

Vers la modélisation des phénomènes réversibles impactant le vieillissement des piles à combustible

Miłosz TKACZEN¹, Antony PLAIT¹, Jérémie REGNIER¹, Christophe TURPIN¹, Guillaume SERRE²

¹ Toulouse INP, LAPLACE, CNRS, UT, Toulouse, France

² CEA, LITEN, DEHT, F-38054, Grenoble, France

RESUME – Dans le cadre du développement des systèmes de piles à combustible (PàC), il est essentiel de caractériser leur comportement au fil du temps. Cela implique une étude approfondie des différents phénomènes de vieillissement susceptibles de se produire au cœur de la PàC. Parmi ces phénomènes, les phénomènes réversibles occupent une place importante et ne peuvent être négligés. Cette thématique mérite donc d’être étudiée en détail afin de mieux les maîtriser et d’agir en amont pour éviter une dégradation majeure. Nous aborderons tout d’abord les phénomènes de dégradation, en mettant en évidence l’impact qu’une gestion inadéquate des phénomènes réversibles peut avoir sur les performances des PàC. Enfin, nous présenterons l’outil MePHYSTO et la contribution du laboratoire LAPLACE, qui est en train d’intégrer un module spécifique pour la prise en compte de ces phénomènes réversibles.

Mots-clés — *Modélisation, pile à combustible, vieillissement, durabilité, durée de vie, phénomènes réversibles, engorgement.*

1. INTRODUCTION

Dans le contexte de la transition vers les énergies renouvelables, les piles à combustible (PàC) occupent une position stratégique en tant que sources d’énergie propre. Toutefois, à l’instar de tout système technique, les PEMFC (piles à combustible à membrane échangeuse de protons) subissent une dégradation progressive de leurs composants, ce qui impacte négativement leur efficacité globale et réduit leur durée de vie. Une compréhension approfondie des mécanismes de vieillissement est donc cruciale pour renforcer leur durabilité et favoriser leur adoption à grande échelle [1].

Les phénomènes réversibles peuvent être atténués, permettant un regain de performances, grâce à diverses actions telles que les arrêts et redémarrages ou l’application de séquences spécifiques à tensions élevées au niveau de la cellule. Selon la littérature, ces phénomènes sont principalement liés à l’engorgement progressif des couches catalytiques et l’accumulation de résidus d’oxydes de platine, issus de cycles répétés d’oxydation et de réduction du catalyseur. Ces mécanismes se développent généralement sur de longues périodes de fonctionnement. Grâce à l’expérience acquise au cours de campagnes de vieillissement menées au LAPLACE, un vieillissement accéléré a été observé lorsque les phénomènes réversibles se sont déployés de manière significative.

Ce travail s’inscrit dans une démarche visant à approfondir les connaissances sur les phénomènes de vieillissement des PEMFC. Ce papier se concentrera sur l’intégration des phénomènes réversibles à travers une modélisation détaillée de

l’engorgement des couches actives dans les PEMFC. Ce phénomène pouvant entraîner une réduction de la surface active disponible et, potentiellement, une augmentation locale de la distribution des densités de courant.

Tout d’abord, les grands mécanismes de vieillissement irréversibles seront rappelés et décrits en intégrant l’évolution de la technologie des piles à combustible de type PEM fonctionnant à basse température. Puis, toujours dans le cadre de cette évolution technologique, les phénomènes réversibles seront définis et décrits. Un focus sera ensuite fait sur les phénomènes réversibles liés à la gestion de l’eau dans la pile à combustible. Les enjeux de la modélisation de ces phénomènes réversibles seront décrits. Enfin, le logiciel MEPHYSTO, développé par le CEA LITEN et partagé avec le LAPLACE dans le cadre du projet DURASYS-PAC [2], sera rapidement décrit. Il sera mis en évidence que le développement d’une brique de modélisation dédiée à ces phénomènes est indispensable afin de mieux comprendre et anticiper son impact sur les performances des PEMFC.

2. PHENOMENES DE VIEILLISSEMENT

La dégradation des composants des PEMFC est influencée par une combinaison de facteurs chimiques, mécaniques et thermiques. La dissolution du catalyseur, l’amincissement de la membrane et la détérioration de la couche de diffusion des gaz participent à une diminution progressive de l’efficacité des PàC. De plus, des facteurs opérationnels tels que les variations de température ou de pression ainsi que des déficits en gaz (*starvation*) aggravent ces mécanismes de dégradation (Fig. 1), rendant essentiel le développement de modèles robustes capables de prédire et de limiter le vieillissement dans des conditions réelles.

Pour étudier l’impact de ces phénomènes sur le fonctionnement des PEMFC, il est capital d’analyser le fonctionnement de chaque composant et la manière dont leurs propriétés évoluent lorsqu’ils sont soumis à certaines conditions. Pour cela, des essais en laboratoire ont permis de fournir des résultats précis sur les dépendances électrochimiques observées au cours de différentes études. Connaître ces processus permet de mettre en place de nouvelles stratégies d’atténuation afin de prolonger la durabilité et améliorer les performances.

