



HAL
open science

Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique

Ahmad Haddad

► **To cite this version:**

Ahmad Haddad. Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique. Automatique / Robotique. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009. Français. NNT : 2009BELF0111 . tel-00608632

HAL Id: tel-00608632

<https://theses.hal.science/tel-00608632>

Submitted on 13 Jul 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

préparée par

Ahmad HADDAD

DEA Commande et Exploitation des Systèmes Complexes
Ingénieur des Systèmes de Commande

en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBÉLIARD

École Doctorale : Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques
Spécialité : Automatique

Modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : Application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique

Date de la soutenance : 25 Juin 2009

Composition du Jury :

M. Pierre	BORNE	École Centrale de Lille	Rapporteur
M. Dimitri	LEFEBVRE	Université du Havre	Rapporteur
Mme. Irène	ZAMBETTAKIS	IUT de Tarbes	Examineur
M. Mohamed	BENREJEB	ENIT, Tunis	Examineur
M. Maurizio	CIRRINCIONE	UTBM, Belfort	Examineur
M. Abdellah	EL MOUDNI	UTBM, Belfort	Directeur de thèse
M. Rachid	BOUYEKHF	UTBM, Belfort	Co-Encadrant de thèse

A mon père Mohamad et à ma mère Maha
A mes soeurs Diala, Nivine et Aya
A ma très chère épouse Mounifa

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été menés au laboratoire Système et Transport (SET) au sein de l'équipe Évaluation et Conduite de Systèmes (ECS).

Mes premiers remerciements iront à M. Abdellah EL MOUDNI, Professeur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et directeur du SET et de l'équipe ECS, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir accepté dans son équipe de recherche. Je le remercie également pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. La pertinence de ses remarques, de ses conseils, des échanges que nous avons pu avoir, a éclairé mon chemin durant ces trois années de thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont à M. Rachid Bouyekhf, Maître de conférences à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, pour avoir encadré ce travail de thèse. Ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer toute ma gratitude... Entre autres, je le remercie pour toute la rigueur qu'il a apportée, pour le temps et les conseils qu'il n'a pas comptés, pour l'enthousiasme insatiable dont il fait preuve pour la recherche. Je le remercie également pour son extrême gentillesse ainsi que pour sa bonne humeur.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury de thèse :
M. Pierre BORNE, Professeur à l'École Centrale de Lille, ainsi que M. Dimitri LEFEBVRE, Professeur à l'Université du Havre, pour avoir accepté d'être les rapporteurs du mémoire et pour l'intérêt qu'ils y ont porté, et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leur rapport. Je remercie également Mme. Irène ZAMBETTAKIS, Professeur à l'IUT de Tarbes, M. Mohamed BENREJEB, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Tunis et M. Maurizio CIRRINCIONE, Professeur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Maxime WACK, Maître de conférences à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. Je le remercie pour les moyens qu'il a mis à ma disposition, permettant ainsi l'avancée de mes travaux dans le meilleur environnement qui soit. Ses conseils pertinents me seront fort utiles quelles que soient mes futures orientations professionnelles.

Je tiens également à remercier M. Abdel Jalil ABBAS-TURKI, Maître de conférences à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard ainsi que tout le personnel du SET, les enseignants-chercheurs, le personnel administratif et les thésards.

Que ce modeste travail vienne récompenser ma femme, mes parents et mes soeurs, ainsi que toute ma famille pour leur amour, leur soutien et leur encouragement. Je remercie infiniment ma femme pour la patience qu'elle m'a montrée durant ces longues études.

Résumé

Bien que les piles à combustible de type PEM (pile à membrane échangeuse de protons) représentent de composantes majeures capables de provoquer l'évolution du domaine énergétique, il reste néanmoins de nombreux problèmes à résoudre avant d'envisager leur développement et leur commercialisation à grande échelle. Le caractère très fortement couplé des phénomènes physico-chimiques se produisant dans le cœur de la pile (réactions électrochimiques, phénomènes hydrauliques, thermiques, mécaniques, électriques...) rend cette dernière très complexe et difficile à maîtriser. En particulier, la gestion d'eau dans la membrane est l'un des problèmes les plus délicats qui affectent les performances de la pile. Dans ce contexte, la modélisation mathématique se positionne comme un outil précieux pour la compréhension, la prédiction et l'amélioration du comportement des systèmes piles à combustible. Parmi les différentes approches de modélisation existantes, nous nous sommes intéressés à la représentation d'état qui présente des avantages vis-à-vis de l'analyse, de la commande et de la prédiction des processus internes. Ce travail de thèse propose une modélisation dynamique non linéaire qui prend en compte le couplage entre les différents phénomènes physiques internes afin de traduire aussi bien que possible le comportement réel du système. Nous élaborons des modèles sous forme de représentation d'état destinés respectivement aux applications stationnaires et de transport. Le circuit électrique équivalent proposé pour la cellule permet de coupler les différents phénomènes étudiés. Les modèles qui sont évalués par des simulations, sont ensuite validés expérimentalement sur une pile PEM de puissance 50 W. Le modèle de transport est exploité pour élaborer une stratégie de commande assurant une régulation de l'humidité en fonction de la demande de puissance. La régulation proposée permet d'améliorer le rendement électrique du système.

Mots clés

Pile à combustible, Modélisation dynamique, Systèmes non linéaires, Applications stationnaires et de transport, Représentation d'état, Régulation d'humidité, Amélioration du rendement électrique.

Abstract

Proton Exchange Membrane Fuel Cells are important devices that can cause improvements in the energetic domain. However, they still have many problems preventing their development and marketing. The highly coupled nature of physico-chemical phenomena occurring inside the fuel cell makes this system very complex and difficult to control. In particular, the membrane water management is one of the most delicate problems that affect the system performances. In this context, mathematical modeling represents an important tool for the comprehension, prediction and improvement of the fuel cell behaviour. Among the different modeling approaches, we are interested in the state-space representation because it represents many advantages towards the internal processes analysis, control and prediction. This work proposes a non linear dynamical modeling taking into account interactions between physical phenomena in order to describe as much as possible the real system behaviour. Models stated in this work are dedicated for stationary and transport applications respectively. We propose an equivalent electrical circuit for the cell integrating the studied phenomena. Simulation results show that models are in agreement with fuel cell real operating principles. Models are validated through experimental tests done on a 50 W PEM fuel cell. A detailed study of the water transport phenomenon, leads to the model development and make it suitable for water management in transport applications. Finally, a regulation of the membrane humidity is proposed. It shows an improvement in the fuel cell electrical efficiency.

Keywords

Fuel cell, Dynamic modeling, Non linear system, Stationary and Transport applications, State-space representation, Humidity regulation, Electrical efficiency improvement.

Liste des publications

1. Ahmad Haddad, Rachid Bouyekhf, Abdellah El Moudni, Maxime Wack, Non-linear dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources, Volume 163, Issue 1, 7 December 2006, Pages 420-432.
2. Ahmad Haddad, Rachid Bouyekhf, Abdellah El Moudni and Maxime Wack, Electrical non linear dynamical modeling for planar proton exchange membrane fuel cell, IEEE Transactions on Energy Conversion (Article accepté).
3. Ahmad Haddad, Rachid Bouyekhf and Abdellah El Moudni, Dynamic modeling and water management in proton exchange membrane fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 21, November 2008, Pages 6239-6252.
4. Ahmad Haddad, Rachid Bouyekhf, Abdellah El Moudni and Maxime Wack, Dynamic modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell : The effect of temperature and membrane humidity, IEEE Emerging Technologies and Factory Automation, January 2008, Pages 569-576.
5. Ahmad Haddad, Rachid Bouyekhf, Abdellah El Moudni and Maxime Wack, Dynamic modeling of PEMFC for trajectory disturbance effect in vehicular applications, H2Expo (The sixth International Conference and Trade Fair on Hydrogen and Fuel Cell Technologies), 25-26 October 2006 - Hamburg, ALLEMAGNE.
6. Ahmad Haddad, Rachid Bouyekhf, Abdellah El Moudni, Modélisation dynamique non linéaire d'une cellule de pile à combustible du type PEM : Effet de l'humidification de la membrane électrolytique, CIFA (La 5ème Conférence Internationale Francophone d'Automatique), 3-5 Septembre 2008 - Bucarest, ROUMANIE.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 État de l'art pile à combustible	5
1.1 Introduction	5
1.2 Historique des piles à combustible	5
1.2.1 Les précurseurs	5
1.2.2 Développement des piles à combustible	6
1.2.3 Le ralentissement de la recherche	7
1.3 Présentation de la PAC	8
1.3.1 Principe de fonctionnement	8
1.3.2 Description de la cellule	9
1.3.3 Description du Stack	13
1.3.4 Les auxiliaires	15
1.4 Phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile	16
1.4.1 Phénomènes thermodynamiques	16
1.4.2 Phénomènes fluidiques	18
1.4.3 Phénomènes électrochimiques	19
1.4.4 Phénomènes thermiques	20
1.4.5 Transport de l'eau	20
1.5 Rendements	21

1.5.1	Rendement thermodynamique	21
1.5.2	Rendement de matière	22
1.5.3	Rendement voltaïque	22
1.5.4	Rendement global	22
1.6	Modes de fonctionnement	22
1.6.1	Fonctionnement en régime statique	23
1.6.2	Fonctionnement en régime dynamique	24
1.7	Différents types de piles à combustible	25
1.8	Domaines d'applications	26
1.8.1	Applications dans les transports	26
1.8.2	Les applications stationnaires	26
1.8.3	Les applications portables	27
1.9	Avantages et problèmes de la PAC	28
1.10	État de l'art sur les travaux de modélisation de la PAC	30
1.11	Conclusion sur les travaux de modélisation	34
2	Modélisation destinée aux applications stationnaires	37
2.1	Introduction	38
2.2	Démarche de la Modélisation	39
2.2.1	Objectifs et cadre d'étude	39
2.2.2	Caractéristiques des piles à géométrie plane	40
2.2.3	Caractéristiques des applications stationnaires	41
2.3	Présentation des hypothèses de modélisation	43
2.4	Écriture du modèle	44
2.4.1	Définition des entrées/sorties de la pile	44
2.4.2	Choix des variables d'état	44
2.4.3	Analyse mathématique des phénomènes	45
2.4.4	Modèle d'état global	58
2.5	Évaluation du modèle	59
2.5.1	Effet de la charge appliquée aux bornes de la cellule	61
2.5.2	Effets des pressions d'entrée des gaz	62

2.5.3	Effet du taux d'humidification de la membrane	64
2.5.4	Effet de la température de la cellule	65
2.6	Validation sur une pile PEM de 50 W	66
2.6.1	Présentation du banc d'essai	66
2.6.2	Calcul des coefficients du modèle	68
2.6.3	Calcul des paramètres internes	69
2.6.4	Validation expérimentale du modèle	71
2.7	Conclusion	75
3	Modélisation destinée aux applications de transport	77
3.1	Introduction	78
3.2	Formulation du modèle	79
3.2.1	Étude de l'approche diffusionnelle	80
3.2.2	Étude de l'approche électrique	84
3.2.3	Modèle d'état global	87
3.3	Évaluation du modèle	88
3.3.1	Effet du débit d'hydrogène	88
3.3.2	Effets des pressions d'entrée des gaz	89
3.3.3	Effet du taux d'humidification de la membrane	91
3.3.4	Effet de la température de la cellule	91
3.3.5	Conclusion sur les résultats de simulation	92
3.4	Simplification du modèle	93
3.5	Validation des modèles sur la pile PEM 50 W	96
3.5.1	Écriture des modèles	96
3.5.2	Comparaison des résultats	97
3.6	Conclusion	99
4	Application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique	101
4.1	Introduction	102
4.2	Problématiques de la gestion d'eau dans la membrane	102
4.3	Cadre et hypothèses du travail	104

4.3.1	Contexte de modélisation	104
4.3.2	Hypothèses de travail	105
4.4	Description du transport de l'eau dans la cellule	106
4.4.1	Caractérisation de l'hydratation de la membrane	106
4.4.2	Sorption et désorption de l'eau	106
4.4.3	Transport de l'eau	109
4.5	Reformulation du modèle d'état du système	112
4.6	Étude de l'effet des fractions molaires	114
4.6.1	Prise en compte des conditions opératoires	114
4.6.2	Effet de la vapeur d'eau $X_{H_2O}^A$ côté anode	115
4.6.3	Effet de la vapeur d'eau $X_{H_2O}^C$ côté cathode	116
4.6.4	Effet simultané de $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$	117
4.7	Régulation de l'humidité	119
4.7.1	Calcul de λ_{ref}	120
4.7.2	Calcul de λ_{moy}	120
4.7.3	Calcul de u_2^* et u_3^*	121
4.7.4	Effet de u_2 et u_3	122
4.8	Conclusion	126
	Conclusion générale	129

