).
- [24] W. Fangming Jiang, « Potentiostatic Start-Up of PEMFCs from Subzero Temperatures », *Journal of The Electrochemical Society* 155, 743-751 (2008).
- [25] A. Amadou et al., « A Comprehensive Review of Solutions and Strategies for Cold Start of Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *IEEE Access* 4, 4989-5002 (2016).
- [26] K. Sung Il Kim et al., « Effective purge method with addition of hydrogen on the cathode side for cold start in PEM fuel cell », *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 11357-11369 (2013).
- [27] K. Kah-Young Song et al., « Effect of air purging and dry operation on durability of PEMFC under freeze/thaw cycles », *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 12417-12426 (2011).
- [28] K. Young Sang Kim et al., « Study on a purge method using pressure reduction for effective water removal in polymer electrolyte membrane fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 9473-9484 (2015).
- [29] U.S. patent 6777115, (2004).
- [30] U.S. patent 6727013, (2004).
- [31] U.S. patent PCT/US2005/003357, (2005).
- [32] U.S. patent 6329089B1, (2000).
- [33] X. Yueqi Luo et al., « Catalytic hydrogen-oxygen reaction in anode and cathode for cold start of proton exchange membrane fuel cell », *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 10293-10307 (2015).
- [34] G. Hepler, « Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions », *Canadian Journal of Chemistry* 47, 4613-4617 (1969).
- [35] D. Weitong Pan et al., « Thermal stability analysis of cold start processes in PEM fuel cells », *Applied Energy* 261, 114430 (2020).
- [36] A. Amamou et al., « Thermal management strategies for cold start of automotive PEMFC », *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, (2015).
- [37] R. Lin et al., « Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell », *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2369-2376 (2008).
- [38] Recent advances in Toyota FCHV-adv fuel cell system, *ECS Meeting* 218, 1947-1957 (2010).
- [39] L. Lin Wang, « A parametric study of PEM fuel cell performances », *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 1263-1272 (2003).