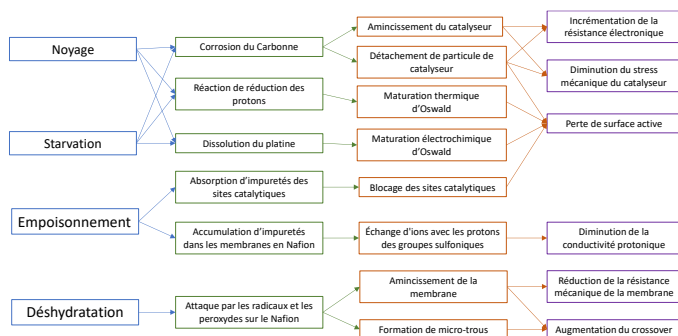


Fig. 1. Phénomènes de dégradation [3].

2.1. Dégradation des couches catalytiques

La dégradation des catalyseurs à base de platine dans les PEMFC peut être attribuée à trois phénomènes principaux : l'agglomération et la croissance des particules de platine, la perte et la migration du platine, ainsi que la contamination des sites actifs. La diminution de la surface active de la couche catalytique est principalement causée par la dissolution du platine sous forme d'ions simples. Comme le montre la Fig. 2, l'agglomération des particules de platine (maturation d'Ostwald), désigne le processus par lequel les ions de platine se regroupent pour former des particules plus grandes en raison de leur instabilité thermodynamique. Ce phénomène entraîne une réduction de la surface active effective du catalyseur (diminution de l'efficacité).

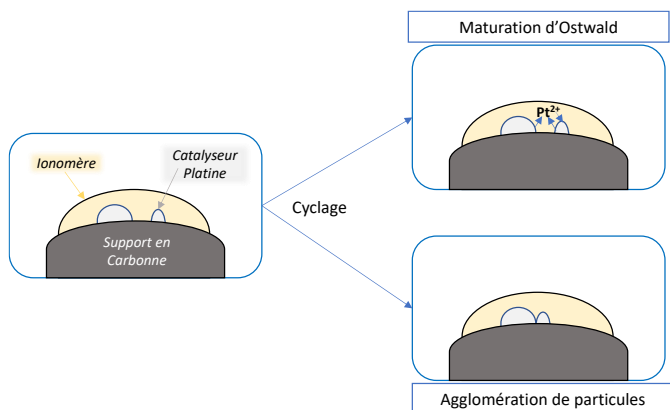


Fig. 2. Mécanisme de dissolution du platine et de maturation d'Ostwald [4].

Sous l'effet de cycles répétés de démarrage/arrêt, le platine peut s'oxyder puis se dissoudre dans l'électrolyte acide, avant de migrer et de se redéposer soit sous forme de particules de plus grande taille, soit au sein même de la membrane. Ce mécanisme, relevant également de la maturation d'Ostwald, favorise la croissance des particules les plus volumineuses aux dépens des plus petites, entraînant une diminution de la surface catalytique disponible pour les réactions électrochimiques. Des études ont montré que plus la teneur initiale en platine est faible, notamment dans le cas de couches catalytiques amincies pour des raisons économiques ou de performance, plus la perte relative de platine est prononcée, en raison de taux de dissolution localement plus élevés. À long terme, ce phénomène se traduit par une réduction significative de la surface électrochimique active et une baisse progressive de la tension de sortie de la pile [5].

La contamination des sites actifs peut résulter de la migration d'espèces indésirables vers la couche catalytique. Des cations métalliques issus de la corrosion de composants en amont ou des impuretés présentes dans les gaz d'alimentation (par exemple le sulfure d'hydrogène) peuvent se fixer sur les sites actifs du platine, entraînant un empoisonnement catalytique. Cette contamination provoque une baisse de performance qui est, dans

certains cas, réversible si les espèces adsorbées sont régulièrement éliminées. Toutefois, le piégeage du sulfure d'hydrogène est un phénomène cumulatif et majoritairement irréversible dans des conditions d'exploitation normales. Seuls des traitements spécifiques, comme les nettoyages électrochimiques, permettent une récupération partielle de l'activité catalytique [6].

2.2. Dégradation de la membrane

La membrane échangeuse de protons, élément central de la pile à combustible, peut être exposée à diverses conditions qui peuvent affecter son intégrité. Les variations du niveau d'eau (absorption / séchage), entraînent un gonflement et un rétrécissement régulier, provoquant son usure mécanique. Des trous microscopiques se forment, rendant la membrane plus vulnérable aux dommages lors de l'utilisation prolongée. Ces défaillances favorisent le *cross-over* des gaz, générant des points chauds et des zones sèches (combustion catalytique de l'hydrogène dans la cathode), ce qui provoque une distribution thermique inhomogène, réduisant ainsi sa durabilité.