TABLE DES FIGURES

1.1	Électrolyse de l'eau	6
1.2	Principe de fonctionnement	8
1.3	Assemblage d'une cellule élémentaire	10
1.4	Différentes structures géométriques de canaux	11
1.5	Empilement de cellules (Stack)	14
1.6	Modularité d'un stack : 3 Exemples de conception d'une PAC de 700 W	14
1.7	Architecture du système PAC complet	15
1.8	Évolution de la tension de sortie, du rendement électrique et de la puissance en régime statique	23
2.1	Technologie planaire « cross flow »	40
2.2	Porosité du type cylindrique	41
2.3	Alimentation d'une installation électrique stationnaire	42
2.4	Principe de fonctionnement de la pile PEM suivant l'axe des x	46
2.5	Impédance inhérente équivalente	54
2.6	Circuit équivalent de la cellule	55
2.7	Modèle sous Matlab-Simulink	60
2.8	Réponses à un créneau de variation de R_{charge} entre 1,5 Ω et 2 Ω	61
2.9	Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.	62
2.10	Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{O_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.	63

2.11 Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2O}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.	63
2.12 Réponses à une variation sinusoïdale de λ entre 50 % et 100 %.	64
2.13 Réponses à une variation sinusoïdale de T entre 40 °C et 90 °C.	65
2.14 Banc d'essai de la pile PEM 50 W	67
2.15 Circuit de mesure	69
2.16 Caractéristiques statiques expérimentales	70
2.17 Comparaison des tensions : expérimentale et simulée	73
2.18 Comparaison des débits : expérimental et simulé	73
2.19 Influence des pertes thermiques sur la tension de sortie simulée	75
3.1 Circuit équivalent d'une cellule	84
3.2 Réponses à une variation en créneaux du débit d'hydrogène.	88
3.3 Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.	89
3.4 Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{O_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.	90
3.5 Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2O}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.	90
3.6 Réponses à une variation sinusoïdale de λ entre 50 % et 100 %.	91
3.7 Réponses à une variation sinusoïdale de T entre 40 °C et 90 °C.	92
3.8 Convergence des débits internes et externes	93
3.9 Comparaison de la tension expérimentale avec les tensions simulées des deux modèles.	98
3.10 Comparaison du débit expérimental avec les débits simulés des deux modèles.	99
4.1 Évolution de l'humidité relative en fonction de la température pour des coefficients stœchiométriques de 2 et de 4	104
4.2 Évolution de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'activité de la vapeur d'eau	107
4.3 Évolution de la diffusivité de l'eau dans la membrane en fonction de sa teneur en eau pour une température de 30 °C	108
4.4 Diffusion des gaz et de l'eau à l'intérieur de la cellule	109
4.5 Effet de la fraction molaire de l'eau dans l'hydrogène	115
4.6 Effet de la fraction molaire de l'eau dans l'oxygène	116
4.7 Réponses à un déphasage de 0 ° entre $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$	117
4.8 Réponses à un déphasage de 180 ° entre $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$	118

4.9	Schéma bloc du processus de régulation	120
4.10	Évolution des commandes et des sorties pour des activités d'eau constantes	123
4.11	Évolution de \bar{u}_2 et de \tilde{u}_2 pour $\phi = 0$	124
4.12	Évolution de \bar{u}_3 et de \tilde{u}_3 pour $\phi = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \pi$	125
4.13	Évolution des activités d'eau internes côtés anode et cathode	125
4.14	Comparaison du rendement électrique pour différents déphasages ϕ	126

Nomenclature

Lettres latines

A	Surface active de l'électrode	m^2
a_w	Activité de l'eau	–
C	Concentration	mol/m^3
C_{dc}	Capacité de double couche	F
C_{geom}	Capacité géométrique	F
D	Coefficient de diffusion	m^2/s
D_λ	Diffusivité de l'eau dans la membrane	m^2/s
E	Potentiel électrochimique	V
F	Constante de Faraday	C
G	Énergie libre de Gibbs	kJ/mol
H	Enthalpie	kJ/mol
i	Courant	A
J	Débit molaire	mol/s
j	Densité de courant	A/m^2
L	Épaisseur	m
M	Masse molaire	g/mol
N	Nombre de mols	mol
n	Nombre d'électrons échangés	–
N_A	Nombre d'Avogadro ($= 6,022 \times 10^{23}$)	–
n_{drag}	Coefficient électro-osmotique	–
P	Pression	Pa
P_p	Puissance perdue	W

P_t	Puissance totale	W
P_u	Puissance utile	W
q	Charge élémentaire	C
R	Résistance électrique	Ω
r	Rayon du pore de la couche de diffusion	cm
R_g	Constante des gaz parfait	J/mol.K
R_t	Résistance thermique	Ω
S	Coefficient stœchiométrique	–
s	Variable de Laplace	–
t	Temps	s
T	Température	K
TS	Entropie	kJ/mol
V	Tension	V
V_t	Perte thermique	V
X	Fraction molaire de la vapeur d'eau injectée dans le gaz	–
$Z_{inhrente}$	Impédance inhérente	Ω

Lettres grecques

α	Coefficient de transfert de charge	–
ϵ	Porosité de la couche de diffusion	–
η	Rendement	–
ΔG	Variation de l'énergie libre de Gibbs	kJ/mol
ΔH	Variation de l'enthalpie	kJ/mol
ΔTS	Variation de l'entropie	kJ/mol
λ	Teneur en eau de la membrane	–
∇C	Gradient de concentration	mol/m ³
ϕ	Déphasage	rad
ρ_{dry}	Densité du Nafion sec	kg/m ³
σ	Conductivité ionique	Siemens
τ	Tortuosité de la couche de diffusion	–
\mathcal{V}	Volume	m ³

Indices

0	Échange
<i>a, an</i>	Anode
<i>act</i>	Activation
<i>bd</i>	Back diffusion
<i>c, ca</i>	Cathode
<i>charge</i>	Charge extérieure
<i>conc</i>	Concentration
<i>drag</i>	Électro-osmose
<i>e</i>	Électrode
<i>el</i>	Électrique
H^+	Protons d'hydrogène
H_2	Hydrogène
H_2O	Eau
<i>in</i>	Entrée
<i>l</i>	Limite
<i>m</i>	Membrane
<i>max</i>	Maximal
<i>min</i>	Minimal
<i>moy</i>	Moyenne
<i>o</i>	Ohmique
O_2	Oxygène
<i>s, out</i>	Sortie
<i>t</i>	Total
<i>th</i>	Théorique

Exposants

0	A vide
<i>A, a</i>	Anode
<i>C, c</i>	Cathode
<i>M</i>	Membrane
<i>PB, pb</i>	Zone des Plaques bipolaires
<i>sat</i>	Saturation
<i>TC, tc</i>	Zone du triple contact

Glossaire

Acronymes

AFC	Alkaline Fuel Cell
APU	Auxiliary Power Unit
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
MCFC	Molten carbonate Fuel Cell
PAC	Pile A Combustible
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PB	Plaque Bipolaire
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PTFE	PolyTetraFluoroEthylène
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
TC	Triple Contact

Introduction générale

Le développement des nouvelles énergies est un défi majeur du 21^{ème} siècle pour, d'une part, faire face au réchauffement climatique et, d'autre part, avoir des alternatives aux énergies fossiles. Les technologies de l'hydrogène et plus particulièrement les piles à combustible (PAC) à basse températures prévalent de nombreux atouts pour être les génératrices d'énergie de demain. Elles peuvent être déployées dans de nombreux domaines comme le transport automobile, les applications stationnaires (cogénération, groupe électrogène) et les applications portables (téléphones, ordinateurs portables). Elles constituent des vecteurs énergétiques intéressants pour les sites isolés (couplé avec un générateur électrique comme les éoliennes par exemple).

Bien que les PAC de type PEM (pile à membrane échangeuse de protons) représentent de composantes majeures capables de provoquer l'évolution du domaine énergétique, il reste néanmoins de nombreux problèmes à résoudre avant d'envisager leur développement et leur commercialisation à grande échelle. Le caractère très fortement couplé des phénomènes physico-chimiques se produisant dans le cœur de la pile (réactions électrochimiques, phénomènes hydrauliques, thermiques, mécaniques, électriques...) rend cette dernière très complexe et difficile à maîtriser. En particulier, la gestion d'eau dans la membrane est l'un des problèmes les plus délicats qui affectent les performances de la PAC. Dans ce contexte, la modélisation mathématique et la simulation se positionnent comme des outils précieux pour la compréhension, la prédiction et l'amélioration du comportement des systèmes PAC. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse constituent une contribution à la modélisation dynamique d'état non linéaire de la PAC du type PEM. Ils concernent d'une part, l'élaboration de modèles destinés aux applications stationnaires et de transport, et d'autre part, la gestion d'eau dans la membrane électrolytique en vue de l'amélioration des performances du système.

Parmi les différentes approches de modélisation existantes, nous nous sommes intéressés à la représentation d'état qui présente des avantages vis-à-vis de l'analyse, de la commande et de la prédiction des processus internes. Elle constitue aussi un outil puissant pour la simulation et permet une

analyse détaillée du comportement temporel et spatial du système étudié.

Ce mémoire est présenté sous la forme de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous effectuons un état de l'art sur la PAC et les différents travaux de modélisation. Le chapitre commence par une présentation historique de la pile. Ensuite, une description détaillée du système dans le but de bien comprendre sa constitution et son fonctionnement est donnée. Les différents phénomènes et modes liés au fonctionnement de la pile sont exposés en vue de leur modélisation. Les principales problématiques scientifiques du système qui font l'objet de recherches intenses sont dégagées. Les travaux concernant la modélisation et la gestion d'eau sont détaillés afin de dégager aussi clairement que possible notre contribution.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation dynamique sous forme d'équation d'état non linéaire d'une cellule de PAC du type PEM, destinée aux applications stationnaires. Dans un premier temps, la démarche et les hypothèses de modélisation sont présentées. Ensuite, une formulation du modèle intégrant les phénomènes diffusionnels et électriques est présentée d'une manière qui permet de construire pas à pas le modèle. Ce dernier est ensuite évalué d'une part, par comparaison des résultats de simulation au comportement réel de la pile, et d'autre part, par des tests expérimentaux sur une pile PEM de puissance 50 W.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration d'un modèle dédié aux applications de transport. La démarche poursuivie est celle du deuxième chapitre. Dans un premier temps, nous mettons en évidence les différences dans le mode de fonctionnement de la pile dans les deux applications afin de justifier la nécessité d'une nouvelle formulation du modèle en termes de variables d'entrées et d'état. Le modèle est ensuite évalué par des simulations qui font ressortir ses éléments caractéristiques. A partir des conclusions tirées de ces simulations, nous proposons une simplification du modèle afin de réduire sa complexité. Finalement, les deux modèles sont validés par des tests expérimentaux sur une pile PEM de puissance 50 W.

Dans le quatrième chapitre, le modèle de transport a servi de base à la synthèse d'une stratégie de commande pour la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique. Dans un premier temps, l'étude des phénomènes de transport de l'eau à travers les composants de la cellule a permis de reformuler le modèle pour l'objectif de la commande en question. Ensuite, quelques résultats de simulation sont présentés dans le but d'illustrer l'influence de l'humidification des gaz en entrée sur les réponses du système. Finalement, à partir des conclusions tirées de ces simulations, une régulation de l'humidité de la membrane permettant une amélioration du rendement de la cellule est proposée.

CHAPITRE 1

État de l'art pile à combustible

1.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les connaissances nécessaires sur la pile à combustible (PAC) afin de préciser les notions structurelles de notre principal thème d'étude. Nous commençons par un bref historique sur la découverte et l'évolution des piles à combustible. Ensuite, une description détaillée du système dans le but de bien comprendre son fonctionnement est donnée. Enfin, un état de l'art des travaux concernant la modélisation est présenté afin de dégager aussi clairement que possible notre contribution.

1.2 Historique des piles à combustible

Après l'âge des précurseurs et un relatif abandon, succède une période des premiers développements au début des années 1960, celle-ci étant suivie d'un temps de ralentissement de la recherche. La redécouverte des piles à combustible s'est faite ensuite au début des années 1990.

1.2.1 Les précurseurs

En 1802, Sir Humphry Davy découvre le principe de l'électrochimie en construisant une cellule en carbone fonctionnant à haute température avec de l'acide nitrique comme électrolyte [1].

La première cellule hydrogène-oxygène fut construite en 1839 par Sir William Grove. Il réalise la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en utilisant dans son expérience un tube en U avec deux

électrodes de platine poreux (figure 1.1) et de l'acide sulfurique comme électrolyte [2]. Cette technique fut mise en sommeil devant le développement plus rapide des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860.

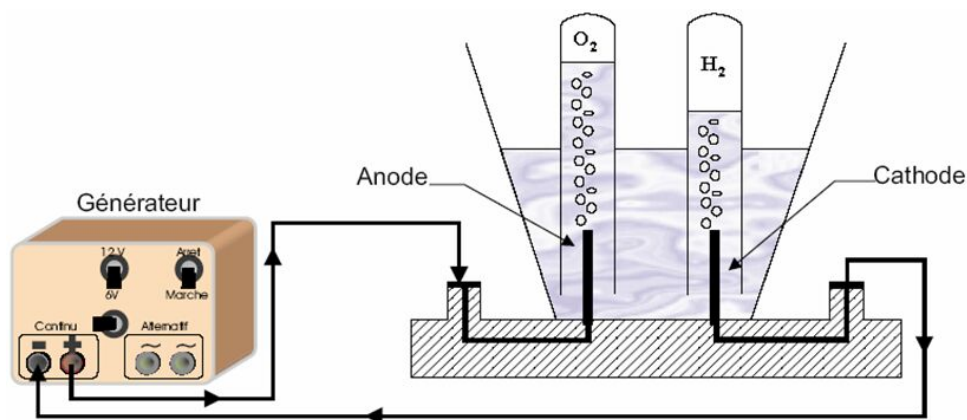


FIG. 1.1 – Électrolyse de l'eau

En 1889, L. Mond et C. Langer apportent des perfectionnements dans la pile notamment avec l'introduction de catalyseurs en noir de platine et des électrolytes à base de matrices poreuses en plâtre ou en amiante [2].