Le phénomène de *cross-over* désigne la diffusion indésirable de l'hydrogène et de l'oxygène à travers la membrane d'une PàC. Il peut aussi désigner la diffusion d'azote au travers la membrane qui ne sera pas abordée dans cet article. Bien qu'inévitable même aux premiers stades de fonctionnement (polymère constitutif de la membrane PEM basse température non parfaitement étanche aux gaz), ce phénomène s'intensifie avec le vieillissement de la membrane, notamment lorsque celle-ci s'amincit ou présente des micro-défauts. Lorsque l'hydrogène diffuse jusqu'à la cathode et réagit directement avec l'oxygène, une combustion catalytique localisée se produit, générant un excès de chaleur. Cette réaction exothermique favorise la formation de micro-trous le long du trajet du *cross-over*. La combustion catalytique de l'hydrogène, couplée à une dissipation thermique insuffisante, engendre des zones chaudes concentrées autour de ces micro-trous. Des études ont montré que ces zones sont particulièrement sujettes à une concentration accrue de défauts, initiant ainsi un cycle d'auto-amplification de la dégradation de la membrane [7] (effet « boule de neige »).

Un mécanisme de dégradation moins visible mais tout aussi critique est la dégradation chimique de la membrane. Ce processus est étroitement lié au phénomène de *cross-over* mentionné précédemment : la diffusion simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène à travers la membrane peut entraîner la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), tant à la surface du catalyseur qu'au sein même de la membrane. En présence d'ions métalliques de transition (issus notamment de la corrosion de composants métalliques), le H_2O_2 peut se décomposer en radicaux hydroxyles ($-OH$) et autres espèces réactives de l'oxygène. Ces radicaux sont extrêmement agressifs et attaquent la structure polymère de la membrane, entraînant son empoisonnement chimique, une dégradation moléculaire progressive et un aminçissement irréversible. Cette détérioration conduit à une baisse de la conductivité protonique, ainsi qu'à une perte d'intégrité mécanique de la membrane, affectant directement les performances et la durabilité de la PàC [8].

2.3. Dégradation des couches de diffusion des gaz

La couche de diffusion des gaz (GDL) peut être composée de différents types de carbone poreux plus ou moins graphitisé (fonction du coût recherché), ce qui peut la rendre vulnérable à la corrosion par oxydation en fonction du choix du type de carbone. Deux types de situation entraînent une corrosion particulièrement marquée du carbone : i) les situations

d'appauvrissement en gaz réactifs lors de variations rapides de charge, ii) les phases de démarrage suivant un arrêt en utilisant de l'air pour chasser l'hydrogène. Dans ces deux cas, les conditions sont réunies pour solliciter la réaction de corrosion du carbone : i) le courant est imposé à la pile à combustible et la réaction de corrosion du carbone vient compenser en partie un déficit local de courant dû à l'appauvrissement en gaz temporaire, ii) lors du démarrage, le front d'hydrogène qui chasse l'air utilisé lors de l'arrêt provoque des conditions complexes et temporaires (le temps de passage du front) qui sollicitent la corrosion du carbone.

Par ailleurs, les couches de diffusion en carbone poreux sont traitées par un dépôt de téflon afin de défavoriser l'accumulation d'eau au sein des pores. Ces dépôts de téflon vont malheureusement se dégrader au fil du temps. Ce phénomène est accentué lors des cycles fréquents d'hydratation et de déshydratation que subit la pile à combustible durant son fonctionnement, notamment lors des phases de démarrage/arrêt en conditions de température négatives ou de variations rapides de charge.

Au final, la dégradation du matériau carboné entraîne une déstructuration progressive de la structure poreuse en carbone (la taille moyenne des pores grossit) entraînant aussi une perte d'hydrophobicité (perte de support du téflon). Cumulé aux dégradations du téflon par ailleurs, cela conduit à une accumulation d'eau dans les couches de diffusion qui va augmenter au fil du temps avec tous les effets d'accélération du vieillissement de la couche catalytique qui s'en suivent. Dans une moindre mesure, une augmentation de la résistivité électrique de la GDL se produira progressivement, altérant la conductivité électronique et donc la capacité à transporter efficacement les électrons depuis la zone réactionnelle vers le collecteur de courant. Tout cela se traduit par une diminution de la performance électrique de la pile.

Bien que la GDL partage certains mécanismes de dégradation similaires à ceux de la couche catalytique, en raison de la nature proche des matériaux utilisés, elle fait encore l'objet de moins d'études approfondies. Pourtant, son rôle est crucial : elle assure non seulement le transport des électrons, mais également la gestion des flux gazeux et la régulation de l'humidité au sein de la cellule. Une dégradation de la GDL peut ainsi impacter de manière significative l'homogénéité de la réaction électrochimique et la durabilité globale de la PàC.

2.4. Corrosion des plaques bipolaires

Les plaques bipolaires, qui assurent la distribution des gaz réactifs et le maintien mécanique de la pile à combustible, sont principalement exposées aux phénomènes de corrosion. Des matériaux tels que le graphite, l'acier inoxydable ou certains alliages métalliques ou encore certains composites sont couramment utilisés, en raison de leur bonne conductivité électrique et de leur résistance intrinsèque à la corrosion. Toutefois, pour les plaques métalliques leur fonctionnement dans un environnement acide, issu de la dissociation des matériaux ionomères comme le Nafion (acide perfluorosulfonique) en présence d'eau, constitue un défi majeur. Bien que ces plaques soient généralement robustes face à l'oxydation et aux sollicitations mécaniques, la corrosion acide peut entraîner leur dissolution progressive, libérant ainsi des ions métalliques. Ces derniers peuvent migrer vers la membrane, la contaminer, la dégrader chimiquement, réduire sa conductivité protonique, et augmenter la résistivité électrique globale du système.

Face à ces enjeux, des efforts considérables sont consacrés à la sélection de matériaux plus adaptés pour limiter la dégradation des plaques bipolaires. Les plaques en graphite, très résistantes à la corrosion et hautement conductrices, ont été largement utilisées dans les premières générations de PEMFC. Cependant, leur coût élevé, leur relative fragilité et la complexité de leur fabrication ont freiné leur adoption à grande échelle. Les systèmes PEMFC modernes se tournent majoritairement vers des plaques bipolaires métalliques, notamment en acier inoxydable ou en alliages de titane, souvent recouverts de revêtements protecteurs. Ces matériaux permettent des conceptions plus compactes et offrent une meilleure résistance mécanique, mais restent sensibles à la corrosion dans l'environnement acide et humide caractéristique des PEMFC [9]. Malgré tout l'engouement pour les plaques métalliques, les plaques en composite continuent à être développées pour des applications exigeant de très longue durée de vie comme la mobilité lourde. Le challenge pour ces plaques fabriquer par moulage consiste à trouver des solutions pour descendre en épaisseur et venir concurrencer dans une certaine mesure les plaques métalliques.

3. ETUDE DES PHENOMENES REVERSIBLES

3.1. Phénomènes réversibles

Les phénomènes dits « réversibles » sont propres à la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionnant à basse température (LT-PEMFC), c'est-à-dire à des températures inférieures à 80 °C. On les qualifie de réversibles car leur effet négatif sur la tension de la pile peut être, au moins partiellement, compensé par certaines actions telles que des cycles d'arrêt/redémarrage ou encore l'application de séquences de fonctionnement spécifiques à haute tension au niveau de la cellule. La Fig. 3 illustre de manière schématique l'influence positive de ces actions dites régénératives sur la tension de la pile.

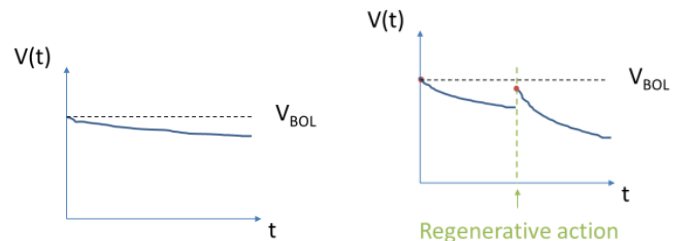


Fig. 3. Illustration de l'effet d'une action régénérative sur la tension de la pile à combustible (récupération partielle des performances).

D'après la littérature, ces phénomènes réversibles sont principalement liés à deux mécanismes : l'engorgement progressif des couches catalytiques (eau) [10]-[12] et l'accumulation de résidus d'oxydes de platine [13]-[15], générés au fil des cycles répétés d'oxydation et de réduction du catalyseur. Une autre cause fréquemment mentionnée est l'adsorption de résidus issus de la membrane sur les sites actifs du catalyseur [14], [16]-[17]. Tous ces mécanismes ont pour point commun de se manifester après de longues durées de fonctionnement, typiquement de plusieurs dizaines d'heures.

Ces phénomènes « réversibles » ont été observés dans plusieurs études à ce jour. Toutefois, ils demeurent encore relativement peu étudiés et mal compris dans le détail [18]-[20], et leur maîtrise reste difficile. La modélisation de ces phénomènes s'avère particulièrement complexe, en raison de l'interaction simultanée de multiples mécanismes physiques, chimiques et électrochimiques, souvent sensibles aux conditions de fonctionnement.

Au laboratoire Laplace, les phénomènes réversibles ont été largement étudiés à travers plusieurs campagnes expérimentales d'endurance. Ces travaux ont permis de mieux comprendre l'évolution des performances des piles à combustible dans le temps et d'identifier des méthodes de régénération partielle. Un résumé de ces résultats expérimentaux sera présenté dans la suite du document.

Les essais ont été réalisés à courant constant et dans des conditions d'exploitation fixes, comprenant la température, la pression et les sur-stœchiométries des gaz [21]. Les tensions mesurées montrent clairement des phénomènes réversibles, la régénération correspondant ici à des cycles arrêt-démarrage permettant de caractériser l'évolution des performances, notamment via les courbes de polarisation (Fig. 4).