Vers 1935, Francis T. Bacon réalise la première pile hydrogène-oxygène, qui aboutira en 1953 à la fabrication d'un premier générateur de 1 kW [3]. Cette réalisation met en évidence les différents avantages de cette pile : fonctionnement silencieux, rendement très élevé par rapport aux autres générateurs thermiques et possibilité d'utilisation en stationnaire ou en traction.

Le principe physique étant démontré, les recherches et les développements se sont poursuivis dans le monde.

1.2.2 Développement des piles à combustible

Dans les années 1950-1965, des dizaines de laboratoires et d'industriels se lancent dans les piles à combustible.

Les premières applications ont concerné les domaines spatiaux et océanographiques. Il y a eu notamment l'essai d'une pile de 20 kW par l'U.S. Navy capable de fonctionner à une profondeur de 6 km .

La PAC est adoptée par la NASA pour les engins spatiaux dans les années soixante. Les premières applications spectaculaires sont effectuées sur les véhicules spatiaux habités Gemini (1963) et Apollo (1968). Ce type de pile est d'ailleurs encore employé par la navette américaine. Dans le domaine spatial, la pile à hydrogène-air a fait la preuve de son efficacité en minimisant grâce à son haut rendement le poids des réactifs transportés.

Aux États-Unis, Allis-Chalmers Manufacturing Company ont fabriqué une pile alcaline de 15 kW pour un tracteur électrique. Karl Kordesch, chez Union Carbide, a réalisé une pile alcaline de 6 kW qui, associée à des batteries plomb/acide, alimente une Austin A40 à propulsion électrique. Cette voiture, d'une autonomie de 300 km pour 2 kg d'hydrogène embarqué dans des bouteilles sous pression, a fonctionné pendant 3 ans en effectuant plus de 16 000 km.

La réussite technologique de ces programmes a encouragé un grand nombre de recherches, principalement aux États-Unis, mais aussi en Europe, sur des piles utilisant aussi bien l'hydrogène que d'autres combustibles.

Les recherches sur les piles à combustible ont été très importantes en France dans les années 1960-1975. Pendant cette période, plusieurs firmes industrielles mènent des recherches fondamentales et technologiques, aboutissant à la réalisation de prototypes de piles à méthanol et à hydrazine de 1 kW (Alstom) et de piles alcalines (AFC) à hydrogène/air (Électricité de France et Institut français du pétrole).

Les travaux ont porté sur le concept même de la pile, sur les membranes, sur l'amélioration du rendement, sur les différents types de piles et le développement des auxiliaires indispensables (pompes, vannes, humidificateurs, compresseurs). Les systèmes obtenus ont donné toute satisfaction pour leurs applications, mais ils utilisent comme seul carburant et comburant de l'hydrogène et de l'oxygène, tous deux très purs.

Les premiers travaux sur l'emploi du méthanol, comme combustible embarqué, avec reformeur, sont lancés à cette période. En 1970, Du Pont met au point la membrane Nafion, qui a permis de relancer les piles à combustible acides. Dans le même temps, les États-Unis ont développé les piles à potasse.

Remarque 1.1 *Le très fort développement des recherches sur les piles à combustible dans les années 1970 résulte de la première crise pétrolière de 1973. A ce moment, les premières préoccupations environnementales font leur apparition.*

1.2.3 Le ralentissement de la recherche

A la suite du deuxième choc pétrolier de 1979, une étude sur l'évaluation des possibilités techniques et économiques du développement de la PAC pour la traction fut menée en France. De très nombreuses incertitudes sur l'avenir des piles sont levées et cette étude a conclu à la non-poursuite des programmes de recherche. La pile reste très coûteuse et sa durée de vie est encore très limitée. La durée de fonctionnement des piles était faible car les électrodes fonctionnant généralement avec un électrolyte liquide ont tendance à se dessécher ou se noyer.

Fin 1981, la plupart des équipes travaillant sur des applications des piles pour la traction chez les constructeurs, équipementiers et dans les laboratoires sont démantelés. Seules deux pays continuent à

travailler sur cette technologie : le Japon sur les utilisations stationnaires et l'Allemagne sur les piles pour sous-marins.

En France, vers le milieu des années 1980, se poursuivent quelques travaux universitaires sur les catalyseurs tandis que le centre national d'études spatiales (C.N.E.S) réfléchit aux applications de cette technologie dans le cadre de la préparation du programme de navette spatiale Hermès.

Ce n'est qu'à partir de l'année 1987 que les piles du type PEM (piles à membrane échangeuse de protons) connaissent un développement spectaculaire avec la création de l'entreprise canadienne Ballard. Les caractéristiques remarquables des piles Ballard ont permis le développement de véhicules électriques alimentés par des PAC à hydrogène/air, notamment le bus Ballard expérimenté en 1991 ainsi que les prototypes de voitures particulières équipés de piles PEM.

1.3 Présentation de la PAC

1.3.1 Principe de fonctionnement

Une PAC est un dispositif électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur et de l'eau. Le principe de fonctionnement de la pile est basé sur l'électrolyse inverse [4] qui met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre le combustible et le comburant. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure 1.2.

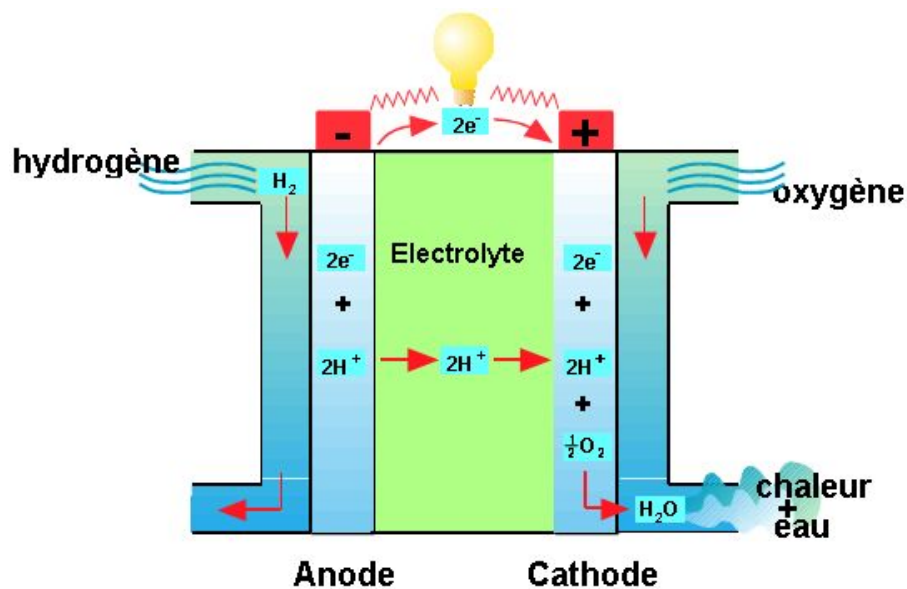
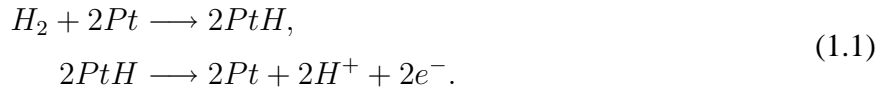


FIG. 1.2 – Principe de fonctionnement

Remarque 1.2 Le principe de fonctionnement est tout à fait similaire à celui d'une pile conventionnelle avec un oxydant et un réducteur séparés par un électrolyte. Dans la pile conventionnelle,

l'oxydant et le réducteur sont progressivement consommés. La PAC, quant à elle, fonctionne continuellement tant qu'elle est alimentée. Le comburant et le combustible sont stockés à l'extérieur de la pile. Le réducteur le plus approprié pour les piles est l'hydrogène H_2 et l'oxydant est l'oxygène O_2 .

Du côté de l'anode (pôle négatif), les molécules de l'hydrogène injecté (H_2) réagissent avec le catalyseur en platine pour donner des protons (H^+) et des électrons (e^-) selon le système d'équations suivant [5] :

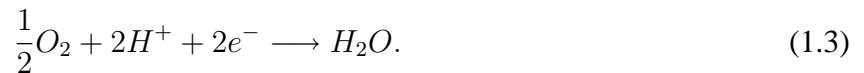


Le bilan de l'équation d'oxydation de l'hydrogène sera ainsi :

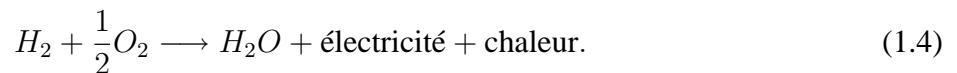


Les protons d'hydrogène passent à travers la membrane électrolytique pour arriver à la cathode (pôle positif) tandis que les électrons circulent à travers un circuit externe pour générer un courant électrique.

Du côté de la cathode, les ions H^+ se combinent avec les ions O^- , constitués à partir de l'oxygène, pour former de l'eau selon la réaction :



Finalement, le bilan de la réaction globale est :



Cette équation résume le principe de fonctionnement de la pile à hydrogène/oxygène, où l'énergie chimique (fournie par les débits d'hydrogène et d'oxygène) est transformée en énergie électrique (circulation des électrons entre anode et cathode) tout en produisant de l'eau et de la chaleur.

1.3.2 Description de la cellule

L'élément de base principal du cœur de la pile est la cellule élémentaire. Celle-ci est constituée d'un empilement regroupant les électrodes (anode et cathode), l'électrolyte (membrane), les couches de diffusion et les plaques bipolaires [6]. La figure 1.3 illustre ces différents composants de la cellule.

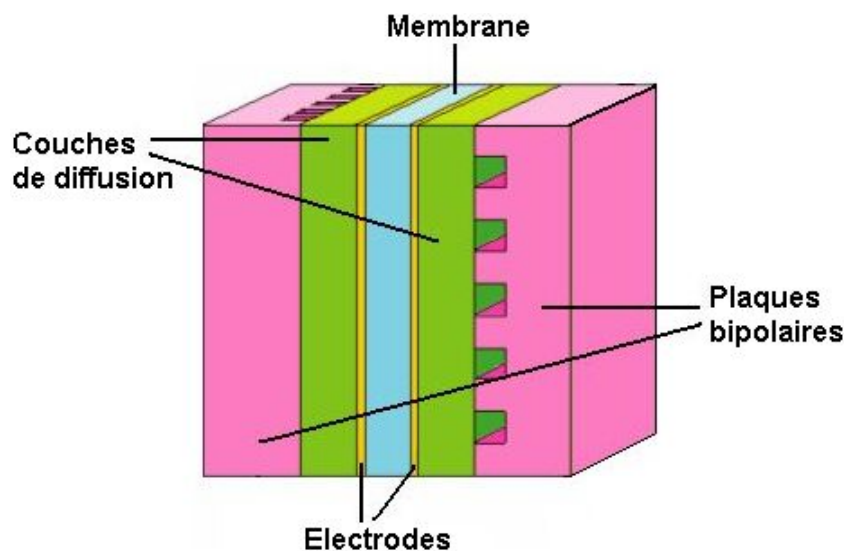


FIG. 1.3 – Assemblage d'une cellule élémentaire

1.3.2.1 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires comportent des canaux de distribution qui fournissent le combustible sur l'une des surfaces et le comburant sur l'autre surface. Elles ont plusieurs fonctions ([7], [8]) :

- La collecte des électrons libérés au niveau des électrodes afin d'assurer la conduction du courant électrique.
- La séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- L'évacuation de l'eau produite, de la chaleur et des excès de gaz.
- La tenue mécanique de la cellule.

Les plaques doivent avoir un bon niveau de conductivité, une bonne inertie chimique notamment par rapport à l'eau et aux acides ainsi qu'une perméabilité très faible à l'hydrogène. Elles doivent également être très résistantes à la corrosion et être légères afin que les empilements nécessaires pour réaliser une PAC ne soient pas trop lourds.

Elles contribuent au refroidissement par des technologies différentes soit par circulation d'un fluide caloporteur dans leurs canaux de distribution, soit par utilisation d'un ventilateur : dans ce cas, les plaques bipolaires sont équipées par des ailettes afin d'assurer l'échange de chaleur par convection.

Pour les piles PEM, les plaques les plus utilisées sont réalisées en graphite et les gaz sont acheminés par des canaux usinés dans ces plaques. Les différentes structures géométriques existantes sont données dans la figure 1.4 : structure points en carré 1.4(a), structure en serpents 1.4(b), structure à canaux stratifiés 1.4(c) et structure en cascade 1.4(d).