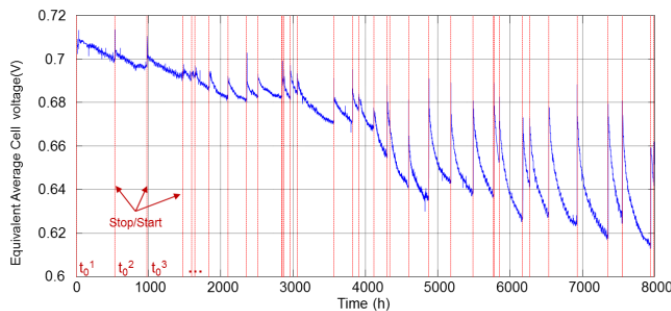


Fig. 4. Illustration de l'effet d'une action régénérative sur la tension de la pile à combustible (récupération partielle des performances) [21].

L'amplitude de ces phénomènes réversibles augmente progressivement au cours de la campagne, atteignant des valeurs significatives dans la seconde moitié de la campagne.

Les phénomènes réversibles ont été plus ou moins marqués sur différentes campagnes, lesquelles ont été arrêtées lorsque le taux de cross-over d'hydrogène est devenu trop élevé. Cependant, la dégradation moyenne de la tension, reste faible. Autrement dit, la pile à combustible ne présente pas de véritable usure, mais l'arrêt des tests de vieillissement est imposé par des raisons de sécurité liées à un cross-over d'hydrogène excessif. Aucune stratégie spécifique d'arrêt/démarrage n'a été mise en place pour cette campagne présentée ici à titre d'illustration emblématique : les cycles étaient espacés et déclenchés uniquement en cas de chute notable de tension, ce qui entraînait l'interruption des tests pour effectuer des caractérisations.

D'autres études expérimentales ont été réalisées avec des profils de courant dynamiques sur des stacks LT-PEMFC fonctionnant en H_2 /air [22]. Elles montrent que la stratégie de deux arrêts/démarrages par semaine semble efficace pour limiter le développement des phénomènes réversibles. Par ailleurs, le phénomène de crossover d'hydrogène a peu évolué, voire pas du tout, durant ces essais.

3.2. Gestion de l'eau

Dans cette section, l'accent est mis sur les phénomènes réversibles liés au fonctionnement des PEMFC, en particulier ceux induits par une gestion inadéquate de l'eau dans les couches actives.

Une gestion efficace de l'eau est essentielle à la performance à long terme des PEMFC. Lors du fonctionnement, l'eau est produite à la cathode par la réduction de l'oxygène. Par ailleurs, de l'eau est transportée à travers la membrane de l'anode vers la cathode par dragage électro-osmotique liée au processus de conduction ionique. La seule voie naturelle de retour vers l'anode est la rétro-diffusion, un mécanisme beaucoup plus lent

mais qui joue un rôle de plus en plus déterminant avec la très forte diminution de l'épaisseur de la membrane ces dernières années. A tel point qu'il fait malheureusement plus que compenser le mouvement d'eau de l'anode à la cathode et peut provoquer une accumulation lente d'eau à l'anode suivant la gestion fluidique anodique. Enfin, de l'eau est amenée sous forme vapeur à minima via l'air injecté dans la pile à combustible afin de compenser un effet déshydratant de la membrane lié à la convection forcée de l'azote qui rentre et doit ressortir de l'eau ; cet azote est favorable pour évacuer l'eau produite mais peu assécher tout particulièrement l'entrée de la pile à combustible.

Si l'évacuation de l'eau (par évaporation, capillarité, diffusion, convection forcée, etc.) est insuffisante par rapport à sa production et à son transport, un excès d'eau liquide s'accumule dans la cellule. Cette accumulation, appelée engorgement voire noyage, obstrue les pores du catalyseur et les canaux de circulation des gaz, limitant l'accès des réactifs et augmentant considérablement la résistance au transport de masse. À l'inverse, si l'évacuation est trop importante, la membrane et l'ionomère risquent de se déshydrater. Une membrane asséchée voit sa conductivité protonique chuter drastiquement (jusqu'à 300 fois inférieure à celle d'une membrane hydratée) et peut subir des fissurations ou un délaminage. Il est donc crucial de maintenir un équilibre fin entre hydratation de la membrane et évacuation de l'eau pour préserver les performances de la pile [23].