La géométrie habituellement adaptée dans les piles PEM est une mise en parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque (figure 1.4(b)). Le nombre de

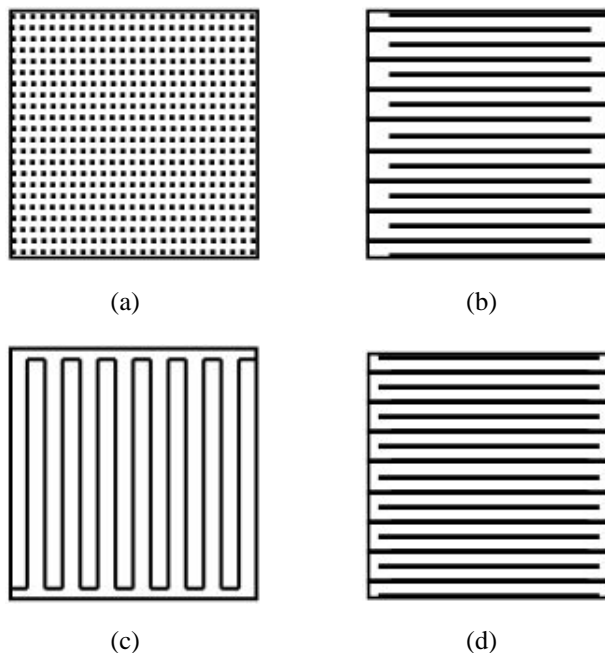


FIG. 1.4 – Différentes structures géométriques de canaux

canaux et leurs dimensions conditionnent fortement le transport des gaz et de l'eau dans la cellule.

1.3.2.2 Les couches de diffusion

Les couches de diffusion ont pour rôle :

- D'assurer l'approvisionnement de la couche active de l'électrode (couche de réaction) en gaz réactif généralement hydraté.
- D'effectuer la conduction électrique entre la couche active et les plaques bipolaires.
- D'évacuer l'eau produite du côté cathode afin d'éviter une accumulation d'eau liquide qui augmente la résistance au transport des gaz et limite ainsi leur diffusion.

Les composants des couches de diffusion doivent garantir une alimentation uniforme en gaz afin d'éviter les points chauds (dus au caractère isotherme de la réaction électrochimique) qui peuvent provoquer des fissures dans l'électrode. Ils doivent avoir aussi une bonne inertie chimique du fait qu'ils sont dans un milieu très corrosif.

1.3.2.3 Les électrodes (anode et cathode)

Les électrodes sont le siège des réactions chimiques d'oxydoréduction qui mettent en jeu à la fois l'oxygène, les protons en solution (H^+) et le platine (catalyseur solide). Elles créent ainsi une zone de triple contact au niveau du site réactionnel. Les électrodes ont une triple fonction [9] :

- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz.

- Permettre aux protons de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène, vers les sites de réduction de l'oxygène.
- Évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et les redistribuer sur les sites catalytiques cathodiques.

Le catalyseur le plus utilisé pour les électrodes est le platine pur ou allié à un élément de transition (Chrome, Manganèse, Nickel, Cobalt, Fer). En effet, le platine est le seul métal qui possède l'activité électro-catalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène. De plus, il résiste durablement à la corrosion dans un tel environnement chimique très acide. Afin de favoriser la création de la zone du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites des réactions. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.
- Être imprégnées d'une pâte constituée de catalyseur contenant du carbone platiné sur la face en contact avec l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée de pâte constitue la zone active et la partie non imprégnée constitue la zone diffusionnelle.
- Avoir un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau de type PTFE (Téflon) est généralement ajouté. L'évacuation de l'eau est primordiale pour une PAC afin d'éviter le noyage qui représente une source de dysfonctionnement.
- Être de bons conducteurs électroniques pour assurer la collecte des électrons et leur conduction vers les plaques bipolaires.
- Être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

1.3.2.4 L'électrolyte

L'électrolyte (cœur de la cellule) est une membrane conductrice protonique. Il est pris entre deux électrodes intégrées entre les couches de diffusion. L'ensemble de tous ces éléments est assemblé entre deux plaques bipolaires (voir figure 1.3).

Son rôle principal est de permettre le transfert des protons H^+ de l'anode vers la cathode tout en évitant le passage des électrons [10]. Cette fonction est d'une grande importance puisque ce sont ses propriétés de conduction qui conditionnent la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène, et donc les performances de la cellule. Les pertes ohmiques qui limitent le fonctionnement à hautes densités de courant sont principalement associées à la résistance électrique de la membrane qui est fonction de son épaisseur et de sa conductivité.

L'électrolyte sert aussi de séparateur entre les deux demi réactions chimiques d'oxydo-réduction. De ce fait, il doit être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène afin d'éviter le mélange des deux gaz. Il doit présenter aussi de bonnes propriétés de résistances mécanique et chimique face aux contraintes thermiques de pression et d'hydratation. En outre, il doit avoir la capacité de mainte-

nir une teneur en eau élevée à haute température car cela conditionne les propriétés de conduction : il doit rester bien hydratée pour permettre le déplacement des protons H^+ mais en même temps il ne faut pas qu'il soit trop humidifié pour éviter le phénomène de noyage. En effet, une sur-humidification de la membrane conduit à son noyage et bloque par conséquent la diffusion des protons. En revanche, son assèchement augmente sa résistance électrique et provoque par suite une chute de rendement. Pour cette raison, la gestion de l'eau dans ce composant est l'un des problèmes majeurs dans les PAC.

La conductivité de l'électrolyte dépend essentiellement de sa température de fonctionnement et de son taux d'hydratation. Ce dernier point peut particulièrement complexifier la fabrication de l'électrolyte qui résulte d'un compromis entre ces divers paramètres : les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméation des gaz, la stabilité face aux réactifs chimiques, les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication. Le matériau utilisé varie en fonction du type de pile : pour les piles PEM on utilise le Nafion.

1.3.3 Description du Stack

Une cellule de PAC n'est capable de fournir qu'une faible tension entre ces bornes. Pour obtenir une tension de sortie correspondante à la charge électrique placée aux bornes de la PAC, il est nécessaire d'empiler plusieurs cellules en série pour former un Stack [11].

Dans un Stack (figure 1.5), toutes les cellules sont alimentées en même temps et parallèlement par de l'hydrogène et de l'oxygène à travers les canaux de distribution des plaques bipolaires. Au niveau de chaque cellule, les électrons libérés par l'oxydation de l'hydrogène à l'anode sont collectés par les plaques bipolaires et ramenés à la cathode de la cellule précédente. Une partie de l'eau produite du côté cathode se diffuse vers l'anode à travers la membrane et sort avec l'hydrogène en excès. Une autre partie est évacuée directement avec l'oxygène en excès du côté cathode. Les canaux de distribution des gaz sont reliés ensemble à travers les composants des cellules avec une entrée et une sortie au niveau des plaques terminales [10].

Le dimensionnement du Stack est déterminé en fonction de la conception et du cahier des charges de la PAC. Nous disposons de deux degrés de liberté pour choisir les dimensions du Stack :

- Le nombre de cellules empilées en série pour déterminer la tension de sortie totale aux bornes du Stack. La tension nominale élémentaire d'une cellule étant de l'ordre de $0,7\text{ V}$. La tension de sortie totale est égale à la tension élémentaire multipliée par le nombre de cellules.
- La surface d'une cellule pour déterminer le courant maximal que le Stack peut délivrer. Ce courant est proportionnel à la surface de contact des gaz avec les électrodes. En effet, plus cette surface de contact est grande plus le nombre de molécules d'hydrogène qui réagissent est grand, i.e. plus d'électrons libérés. On parle alors d'une densité de courant du Stack qui représente la quantité de courant fournie par unité de surface de la cellule.

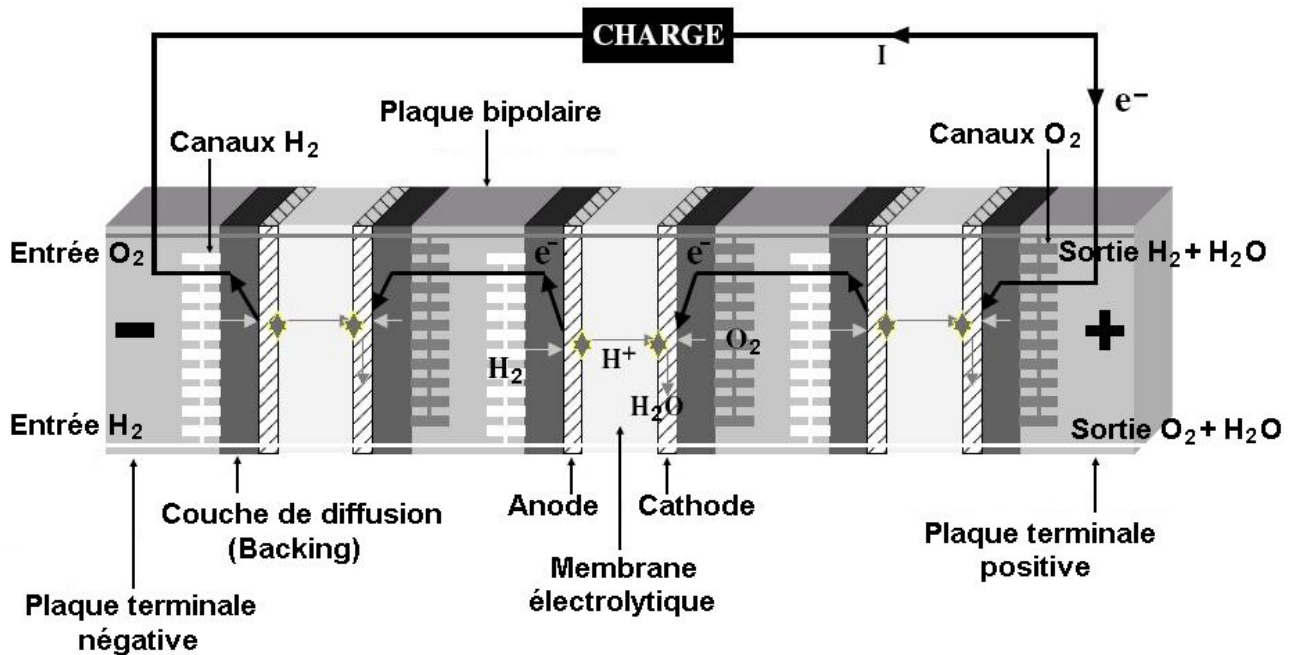


FIG. 1.5 – Empilement de cellules (Stack)

Cependant, le dimensionnement du Stack est encadré par des limites technologiques relatives au nombre de cellules, à la densité de courant et à la surface de contact. En effet, le nombre maximal de cellules est égale à 100 dans le cas de plaques bipolaires en graphite, la densité de courant ne peut pas dépasser $1 A/cm^2$ et la surface est limitée à $800 cm^2$.

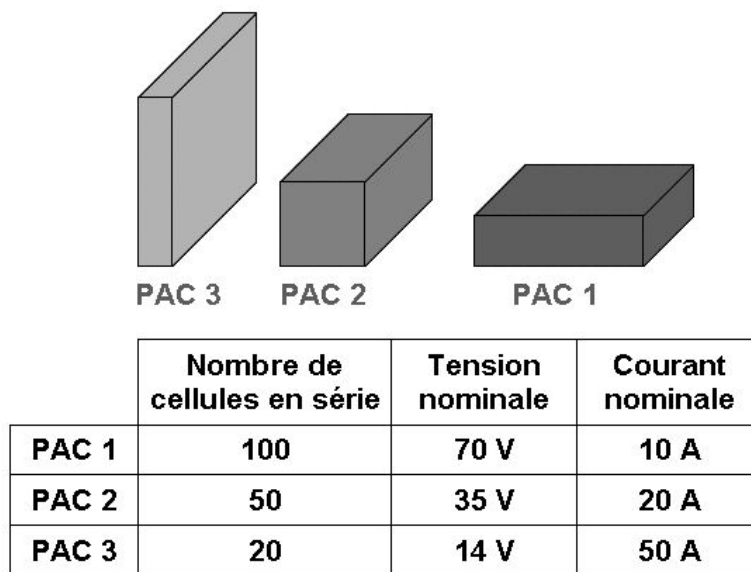


FIG. 1.6 – Modularité d'un stack : 3 Exemples de conception d'une PAC de 700 W

Ainsi, le Stack est conçu suivant la puissance demandée par le cahier des charges, en jouant sur le nombre de cellules à empiler et la surface d'une cellule. La figure 1.6 illustre cette notion de

modularité.

1.3.4 Les auxiliaires

Le système PAC se compose du Stack (cœur de la pile) et de composants auxiliaires dont le rôle est d'assurer l'approvisionnement des réactifs, de les conditionner, d'évacuer les produits et de convertir l'énergie électrique générée par le Stack.

La figure 1.7 montre un exemple d'architecture du système pile complet [12]. Il est constitué de plusieurs périphériques (compresseurs, pompes, échangeurs, séparateurs, humidificateurs) regroupant différents circuits (air, hydrogène, eau, refroidissement, électrique) de la PAC.