Une mauvaise gestion de l'eau ne provoque pas seulement des baisses de performance réversibles, mais peut également accélérer des mécanismes de dégradation irréversibles. Par exemple, un engorgement prolongé de la cathode peut provoquer un manque d'oxygène dans certaines zones de l'électrode, entraînant une élévation locale du potentiel au-delà des conditions normales de fonctionnement. Ces conditions favorisent la corrosion du support en carbone du catalyseur, provoquant le détachement du carbone ainsi que celui des nanoparticules de platine. Des études ont d'ailleurs montré que l'accumulation d'eau dans certaines régions, notamment près des entrées de gaz, est associée à une dégradation accélérée selon les mêmes mécanismes que ceux observés dans les zones sèches de la cellule. À l'inverse, une humidification insuffisante et le l'assèchement de la membrane rendent le polymère plus fragile : des analyses post-mortem de cellules vieilles révèlent que les zones exposées à un faible taux d'humidité relative présentent des membranes fissurées et perforées. Chaque cycle d'humidification/assèchement induit une dilatation ou contraction du matériau, initialement réversible, mais qui, à long terme, engendre des contraintes mécaniques répétées menant à des dommages structuraux irréversibles [3].

L'un des moyens de contrôler par conception l'évacuation de l'eau consiste à inclure une couche microporeuse située entre la couche catalytique et la couche de diffusion gazeuse. Cette couche intermédiaire assure une transition progressive entre les deux milieux en termes de porosité (nano $\rightarrow$ micro $\rightarrow$ méso), permettant de retenir juste assez d'eau liquide pour maintenir une bonne hydratation de la membrane, tout en facilitant l'évacuation de l'excès d'eau vers la GDL, comme illustré en Fig. 5 cas(a). En l'absence de cette couche microporeuse, des études ont montré une moindre capacité à équilibrer le bilan hydrique de la cellule (cas (b)). Dans ces conditions, les pores de la GDL et les canaux à gaz peuvent se remplir d'eau, créant une barrière physique qui entrave à la fois le transfert de l'oxygène et l'évacuation de l'eau. Il en résulte une diminution notable des performances de la pile [24].

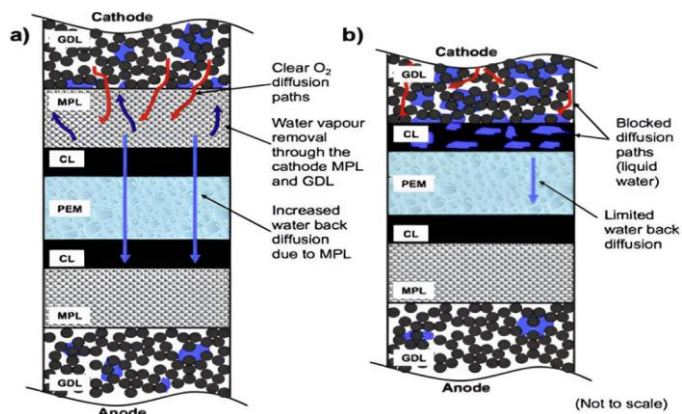


Fig. 5. Représentation du modèle de transport de l'eau : (a) avec couche microporeuse ; (b) sans couche microporeuse [24].

Un autre lien entre phénomènes réversibles et irréversibles découle de l'évolution des propriétés des matériaux. Lorsque le carbone de la couche catalytique se corrode et se transforme en CO_2 qui sort de la cellule de manière irréversible, le matériau hydrophobe, le téflon, qui est mis sur la surface interne des pores à la fabrication, se désagrège progressivement. Les cyclages hydriques conduisent également à la dégradation progressive du téflon. Ainsi, les milieux diffusants autrefois hydrophobes peuvent devenir plus hydrophiles. Une GDL ou une couche catalytique plus hydrophile a tendance à retenir l'eau, favorisant l'engorgement. Cela crée une boucle de rétroaction : un premier épisode de noyage peut déclencher la corrosion du carbone, rendant l'électrode plus sujette à de futures noyages et amplifiant la perte de performance.

De même, les cycles répétés de tension provoquent la formation cyclique et la réduction des oxydes de platine sur le catalyseur. Si la formation d'oxyde de platine est un phénomène réversible qui réduit temporairement l'activité, des cycles fréquents à haut potentiel accélèrent également la dissolution à long terme de platine et la croissance des particules.

Ainsi, si des phénomènes réversibles comme le noyage ou la formation d'oxyde de Pt surviennent trop souvent ou dans des conditions extrêmes, ils peuvent enclencher un vieillissement irréversible tel que la dégradation du support carbone et la perte de surface électrochimique active. L'allègement de ces contraintes nécessite un contrôle rigoureux des conditions d'exploitation afin que les pertes de performance réversibles ne poussent pas systématiquement les matériaux dans des régimes dommageables [7].

Traiter efficacement les problématiques d'eau réversibles permet de ralentir le vieillissement irréversible des PEMFC. Des études ont montré que les pertes de performance dues au noyage peuvent souvent être récupérées par l'arrêt temporaire de la cellule et une purge des gaz. En revanche, si le noyage persiste, le manque en oxygène et les gradients thermiques associés peuvent provoquer des dommages irréversibles. C'est pourquoi des stratégies de gestion de l'eau sont mises en œuvre pour évacuer l'excès d'eau liquide avant que ces effets ne s'aggravent. En maintenant un équilibre hydrique, la fréquence et l'intensité des phénomènes réversibles tels que le noyage ou l'assèchement sont réduites, limitant ainsi leur rôle dans la dégradation à long terme. En résumé, une gestion rigoureuse de l'eau contribue à préserver la membrane, le catalyseur, et plus largement la durabilité de la pile.

4. MODÉLISATION

Pour offrir un modèle précis, une modélisation complexe est nécessaire, intégrant une large gamme de phénomènes se produisant à l'intérieur d'une PEMFC. Le laboratoire LAPLACE s'engage activement dans une démarche de mutualisation des connaissances et des résultats obtenus par différents laboratoires, afin de favoriser un développement accéléré de la filière hydrogène. Dans cette optique, un effort particulier est consacré à la poursuite du développement de l'un des outils les plus performants pour la modélisation des PEMFC : MePHYSTO, acronyme de MultiPHYsical Simulation Tool.

Cet outil de modélisation multiphysique intègre des phénomènes couplés tels que le transport des protons, des électrons, des gaz, de la chaleur et de l'eau au sein de la pile, tout en permettant l'analyse des différents composants, comme illustré en Fig. 6 (couche catalytique, membrane, GDL...).

Dans le cadre de la modélisation du vieillissement, MePHYSTO permet de simuler les effets de la dégradation des matériaux sur les performances à long terme, offrant ainsi une vision approfondie de l'impact des mécanismes de vieillissement sur la durabilité des PEMFC.

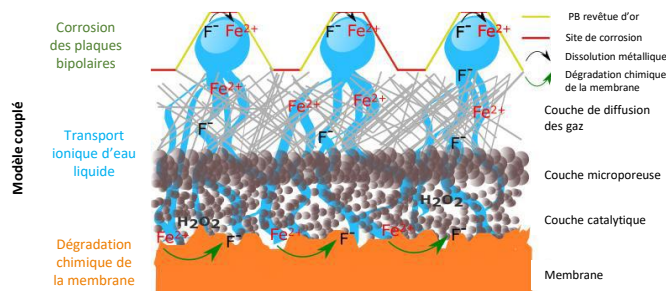


Fig. 6. Modèles couplés : corrosion des plaques bipolaires et dégradation chimique de la membrane [25].

Une analyse approfondie des phénomènes pris en compte dans MePHYSTO nous a permis de mettre en évidence la nécessité de mieux comprendre et modéliser l'engorgement des couches actives, en se concentrant notamment sur le phénomène d'accumulation progressive d'eau. La modélisation de ces phénomènes est actuellement en cours à l'aide de l'outil multiphysique MePHYSTO.

5. CONCLUSIONS

Ce travail s'inscrit dans une démarche visant à intégrer les effets du vieillissement dans la modélisation multiphysique des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Après une revue approfondie des mécanismes de dégradation, qu'ils soient irréversibles ou réversibles, une attention particulière a été portée sur ces derniers, notamment en lien avec l'accumulation progressive d'eau dans les couches actives.

L'étude met en évidence l'impact de l'engorgement sur les performances, en particulier la chute d'efficacité liée à l'obstruction des voies de transport des réactifs.

Dans ce cadre, le logiciel multiphysique MePHYSTO est mobilisé. Une brique spécifique dédiée à la modélisation de ces phénomènes transitoires et en partie réversibles liés à la gestion de l'eau est actuellement en cours d'intégration, renforçant les capacités prédictives de l'outil pour l'analyse du vieillissement et l'optimisation du fonctionnement des PEMFC.