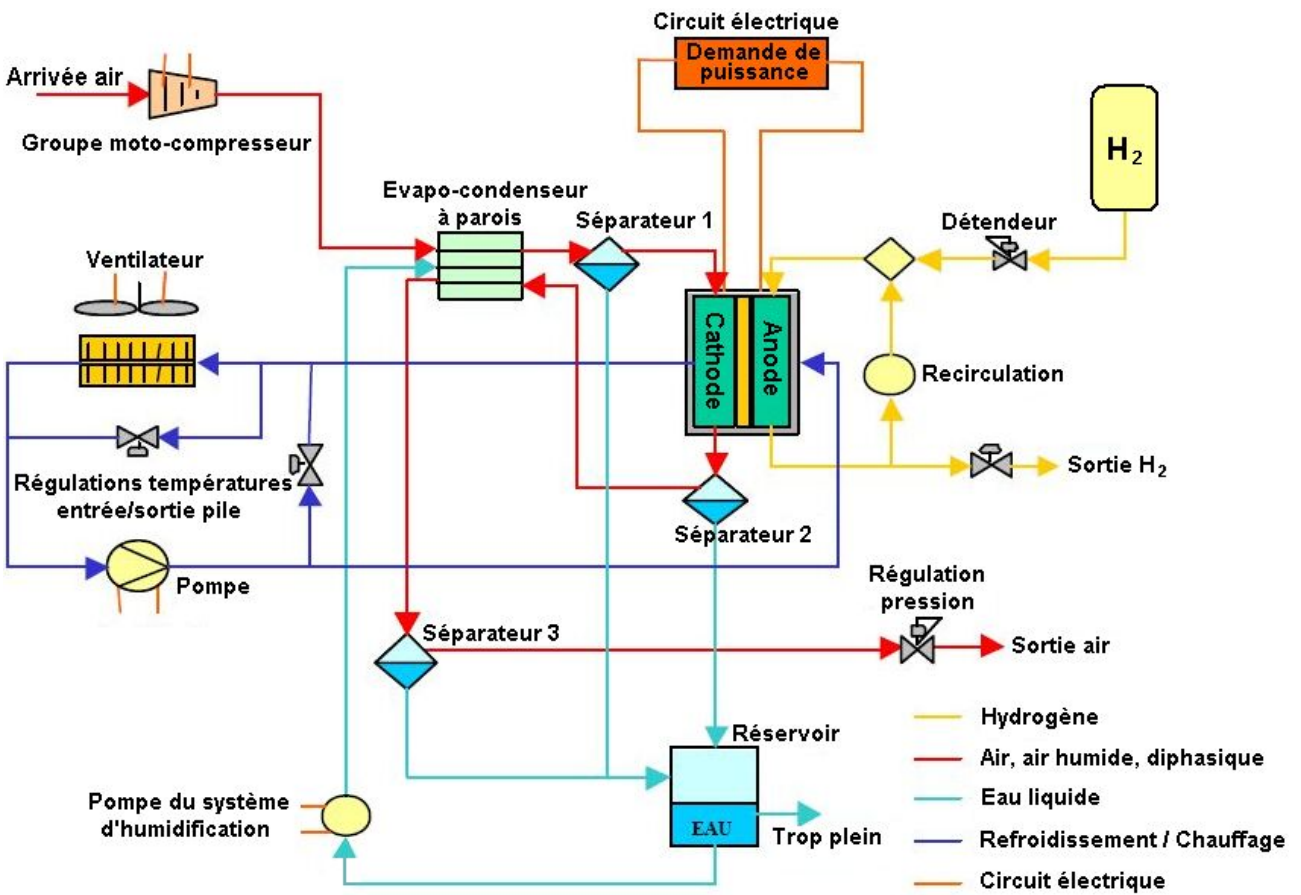


FIG. 1.7 – Architecture du système PAC complet

La structure se compose d'un :

- Circuit d'air regroupant un filtre, un compresseur, un évapo-condenseur, le Stack (compartiment cathodique), un ou plusieurs séparateurs air/eau liquide et une vanne commandée.
- Circuit d'hydrogène formé d'un dispositif de stockage d'hydrogène, d'une régulation de pression par détendeur, du Stack (compartiment anodique), d'une vanne de contrôle du débit et d'un circuit de recirculation d'hydrogène.

- Circuit d'humidification composé d'un évapo-condenseur (à parois ou à membrane), d'un ou de trois séparateurs d'eau liquide, d'un réservoir et d'une pompe.
- Circuit de refroidissement fermé et hydrauliquement indépendant des autres circuits. Il comporte une pompe avec un dispositif de régulation du débit, un radiateur, le Stack (plaques bipolaires), une vanne de régulation en parallèle avec la pile et une vanne de régulation en parallèle avec le radiateur.
- Circuit électrique rassemblant la charge électrique alimentée par la pile ainsi que le branchement électrique des pompes, des ventilateurs, du compresseur et du hacheur.

1.4 Phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile

Bien que le principe de fonctionnement des PAC soit simple, les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans le cœur de pile sont nombreux. Nous avons les phénomènes thermodynamiques, fluidiques, électrochimiques, thermiques ainsi que le transport d'eau. L'interaction entre ces différents phénomènes fortement couplés est importante pour le bon fonctionnement du système.

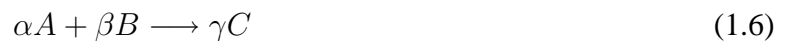
1.4.1 Phénomènes thermodynamiques

On peut définir, pour une PAC, qui est un système thermochimique, une grandeur nommée enthalpie et notée H pour une pression et une température données. La variation de cette grandeur ΔH caractérise la « variation d'énergie chimique » du système thermochimique. La seconde loi de la thermodynamique implique que l'on ne peut espérer recueillir du système que la variation d'enthalpie libre ou encore appelée variation *d'énergie libre de Gibbs* :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.5)$$

La variation d'enthalpie libre ΔG caractérise l'énergie chimique susceptible d'être transformée en énergie électrique. Le reste de cette variation énergétique est libéré sous forme de chaleur, représentée ici par le terme $T\Delta S$, le terme ΔS représentant la variation d'entropie du système, T est la température.

La variation d'enthalpie libre ΔG dépend des conditions de la réaction, et plus précisément des activités des espèces. Pour une réaction chimique donnée :



l'énergie libre s'exprime par [13] :

$$\Delta G = \Delta G^0 - R_g T \ln \frac{[A]^\alpha [B]^\beta}{[C]^\gamma} \quad (1.7)$$

où R_g est la constante des gaz parfaits et $[A]$, $[B]$ et $[C]$ sont les activités des réactifs et des produits. Pour les gaz parfaits, l'activité des gaz est égale à la pression. Ainsi, dans le cas de la réaction d'oxydoréduction (1.4) qui se produit au sein de la pile entre H_2 et O_2 , nous avons $\alpha = 1$; $\beta = \frac{1}{2}$ et $\gamma = 1$. Ainsi l'équation (1.7) devient :

$$\Delta G = \Delta G^0 - R_g T \ln \left(\frac{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (1.8)$$

Le terme ΔG^0 permet de définir un potentiel standard à l'équilibre thermodynamique $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$, qui est le potentiel maximal théoriquement atteignable dans les conditions standards de pression. $F = 96485 \text{ Coulomb/mol}$ est la constante de Faraday et $n = 2$ (nombre d'électrons échangés). Cette différence de potentiel standard, est propre au couple redox O_2/H_2 . A $25^\circ C (298K)$ et $P = 1 \text{ bar}$, $\Delta G^0 = -237,2 \text{ kJ/mol}$ pour de l'eau produite à l'état liquide. Dans ce cas $E^0 = 1,23 \text{ V}$.

La différence de tension théorique qui se crée entre les deux électrodes lors de la réaction chimique, est nommée potentiel électrochimique E . Il est donné par $E = -\frac{\Delta G}{nF}$. Ainsi :

$$E = E^0 + \frac{R_g T}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right). \quad (1.9)$$

L'équation (1.9) représente la forme générale de la relation de **Nernst**. Cette relation montre que le potentiel de la pile augmente lorsque la pression des réactifs (hydrogène et oxygène) augmente et celle des produits (eau) décroît.

En ce qui concerne le courant produit par la pile, on peut l'exprimer en termes de débit d'hydrogène. En effet, une mole consiste en N_A électrons ($N_A = 6,022 \times 10^{23}$: nombre d'Avogadro) portant chacun une charge élémentaire $q = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$. Compte tenu que deux électrons ($n = 2$) sont échangés pendant la réaction, la charge échangée par mole d'hydrogène est donc $-nqN_A = -nF$, où F est la constante de Faraday. Ainsi, le courant est égal au produit de la charge molaire par le débit molaire J_{H_2} :

$$i = -nF J_{H_2}. \quad (1.10)$$

Finalement, le travail électrique est le produit de la charge électrique par la tension V . Il doit être égal au travail chimique représenté par l'énergie libre de Gibbs :

$$-2FV = \Delta G. \quad (1.11)$$

Il s'ensuit :

$$V = -\frac{\Delta G}{2F}. \quad (1.12)$$

On peut également raisonner par rapport à la puissance. Cette dernière doit être égale à la puissance chimique qui s'écrit comme le produit de l'énergie libre de Gibbs par le débit molaire J_{H_2} :

$$\text{Puissance} = V I = \Delta G J_{H_2}. \quad (1.13)$$

Dans des conditions normales, la tension thermodynamique d'une pile est $V = 1,23V$. C'est une tension idéale correspondante à une différence de potentiel maximale entre l'anode et la cathode en absence de pertes.

1.4.2 Phénomènes fluidiques

Les pertes de charge : Les gaz injectés dans les canaux de distribution des plaques bipolaires, subissent une perte de charge se traduisant par une chute de pression à l'intérieur des canaux. Cette perte de charge dépend principalement de la conception géométrique des canaux. La géométrie des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode tout en minimisant les pertes de charge. Ainsi, la pression partielle des gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz réglée à l'entrée de la pile. Néanmoins, ces phénomènes hydrauliques n'ont pas été pris en compte dans cette thèse : les pertes de charge sont notamment supposées faibles et donc négligées.

La diffusion des gaz : Lors de leur circulation dans les canaux, les gaz se diffusent vers les électrodes à travers les couches de diffusion en suivant la première loi de Fick :

$$J = -D \overrightarrow{\text{grad}}C, \quad (1.14)$$

J est le flux de diffusion des gaz, C étant la concentration et D le coefficient de diffusion des gaz. Cette loi stipule que le flux de matière est localement contrôlé par le gradient de la concentration. Ce comportement tend à adoucir toutes les variations de la concentration C car les particules se déplacent toujours d'un lieu de haute concentration vers un lieu de plus basse concentration.

Si la quantité de matière est globalement conservée, on peut écrire la loi de conservation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}J = 0.$$

En introduisant la première loi de Fick dans cette équation, on obtient l'équation de diffusion, dite aussi la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}})C. \quad (1.15)$$

A une dimension, l'équation de diffusion est simplement donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1.16)$$

Par ailleurs, le principe de la loi fondamentale de la thermodynamique s'applique aux gaz qui sont supposés parfaits. Ce principe donne la relation entre la pression du gaz P , son volume \mathcal{V} , sa température T et le nombre de moles N :

$$P\mathcal{V} = NR_gT. \quad (1.17)$$

Cette relation peut aussi s'écrire en fonction de la concentration C du gaz sous la forme :

$$P = \frac{NR_gT}{V} = CR_gT. \quad (1.18)$$

1.4.3 Phénomènes électrochimiques

Les gaz qui traversent la couche de diffusion atteignent une zone appelée active ou de catalyse. C'est dans cette zone que le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction s'applique réalisant ainsi la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique.

Lors de cette transformation, des pertes dues à la cinétique chimique des réactions apparaissent. La condition nécessaire au mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur. Ce lieu est appelé le lieu du "triple contact" ou "triple phase". La couche active de l'électrode présente peu de caractère hydrophobe. Elle est généralement considérée comme noyée [14]. Ainsi, il provoque une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion. Par conséquent, le potentiel électrochimique théorique E donné par l'équation (1.9) subit une chute de tension causée par les pertes électrochimiques. Ces dernières regroupent les pertes ohmiques ainsi que celles d'activation et de concentration :

- La perte d'activation est due à la vitesse de la réaction électrochimique. En effet, une certaine énergie d'activation est nécessaire pour démarrer la réaction, similaire à l'étincelle nécessaire pour démarrer un moteur à explosion. Son expression est donnée par la loi de Tafel, qui montre une relation logarithmique avec la densité de courant j :

$$V_{act} = \frac{R_gT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right), \quad (1.19)$$

où j_0 est la densité de courant d'échange qui représente la valeur minimale fournie par la pile ($j > j_0$).

- Les pertes ohmiques sont dues aux résistances électriques des composants de la cellule face à la circulation des protons H^+ dans l'électrolyte et des électrons dans les électrodes. En vertu de la loi d'Ohm, leur expression est donnée par :

$$V_o = R_o i, \quad (1.20)$$

où R_o est la résistance ohmique équivalente. Elle est égale à la somme des résistances électriques de l'anode R_a , de la cathode R_c et de la membrane R_m ($R_o = R_a + R_c + R_m$).

- La perte de concentration résulte d'une limitation de la diffusion des protons à travers la membrane. Cette limitation est causée par l'augmentation de la concentration des protons au niveau de la cathode lors d'une forte densité de courant. En effet, comme les réactions chimiques du côté cathode sont plus lentes que celles du côté anode, lors d'une forte demande de courant, la

concentration des protons au niveau de la cathode augmente et s'approche de celle au niveau de l'anode. Ceci contribue à une limitation du flux de diffusion des protons et provoque ainsi une perte de potentiel. La perte de concentration est donnée par l'équation suivante :

$$V_{conc} = \frac{R_g T}{\alpha n F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_\ell} \right), \quad (1.21)$$

où j_ℓ est la densité de courant limite. Elle représente la valeur maximale que la pile peut fournir avant de subir une chute de tension lors d'une saturation de la concentration côté cathode.

1.4.4 Phénomènes thermiques

Les phénomènes thermiques jouent un rôle important dans les PAC. En effet, la température est un paramètre déterminant pour les réactions chimiques : plus la température est grande plus la cinétique des réactions est grande. L'électrolyte doit être assez chaud pour être bon conducteur ionique. Cependant, pour assurer un fonctionnement correct de la pile, il est nécessaire de travailler en dessous d'une certaine température (selon le type de pile) afin d'éviter un assèchement de la membrane.

La source principale de la chaleur est la réaction exothermique entre l'hydrogène et l'oxygène. D'autres éléments participent à l'échauffement interne de la pile comme le courant électrique qui réchauffe les composants conducteurs de la cellule et le degré d'humidification de la membrane électrolytique [15].

La chaleur produite au niveau des couches actives se décompose en un flux de chaleur traversant les électrodes et un autre flux traversant la membrane par les phénomènes de conduction et de transport de matière. Une quantité importante de la chaleur produite est évacuée au niveau de chaque composant (plaque bipolaire, couche de diffusion, électrode, membrane) par les phénomènes de convection et d'évaporation de l'eau. Le flux de chaleur évacué est influencé aussi bien par la température extérieure de refroidissement que par le débit de l'eau produite ou injectée.

1.4.5 Transport de l'eau

Le transport de l'eau au sein de la PAC est l'un des phénomènes les plus importants qui affecte directement le comportement de la membrane (élément cœur de la pile). Le degré d'humidification de cette dernière est d'une importance majeure en vertu de son influence sur le rendement et sur les performances de la cellule. Deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane et influencent son hydratation :

- L'électro-osmose : un phénomène qui se définit par un entraînement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites des catalyseurs. Cet entraînement s'effectue dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. En effet, le champ électrique appliqué entre l'anode

et la cathode, engendre une force de Coulomb provoquant un mouvement des charges libres. Vu l'existence d'une liaison visqueuse entre l'eau et les charges libres, ces dernières entraînent les molécules d'eau de l'anode vers la cathode. Le phénomène d'électro-osmose a tendance en particulier, à dessécher la membrane côté anode. Son effet augmente avec la densité de courant : l'augmentation du courant est causée par l'augmentation de la diffusion des protons d'hydrogène H^+ .

- Le transport d'eau dû au gradient de concentration entre la cathode et l'anode. En effet, la production de l'eau fait que sa concentration côté cathode est plus grande que celle côté anode. Ceci provoque la diffusion des molécules d'eau de la cathode vers l'anode. Cette diffusion augmente en fonction de la densité de courant. Cependant, ce phénomène se limite lorsqu'on atteint de grandes densités de courant. Ceci s'explique par le fait que la réaction de réduction de l'oxygène est plus lente que celle d'oxydation de l'hydrogène. Ainsi, la production de l'eau est limitée par la vitesse de la réaction de réduction.

La dominance de l'un ou de l'autre phénomène dépend du niveau de courant fourni par la pile. A partir d'un certain niveau de courant, l'électro-osmose est mal compensé par la diffusion de l'eau : la diffusion est limitée une fois que le courant limite de la pile est atteint [14]. Ce fait conduit à l'assèchement de la membrane côté anode provoquant ainsi plus de pertes ohmiques. Pour cette raison, il est absolument nécessaire que la membrane soit constamment humide. Cependant, une sur-humidification conduit au noyage de la membrane et cause un court circuit électrochimique qui engendre aussi une chute de rendement (les gouttes d'eau empêchent la diffusion des protons).

1.5 Rendements

1.5.1 Rendement thermodynamique

On peut définir un rendement thermodynamique théorique maximal (dans les conditions standards) : il s'agit de comparer l'énergie électrique créée avec l'énergie calorifique de la réaction électrochimique :

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0}. \quad (1.22)$$

La réaction de formation de l'eau, lorsque celle-ci est produite à l'état liquide à $25^\circ C$ et à une pression de 1 bar, libère une variation d'enthalpie libre standard $\Delta G^0 = -237, 2 kJ/mol$, et une variation d'enthalpie de $\Delta H^0 = -285, 8 kJ/mol$ [10]. On trouve alors un rendement thermodynamique :

$$\eta_{thermo} = 83\%.$$

1.5.2 Rendement de matière

Dans la notion de rendement global, intervient également le problème de la consommation des gaz. En effet, en pratique tout le gaz fourni n'est pas consommé par la pile, et on définit un coefficient d'utilisation des gaz que l'on estime typiquement à 0,95 :

$$\eta_{matiere} = 95\%.$$

1.5.3 Rendement voltaïque

Comme nous avons pu le voir dans la dernière expression de la variation d'enthalpie libre (1.8), la pression et la température viennent modifier cette variation d'enthalpie libre. De plus, les pertes irréversibles de la réaction dépendantes de la pression et de la température dans le cas général jouent un rôle considérable. Il est alors commode de comparer le potentiel réel de la cellule avec le potentiel maximal théoriquement atteignable de $E^0 = 1,23V$. On introduit alors un rendement voltaïque :

$$\eta_{voltaïque} = \frac{V_{cellule}}{1.23} \times 100.$$

1.5.4 Rendement global

Il s'agit de prendre en compte tous les rendements précédents :

$$\eta_{global} = \eta_{matiere} \times \eta_{thermo} \times \eta_{voltaïque}. \quad (1.23)$$

En pratique, la tension typique d'utilisation d'une cellule de PEM se situe autour de 0,7V. On peut calculer un rendement approximatif : $\eta_{global} = 45\%$.

Pour un système PAC, il est nécessaire de prendre en compte dans le rendement global la consommation énergétique des auxiliaires d'alimentation. Il est important de noter que ce rendement est calculé en partant de l'énergie contenue dans les gaz et en valorisant seulement l'énergie électrique utile. Ainsi le rendement du système PAC est la multiplication du rendement global du Stack η_{global} par le rendement des auxiliaires (compresseur et pompes). Pour les piles PEM ce rendement est autour de 40%. Nous percevons dès lors l'intérêt de la cogénération valorisant électricité et chaleur.

1.6 Modes de fonctionnement

Les performances de la PAC sont fortement liées aux paramètres de fonctionnement comme la température, la pression, l'humidité, la composition des gaz et la densité de courant. Ainsi, la tension de sortie de la cellule dépend fortement des conditions d'utilisation et du mode de fonctionnement. Il convient ici de distinguer deux modes de fonctionnement de la PAC : le fonctionnement en régime statique et celui en régime dynamique.

1.6.1 Fonctionnement en régime statique

Le régime statique correspond à une demande de puissance constante aux bornes de la pile avec des paramètres de fonctionnement fixes (température, humidité et pression). En d'autres termes, lorsque la pile alimente une charge constante ou dont la dynamique de variation est lente et lorsque les paramètres de fonctionnement sont maintenus constants, on parle de points de fonctionnement. Dans ce cas, nous avons à chaque point de fonctionnement un potentiel électrochimique, un courant et des pertes électrochimiques constants. En effet, en vertu de l'équation (1.9), il est clair que E est constant pour T , P_{H_2} , P_{O_2} et P_{H_2O} constantes.

En ce qui concerne le courant i , il demeure aussi constant car, la demande de puissance représentée par la charge électrique est constante pour chaque point de fonctionnement.

A son tour, la tension de sortie V_s est égale au potentiel E moins la somme des pertes électrochimiques. Son évolution en fonction du courant est décrite par la courbe de polarisation qui représente le fonctionnement en régime statique de la pile. La figure 1.8 représente les allures de la courbe de polarisation, du rendement électrique et de la puissance en fonction de la densité de courant [16].

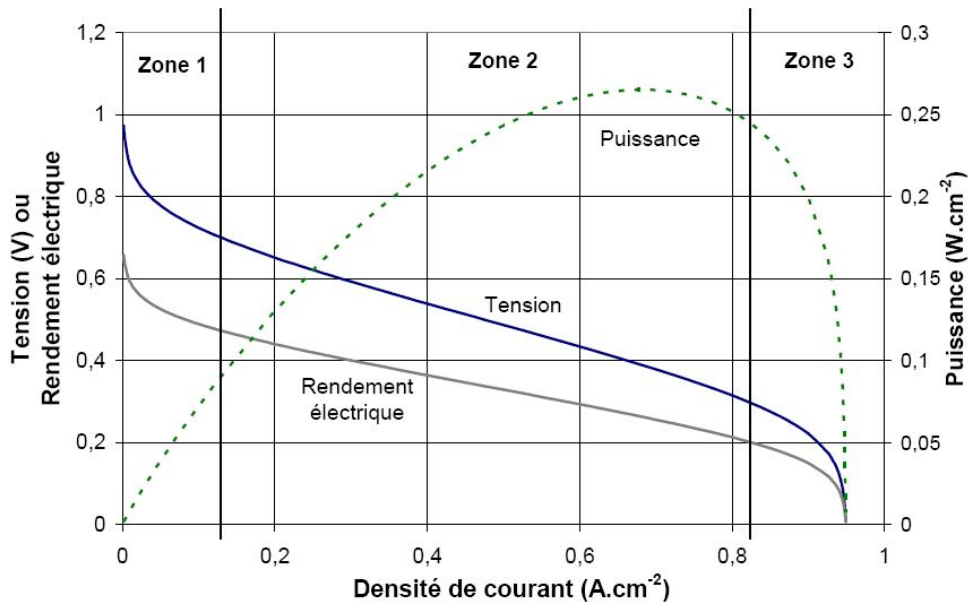


FIG. 1.8 – Évolution de la tension de sortie, du rendement électrique et de la puissance en régime statique

Les pertes électrochimiques permettent de découper la courbe de polarisation en trois zones principales :

- La première zone représente la perte d'activation due à la vitesse de la réaction électrochimique. Cette perte est donnée par l'équation (1.19).
- La deuxième zone est relative aux pertes ohmiques causées par les résistances électriques des composants de la cellule. Elles sont données par l'équation (1.20).

- La troisième zone correspond à la perte de concentration résultante de la limitation de la diffusion des protons à travers la membrane. Cette perte est donnée par l'équation (1.24).

Ainsi, la tension efficace de sortie aux bornes de la cellule sera :

$$V_s = E - V_{act} - V_o - V_{conc}. \quad (1.24)$$

Il convient ici de mentionner que la puissance maximale est obtenue pour le courant maximal que la pile peut fournir avant l'apparition des pertes de concentrations (voir figure 1.8).

1.6.2 Fonctionnement en régime dynamique

Le fonctionnement en régime dynamique de la pile correspond soit à une variation de la demande de puissance à ses bornes soit à une variation de l'un des paramètres de fonctionnement (température, pressions, humidité). Dans ce cas, on voit l'apparition d'autres phénomènes comme la capacité de double couche et la capacité géométrique.

Le phénomène de double couche s'explique par le fait que pour tout point de fonctionnement de la pile, nous avons des électrons qui s'accumulent du côté des électrodes et des protons qui s'accumulent du côté de l'électrolyte. Ces charges électriques ne sont pas séparées par un isolant ; il s'agit simplement d'une interface entre ces charges qui sont de natures différentes. Il existe donc à cette interface une double couche électrochimique appelée aussi double couche de **Helmholtz**, qui se comporte en première approximation comme un condensateur. Ce phénomène est renforcé par le caractère poreux de l'électrode qui accroît la surface de cette interface. Le courant créé par ce phénomène est proportionnel à la variation de la tension V_e entre l'électrode et l'électrolyte :

$$i = C_{dc} \frac{dV_e}{dt},$$

C_{dc} est la capacité de double couche.

Le deuxième phénomène qui apparaît en régime dynamique est l'effet capacitif qui se crée entre l'anode et la cathode. Il est représenté par une capacité géométrique notée C_{geom} . En effet, il est bien connu que deux électrodes séparées par un isolant électrique produisent entre eux un effet capacitif. Dans le cas de la PAC, l'anode et la cathode constituent deux électrodes (conducteurs électriques) séparées par l'électrolyte qui est un isolant électrique : il empêche le transfert des électrons et permet le passage des protons. L'effet de la capacité géométrique apparaît lors du changement de la tension de sortie. Dans ce cas nous avons :

$$i = C_{geom} \frac{dV_s}{dt}.$$

En ce qui concerne les pertes électrochimiques, il convient de noter que, contrairement au cas du régime statique, les résistances d'activation, ohmique et de concentration ne sont plus constantes dans le cas du fonctionnement en régime dynamique. Dans ce cas, la résistance de la membrane R_m varie en fonction de sa température T et de son taux d'humidification λ . Compte tenu que pour les

piles du type PEM le matériau utilisé comme membrane est le Nafion (un polymère échangeur d'ions entièrement fluorée et contenant des groupements d'acide sulfonique). L'expression de la résistance électrique du Nafion est donnée par la relation suivante [13] :

Le Nafion® est une résine échangeuse d'ions entièrement fluorée, formée d'une colonne vertébrale ne contenant que des groupes CFn sur laquelle sont branchés des groupements d'acide sulfonique.

$$R_m = \frac{L_m}{A(a\lambda - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]}, \quad (1.25)$$

où L_m est l'épaisseur de la membrane, A sa surface et a , b , c des constants ($a = 5139 \times 10^{-6}$, $b = 326 \times 10^{-5}$ et $c = 1268$ [10]).