6. REFERENCES

- [1] H.W. Wu, "A review of recent development: transport and performance modeling of PEM fuel cells", *Appl. Energy*, 165, 81-106, 2016. Doi: 10.1016/j.apenergy.2015.12.075
- [2] DURASYS-PAC Project, <https://www.pepr-hydrogene.fr/projets/durasys-pac/>, visited on january 2025.
- [3] A. Sorrentino, K. Sundmacher, and T. Vidakovic-Koch. "Polymer electrolyte fuel cell degradation mechanisms and their diagnosis by frequency response analysis methods: A review", *Energies*, vol. 13 no. 21, 5825, 2020. Doi: 10.3390/en13215825
- [4] B. Wu, M. Zhao, W. Shi, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, J. Gu, and Z. Zou, "The degradation study of nafion/ptfe composite membrane in pem fuel cell under accelerated stress tests", *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(26):14381-14390, 2014. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.142
- [5] K. Ehelebe, J. Knöppel, M. Bierling, B. Mayerhöfer, T. Böhm, N. Kulyk, S. Thiele, K.J.J. Mayrhofer, and S. Cherevko, "Platinum Dissolution in Realistic Fuel Cell Catalyst Layers," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60(16):8882–8888, 2021. Doi: 10.1002/anie.202014711
- [6] S. Hegde, R. Wörner, and B. Shabani, "Experimental approaches for carbon corrosion analysis in automotive-PEM fuel cells," *Journal of Energy Chemistry*, Volume 106, 2025. Doi: 10.1016/j.jechem.2025.02.035
- [7] Q. Tang, B. Li, D. Yang, P. Ming, C. Zhang, and Y. Wang, "Review of hydrogen crossover through the polymer electrolyte membrane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 42, 2021. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.050
- [8] D. Madhav, J. Wang, R. Keloth, J. Mus, F. Buysschaert and V. Vandeginste, "A Review of Proton Exchange Membrane Degradation Pathways, Mechanisms, and Mitigation Strategies in a Fuel Cell," *Energies*, vol. 17 (5), 2024. Doi: 10.3390/en17050998
- [9] Y. Huang, "Corrosion Resistance, Interfacial Contact Resistance, and Hydrophobicity of 316L Stainless Steel Bipolar Plates Coated with TiN/Amorphous Carbon," *Coatings*, 13 (9), 1494, 2023. Doi: 10.3390/coatings13091494
- [10] M., Schulze, N. Wagner, T. Kaz, and K.A. Friedrich, "Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, 52(6), 2328-2336, 2007. Doi: 10.1016/j.electacta.2006.05.063
- [11] M. Prasanna, E.A. Cho, T.H. Lim, and I.H. Oh, "Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, 53(16), 5434-5444, 2008. Doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.068
- [12] P. Gazdzick, J. Mitzel, A. Dreizler, M. Schulze, and K.A. Friedrich, "Degradation of PEMFC at low Pt loadings," 7th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, Stuttgart, Germany, 2017.
- [13] F.A. Uribe, and T.A. Zawodzinski Jr, "A study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages. Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage conditioning," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 22-23, pp. 3799-3806, 2002. Doi: 10.1016/S0013-4686(02)00350-X
- [14] R.L. Borup, R. Mukundan, D. Spornjak, D.A. Langlois, N. Macauley, and Y.S. Kim, "Recoverable Degradation Losses in PEM Fuel Cells," *ECS - The Electrochemical Society, ECS Meeting Abstracts*, Volume MA2016-02, 2016. Doi: 10.1149/MA2016-02/38/2515
- [15] M. Zago, A. Baricci, A. Bisello, T. Jahnke, H. Yu, R. Maric, P. Zelenay, and A. Casalegno, "Experimental analysis of recoverable performance loss induced by platinum oxide formation at the polymer electrolyte membrane fuel cell cathode", *Journal of Power Sources*, vol. 455, 227990, 2020. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227990
- [16] S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. Kocha, K. Shinohra, K. Tsujita, S. Mitsushima, and K.I. Ota, "Performance decay of proton-exchange membrane fuel cells under open circuit conditions induced by membrane decomposition," *Journal of Power Sources*, vol. 187, no. 2, pp. 324-331, 2009. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.021
- [17] S. Jomori, K. Komatsubara, N. Nonoyama, M. Kato, and T. Yoshida, "An Experimental Study of the Effects of Operational History on Activity Changes in a PEMFC," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 9, 160 F1067, 2013. Doi: 10.1149/2.103309jes
- [18] Q. Zhang, M. Schulze, P. Gazdzicki, and K.A. Friedrich, "Comparison of different performance recovery procedures for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Applied Energy*, vol. 302, 117490, 2021. Doi: 10.1016/j.apenergy.2021.117490
- [19] A. Detti, E. Pahon, N. Yousfi Steiner, S. Jemei, L. Bouillaut, A.B. Same, and D. Hissel, "Remaining Useful Life Prediction for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Including Reversible and Irreversible Losses", *International Journal of Energy and Power Engineering*, vol. 11 no. 2, pp. 39-46, 2022. Doi: 0.11648/j.ijepe.20221102.13
- [20] X. Meng, C. Sun, J. Mei, X. Tang, H.M. Hasanien, J. Jiang, and K. Song, "Fuel cell life prediction considering the recovery phenomenon of reversible voltage loss", *Journal of Power Sources*, vol. 625, 235634, 2025. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.235634
- [21] M. Tognan, "Etude de dégradations des performances de Piles à Combustible PEM BT alimentées en H₂/O₂ lors de campagnes d'endurance: du suivi de l'état de santé en opération à la modélisation du vieillissement", Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2018.
- [22] M. Grignon, "Méthodologies pour la modélisation des performances et du vieillissement des piles à combustible PEM-BT avec des conditions opératoires variables et représentatives d'une application réelle", Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2024.
- [23] M. Ji, and Z. Wei, "A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Energies*, vol. 2 no. 4, pp. 1057–1106, 2009. Doi: 10.3390/en20401057
- [24] O.S. Ijaodola, Z. El-Hassan, E. Ogungbemi, F.N. Khatib, T. Wilberforce, J. Thompson, and A.G. Olabi, "Energy efficiency improvements by investigating the water flooding management on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)," *Energy*, vol. 179, pp. 246–267, 2019. Doi: 10.1016/j.energy.2019.04.074
- [25] I. Elferjani, G. Serre, B. Ter-Ovanesian, and B. Normand, "A coupling approach between metallic bipolar plates corrosion and membrane chemical degradation in the proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, 2021. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.215