1.7 Différents types de piles à combustible

Les PAC sont principalement distinguées par :

- La nature de leur électrolyte qui donne son nom à la pile. L'électrolyte peut être liquide ou solide, acide ou alcalin.
- La température de fonctionnement. Généralement, une pile basse température fonctionne à des températures inférieures à 200 °C. Au-delà de cette valeur, la pile est dite haute température.
- Le combustible consommé. La plupart des piles utilisent l'hydrogène. Il y en a qui font un reformage interne pour convertir d'autres gaz combustibles en hydrogène. La pile à méthanol direct par exemple permet d'établir une oxydation du méthanol liquide.

Actuellement, les différentes PAC peuvent être classées en deux grandes catégories, suivant leur température de fonctionnement [17] :

1. Les piles fonctionnant à basse température sont les PEMFC (piles à membrane échangeuse de protons), les DMFC (piles à méthanol direct), les AFC (piles alcalines) et les PAFC (piles à acide phosphorique).
2. Les piles fonctionnant à haute température sont les SOFC (piles à électrolyte solide) et les MCFC (piles à carbonate fondu).

Parmi ces différents types, nous nous intéresserons dans ce travail aux piles PEM qui sont le mieux adaptées non seulement aux applications stationnaires mais surtout aux applications de transport. En effet, leur faible température de fonctionnement (40 °C - 90 °C) permet un démarrage relativement rapide, une plus grande souplesse et une meilleure gestion thermique (moins de chaleur à évacuer). De plus, elles possèdent une stabilité envers les vibrations mécaniques grâce à l'utilisation d'une membrane solide. Finalement, elles sont plus compactes et possèdent une bonne durée de vie comparativement aux autres types.

1.8 Domaines d'applications

La PAC peut être utilisée dans quasiment toutes les applications où de l'énergie électrique est demandée. Nous distinguons principalement trois familles d'applications [18] :

- Les applications de transport dans lesquelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embarqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine).
- Les applications stationnaires où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique dans des réseaux ou dans des installations décentralisées.
- Les applications portables qui couvrent un grand champ d'appareils électriques (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, etc.).

1.8.1 Applications dans les transports

Le domaine de transport est à l'origine du développement de la PAC pour résoudre les problèmes de l'augmentation du prix du pétrole et de la dégradation climatique. Utilisée dans des véhicules routiers, les PAC présentent des alternatives au niveau des combustibles consommés et contribuent à une grande baisse de pollution. Comparativement à la technologie traditionnelle (moteur thermique), les PAC offrent un comportement plus agréable lors de la conduite et fournissent un rendement plus élevé. De plus, elles sont peu polluantes ou même non polluantes en fonction du combustible utilisé.

Compte tenu de la contrainte du coût qui est particulièrement forte dans le secteur de transport et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles différentes :

- La propulsion du véhicule qui demande une puissance allant de 20 à 50 *kW*.
- L'APU (Unité de Puissance Auxiliaire) pour l'alimentation en électricité des appareils de bord comme la climatisation, le chauffage ainsi que l'alimentation des appareils électroniques. La puissance délivrée par l'APU peut aller jusqu'à 5 *kW*.

Au cours de ces dernières années, les constructeurs automobiles ont développé de nombreux prototypes de voitures fonctionnant avec des PAC. Les plus avancés d'entre eux sont : DaimlerChrysler avec ses NECAR et ses F-Cell, Honda avec les FCX, Toyota avec les FCHV, General Motors avec les Hydrogen, BMW avec CleanEnergy, Ford avec Focus FCV et P2000, Nissan avec Xterra, Renault avec FEVER, PSA avec H2O, Volkswagen avec Touran HyMotion et finalement Audi avec A2H2.

1.8.2 Les applications stationnaires

Les applications stationnaires sont les plus diversifiées parmi les applications des piles, cela est dû aux facteurs suivants :

- Elles regroupent un large spectre de puissance du *kW* à plusieurs *MW*.

- Elles couvrent des applications allant de l'approvisionnement d'électricité à la cogénération en passant par la génération de vapeur ou de froid.
- Leur aptitude à utiliser divers ou même tous les types de piles possibles.
- Elles ont plus de possibilités au niveau des carburants consommés.
- Elles répondent aux besoins de plusieurs types de clients possibles (particuliers, entreprises, services publics, militaires) avec des objectifs, des spécifications et des budgets différents.

Dans les applications stationnaires, la PAC délivre de l'énergie électrique à des endroits où un réseau n'est pas disponible ou quand la production simultanée de chaleur et d'électricité (cogénération) permet un rendement élevé. Dans ces applications, un apport de combustible est moins cher que l'établissement d'une alimentation continue par câble. L'hydrogène peut être produit sur place par des éoliennes ou par des panneaux photovoltaïques. Un autre avantage des PAC dans ces applications se manifeste par la diminution du bruit et de la maintenance comparativement au générateur diesel utilisé habituellement. En outre, la cogénération permet une production d'énergie avec un rendement très élevé, car les pertes sont valorisées sous forme de chaleur. Parmi un grand nombre d'installations réalisées, nous citons la pile PAFC raccordée au réseau EDF et implantée par l'entreprise UTC Fuel Cell dans l'agglomération de Chelles en Seine-et-Marne. Elle fournit une puissance électrique de 200 *kW* et une puissance thermique de 200 *kW*.

1.8.3 Les applications portables

Pour les applications portables, les PAC sont en concurrence avec les batteries. Le but est de gagner en temps d'autonomie et pouvoir recharger plus vite des réserves d'énergie épuisées. Les piles utilisées dans ce domaine doivent être extrêmement robustes et peu sensibles aux conditions extérieures. De plus, elles doivent satisfaire de fortes contraintes d'encombrement et de poids.

Un grand nombre de prototypes a été réalisé par différentes sociétés travaillant sur ces types de piles. Le méthanol est le combustible préféré pour les petites applications car, il est liquide et peut être facilement transporté. Cette famille d'applications inclut l'ensemble des appareils électroniques portables (ordinateurs, téléphones, assistant de poche, etc.). Ces appareils souffrent actuellement de leur faible autonomie même avec la plus performante batterie ion-lithium. L'avantage principal de la PAC dans de telles applications est que l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant qui peut être rechargé instantanément. Parmi les différents types de piles, deux seulement sont susceptibles d'avoir des applications portables : il s'agit des PEMFC et des DMFC. Ces deux piles sont caractérisées par leur faible température de fonctionnement (entre 60 °C et 80 °C), ce qui diminue les problèmes de gestion thermique. Cependant, leur miniaturisation reste un grand défi du point de vue architecture.

1.9 Avantages et problèmes de la PAC

En général, les piles à combustible sont caractérisées par les avantages suivants :

- Le haut rendement énergétique même à charge partielle. Le rendement électrique dépend du type de pile. Il varie entre 40 % et 70 % sans tenir compte du système global avec les auxiliaires (pompes, échangeur, reformeur, humidificateur et convertisseur) qui font baisser ces valeurs. Dans les applications de transport, le rendement d'une pile PEM est compris entre 38 % (reformage du méthanol) et 50 % (hydrogène pur). Cependant, dans les applications stationnaires, le rendement énergétique global est bien plus élevé car l'énergie non convertie sous forme électrique peut être récupérée sous forme de chaleur. On peut atteindre des rendements globaux de 85 % à 90 %.
- Les faibles émissions sonores car lors de leur fonctionnement, les piles sont silencieuses. Seuls certains organes comme les compresseurs, les pompes et le système de ventilation produisent un léger bruit. Ceci présente un avantage pour leur insertion en milieu urbain.
- Les faibles émissions gazeuses (selon le carburant utilisé et son origine). Les piles fonctionnant à l'hydrogène pur ne produisent rien tandis que celles utilisant du méthanol ou de l'éthanol produisent de faibles quantités de CO_2 , de CH_4 et de CO .
- La construction modulaire en fonction de la demande de puissance. Le Stack est constitué de cellules élémentaires mises en parallèle ou en série. Il est donc possible en adaptant le nombre de cellules et la surface de chacune d'obtenir toutes les puissances possibles.
- Les diverses températures de fonctionnement. Les PAC possèdent une large plage de températures de fonctionnement selon leurs types. Ceci permet de couvrir plusieurs domaines d'application. Par exemple, les piles de faible température sont utilisées pour les applications mobiles ou portables qui n'ont pas besoin de la chaleur produite. En revanche, les piles à haute température sont plus adéquates aux applications domestiques où la chaleur dégagée est utilisée pour l'eau chaude et le chauffage. Elles conviennent aussi aux applications industrielles où la chaleur produite est exploitée pour un couplage avec une turbine.
- L'absence de parties rotatives. Il n'y a aucune partie rotative dans une PAC et aucun mouvement : il n'y a donc pas d'usure mécanique pour le cœur de la pile. Cela constitue un avantage pour sa durée de vie du point de vue mécanique. Cependant, la durée de vie est limitée par d'autres facteurs liés aux tenues chimiques des composants.

Malgré l'intérêt qu'elle suscite, la PAC est encore loin d'une véritable percée sur le marché. Sa situation actuelle demande encore plus de recherche et de développement avant d'être commercialiser. En particulier, les piles du type PEM sont les plus concernées par ce développement car, elles sont les plus adaptées aux applications de transport. En effet, parmi les problèmes principaux faisant obstacle au développement des piles PEM on retrouve :

- Le coût qui est très élevé à cause de l'utilisation des métaux nobles comme le platine au niveau des électrodes et à cause du prix de fabrication de la membrane et des plaques bipolaires. En

effet, ces composants doivent remplir plusieurs fonctions simultanées et doivent résister à de nombreuses contraintes. De plus, les techniques d'usinage des canaux de distribution dans les plaques bipolaires sont très coûteuses.

- Le poids et le volume qui constituent deux contraintes majeures pour les applications de transport. D'une part, il faut que la pile et ses auxiliaires soient intégrables au véhicule sans que cela n'affecte l'habitabilité. D'autre part, le système PAC ne doit pas être trop lourd pour ne pas affecter les performances du véhicule.
- Le carburant qui impose soit l'utilisation d'un reformeur dans le cas d'utilisation du méthane, soit la résolution du problème de stockage à bord dans le cas d'utilisation de l'hydrogène. Dans ce dernier cas, la prise en compte de hautes précautions est indispensable afin d'éviter les risques d'explosion et d'inflammabilité.
- Le manque d'infrastructures au niveau de l'approvisionnement en carburant (hydrogène, méthane). Ceci nécessite la mise en place de systèmes de production, de transport et de distribution. Cependant, la mise en place de tels systèmes ne peut se faire avant la commercialisation de la PAC.
- La température de fonctionnement qui ne peut pas dépasser $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le Nafion. En effet, nous avons intérêt à avoir des températures de fonctionnement comprises entre $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'augmenter l'activité des catalyseurs et d'éviter l'empoisonnement des électrodes par le monoxyde de carbone CO . Le fait de rendre les électrodes insensibles à la présence du CO permet de simplifier le processus de reformage dans le cas d'utilisation du méthane. Cependant, une augmentation de la température du Nafion réduit sa conductivité protonique à cause de son inaptitude à retenir l'eau au dessus de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- La courte durée de vie des composants du cœur de la pile, surtout la membrane. A l'heure actuelle, la durée de vie de la pile PEM pour les applications de transport est généralement limitée à quelques milliers d'heures (entre 3000 h et 5000 h pour les automobiles). Ceci est dû à une dégradation de ses performances au cours du temps : la pile subit une diminution de la tension et du rendement. Les origines de la dégradation des différentes parties du système, partant des électrodes à la membrane en passant par le catalyseur, sont multiples : agressions mécaniques dues au couple de serrage de la cellule, assèchement de la membrane causé par une sous-humidification des gaz, utilisation en mode cyclage (démarrages/arrêts) et agressions chimiques (oxydation) causée par la présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les travaux de recherche relatifs à l'amélioration de la durée de vie, s'intéressent soit au développement de nouveaux matériaux capables de résister aux facteurs de dégradation, soit à la réduction des effets néfastes des phénomènes qui affectent la membrane surtout son humidification. En effet,

une gestion d'eau adéquate au niveau de la membrane améliore ses conditions de fonctionnement et augmente par conséquent sa durée de vie.

- La gestion de l'eau au sein de la cellule qui est l'un des problèmes les plus délicats. En effet, il est absolument nécessaire que la membrane soit constamment humide. D'une part, l'eau produite par la pile au niveau de la cathode doit être évacuée à l'extérieur. D'autre part, il est primordial que le carburant et le comburant soient correctement humidifiés pour maintenir la membrane convenablement hydratée. Une sur-humidification de la membrane ($\geq 100\%$) conduit à son noyage et bloque par conséquent la diffusion des protons. En revanche, son assèchement ($\leq 50\%$) augmente sa résistance électrique et provoque par suite une chute de rendement. Ainsi, la nécessité de contrôler l'humidité de la membrane sans que celle-ci ne devienne ni excessive ni insuffisante, est une contrainte très forte. Elle ne semble pas encore complètement maîtrisée, surtout dans la perspective de la mise sur le marché de piles qui devront fonctionner sans la surveillance constante de techniciens. Jusqu'à présent, les travaux de recherche relatifs à la gestion d'eau restent limités et demandent plus de développement. La plupart de ces travaux s'intéressent à la modélisation des différents phénomènes de transport et de diffusion d'eau à travers les différents composants de la cellule. Ils étudient l'influence des paramètres et des conditions de fonctionnement sur les performances de la membrane. Les solutions technologiques proposées consistent à réduire l'évaporation de l'eau de la membrane en utilisant différentes techniques d'humidifications internes ou externes. D'autres solutions proposent de réaliser une humidification interne par un choix judicieux des conditions de fonctionnement. Cependant, la gestion de l'eau est face à un problème de mesure d'humidité interne. En effet, le fait que l'épaisseur de la membrane est infiniment petite, rend impossible l'implantation de micros capteurs surtout que ces derniers affectent la diffusion des espèces.

En conclusion, les problèmes de la gestion d'eau et de la durée de vie constituent de vrais obstacles face au développement de la PAC. Un premier pas envers la résolution de ces problèmes consiste à effectuer une modélisation appropriée à la régulation de l'humidité qui vise à améliorer les performances de la pile et par conséquent sa durée de vie. Ceci constitue l'objectif de cette thèse.

1.10 État de l'art sur les travaux de modélisation de la PAC

La difficulté de contrôle des phénomènes physiques internes de la PAC est considérée comme l'un des obstacles qui empêchent la progression de cette technologie. Dans ce contexte, la modélisation mathématique occupe une place importante dans les recherches liées à la PAC.

La dernière décennie a reconnu le développement d'un nombre important de modèles de PAC. Les modèles proposés varient en fonction de leur niveau de complexité, leur domaine de validité, et les échelles de temps et de dimensions sur lesquelles se déroulent les phénomènes étudiés.

Les modèles deviennent très compliqués du moment où l'on tente de tenir compte de l'ensemble du système. C'est pour cette raison que la modélisation doit être faite dans une optique bien précise assurant un équilibre entre le degré de finesse et les limites du modèle. De plus, il apparaît essentiel de définir préalablement les objectifs pour la future utilisation du modèle (rapidité, précision, souplesse, interface graphique, implémentation dans un logiciel). A partir de ces critères d'utilisation, il est possible de déterminer des critères de conception du modèle (théorique ou semi-empirique, modèle statique ou dynamique, modèle mono, bi ou tridimensionnel).

L'approche à retenir est liée au niveau désiré de détails du modèle et à sa complexité. Le niveau de complexité détermine d'une part, la zone à modéliser du système (une partie ou la totalité d'une cellule, le Stack tout entier, le Stack avec les systèmes auxiliaires), et d'autre part, la finesse avec laquelle sont décrits les éléments modélisés.

Bien qu'une quelconque classification soit toujours arbitraire, il nous semble qu'une classification conduisant à séparer les modèles existants en cinq catégories principales :

- **Modèles théoriques** : Il s'agit de modèles basés sur des équations aux dérivées partielles avec un maillage plus ou moins fin (mono, bi ou tridimensionnel). Une fois développés, ils sont très puissants pour optimiser la conception d'un composant électrochimique. La difficulté principale est qu'ils nécessitent une forte puissance de calcul. Dans ce cadre de modèles, nous citons par exemple : modèles microscopiques [19], modèles de l'agglomérat ([20], [21], [22], [23]), modèles macro-homogènes ([24], [25], [26]).
- **Modèles semi-empiriques** : Ils sont basés sur des données expérimentales spécifiques à chaque application et à chaque mode opératoire. Ils ne permettent pas évidemment de fournir autant de détails que les modèles théoriques, mais leur mise en œuvre est souvent plus simple. Ces modèles présentent l'inconvénient majeur d'être, en général, spécifiques à l'application pour laquelle ils sont développés.
- **Modèles boîte noire** : Ils s'intéressent uniquement aux entrées/sorties du système. Nous citons par exemple les travaux de [27], [28] et [29]. Le souci qui a accompagné le développement de ces modèles est d'appliquer au système PAC des techniques d'intelligence artificielle comme la logique floue et les réseaux de neurones. Ceci a conduit à l'adoption d'un formalisme très riche sur le plan conceptuel mais qui ne permet pas d'introduire les connaissances mathématiques disponibles concernant le processus à modéliser ou à commander.
- **Modèles énergétiques** : Il s'agit de modéliser tous les flux énergétiques (électriques, thermiques, fluidiques) au sein d'un composant électrochimique sans avoir recours à des équations aux dérivées partielles mais à des éléments énergétiques (éléments dissipatifs, éléments de stockage inertiels et potentiels) et des éléments de connexion (jonctions série/parallèle, transfor-

mateurs, gyrateurs). Cette approche est générale et fort bien portée par les Bond Graphs [10], [30], [31]. Leur inconvénient réside dans le fait que la description des échanges et couplages énergétiques n'est pas toujours explicite.

- **Modèles semi-physique** : Cette catégorie de modèle est celle qui se conforme le plus à l'objectif fixé pour notre investigation, à savoir, "**la modélisation sous forme d'équation d'état de la pile PEM**". Elle permet de traduire sous forme mathématique, l'évolution physique des différents phénomènes internes du système moyennant une représentation analogique par circuit électrique équivalent. Les différents éléments du circuit reflètent d'un point de vue macroscopique les phénomènes physico-chimiques locaux, ce qui permet de conserver un certain lien entre les phénomènes physiques. L'avantage de cette approche est la facilité d'implanter les modèles dans les simulateurs de type circuits électriques [12], [32], [33]. Ils peuvent dans ce cas être aisément associés à des modèles de convertisseurs électriques en vue d'élaborer des lois de commande, d'étudier l'interaction entre un système PAC et un réseau électrique de distribution ou embarqué [12], [32] et [33]. Ainsi, la réponse électrique de la pile peut être modélisée par une source de tension mise en série avec une résistance dont le non linéarité ne dépend que du courant. Dans ce cas, la tension aux bornes d'une cellule ou d'un Stack peut être calculée au moyen d'une fonction paramétrée par le courant, la température, les pressions des gaz, la teneur en eau de la membrane ainsi que les autres paramètres du système. La forme mathématique de la fonction repose sur des concepts physiques (par exemple, une dépendance logarithmique de la tension en fonction du courant reflète un phénomène d'activation). Le domaine de validité de ce type de modèles est plus étendu que celui du modèle de représentation par boîte noire et les résultats de simulation sont toujours qualitativement corrects.

Notre travail s'inspire des résultats obtenus dans le cadre d'une partie de ces travaux en adoptant le formalisme de la **représentation d'état**. Ce formalisme a l'avantage de rendre compte de l'état du système à n'importe quel instant futur si l'on possède les valeurs initiales. Il met en jeu des grandeurs concrètes qui se prêtent autant que possible, à une étude et une synthèse pour un système donné.

Dans la suite de ce chapitre, un état de l'art des travaux de modélisation dans le cadre de la dernière catégorie est présentée afin de dégager notre propre contribution. Les travaux des quatre premières catégories de modèles, ne s'inscrivant pas dans le contexte de notre étude, ne sont pas abordés. Soulignons toutefois que seuls les travaux les plus pertinents qui sont étroitement liés à notre travail sont cités, sans être bien sûr exhaustif sur le sujet.

Le modèle de Mueller et al. [34] : Développé pour une pile PEM, le modèle intègre l'évolution dynamique des phénomènes de transfert de chaleur et de transport de l'eau. Il se base sur une approche simplifiée d'une représentation géométrique tridimensionnelle de la cellule. Cependant, le modèle ne considère pas l'évolution dynamique des grandeurs électriques telles que le potentiel électrochimique.

Ceci est, à notre sens, incohérent avec une approche qui se propose de conserver un certain lien entre les phénomènes physiques.

Le modèle de Pathapati et al. [35] : Le modèle qui est dédié à une cellule de pile PEM décrit le comportement transitoire des phénomènes thermiques et fluidiques ainsi que l'effet de la capacité de double couche. Le modèle est linéarisé ensuite pour simplifier l'étude. Cependant, Yerramalla et al. [36] ont simulé le modèle sous forme non linéaire et linéaire. Les résultats du travail de [36] ont démontré une différence majeure entre le modèle non linéaire et son linéarisé.

Le modèle de Jurado [37] : Il a établi un modèle dynamique linéaire de la pile SOFC qui ne considère que la puissance électrique de sortie. Le modèle est réduit à des fonctions de transfert à l'aide des algorithmes d'identification dans le but de le simplifier et de faciliter ainsi son contrôle. Le caractère linéaire du modèle rend les résultats obtenus plus critiques.

Le modèle de Qi et al. [38] : Ils ont réalisé un modèle non linéaire unidimensionnel mésoscopique d'une cellule de pile SOFC qui regroupe les aspects diffusionnel et électrochimique. Comparativement à d'autres travaux, ce modèle a présenté un circuit électrique équivalent plus complet de la cellule malgré quelques simplifications prises en compte. Ils ont étudié l'influence de l'épaisseur de la membrane sur le comportement dynamique des grandeurs électriques et thermodynamiques. Leur modèle est complété et amélioré par un deuxième travail [39] intégrant les phénomènes de transfert de chaleur à travers les différents composants de la cellule. Bien que ce modèle nous semble plus complet comparativement à d'autres travaux, la non prise en compte de l'influence de l'humidification de la membrane sur les pertes ohmiques reste un handicap.

Les modèles de Pukrushpan et al. ([40], [41]) et Caux et al. [42] : La modélisation du système PAC regroupant la pile associée aux différents auxiliaires (compresseur, refroidisseur) est abordée dans ces travaux. Dans [40] le modèle prend en compte les phénomènes de transfert de masse des gaz et de transport de l'eau dans la membrane. Cependant, l'aspect non linéaire du système n'est pas pris en compte. Dans le même cadre, Caux et al. ont réalisé un modèle du Stack avec les auxiliaires (compresseur et valves). Les phénomènes thermodynamique et électrique de chaque composant ont été étudiés séparément. Ensuite, les différents sous-modèles ont été assemblés dans un modèle global. Ce dernier est linéarisé afin d'effectuer la régulation du compresseur et des valves pour répondre à la demande de puissance. Encore une fois, l'aspect linéaire du modèle rend les résultats obtenus peu fiables.

Le modèle de Lachaize [12] : Dans son modèle, Lachaize regroupe les phénomènes électrochimiques et thermiques. Cependant, il étudie chaque compartiment de la cellule à part (anode, cathode et membrane) sans tenir compte du couplage et de l'interférence entre les différents phénomènes. De

plus, la linéarisation du modèle dans le but de simplifier le contrôle rend les résultats obtenus encore moins précis.

Le modèle de Marchand [43] : Dans ce modèle, les problèmes de l'assèchement des membranes et de l'engorgement en eau des canaux de distribution des gaz sont abordés. Trois régimes d'écoulement en fonction de la nature du gaz sont étudiés : l'écoulement intermittent, l'écoulement annulaire et l'écoulement doublement stratifié. Ce modèle calcule la consommation des gaz en traitant le transport de l'eau à travers la membrane. Il suppose que la zone active est réduite à une interface d'épaisseur nulle entre les zones électrode et membrane. Cette hypothèse ne paraît valable qu'à des cellule de petites tailles, ce qui limite l'intérêt du modèle.

1.11 Conclusion sur les travaux de modélisation

Les travaux de modélisation de la pile sont nombreux mais ils restent à présent limités. En effet, nous avons relevé les inconvénients suivants :

- La plupart des modèles sont linéaires et abordent séparément chaque composant ou phénomène de la pile. La nature non linéaire inhérente au comportement de la pile ainsi que le couplage et l'interaction entre les différents phénomènes ne sont quasiment pas pris en compte, ce qui limite leur intérêt. Parmi ces modèles, nous citons les travaux de [12], [36], [37], [40], [41], [42], [44], [45], [46], [47] et [48].
- Bien que des modèles non linéaires existent, ils ne tiennent compte que de la dynamique des phénomènes thermodynamique, thermique, de transfert de masse ou de transport de l'eau. Les phénomènes électrochimiques sont considérés statiques. Par conséquent, ils ne sont pas adaptés aux applications de transport où la variation de la demande de puissance électrique est grande. Nous citons parmi ces modèles les travaux de [34], [49], [50], [51], [52] et [53].

En outre, la majorité des travaux ne présente pas des modèles spécifiques adaptés à la gestion d'eau. Ce point est un handicap qui est, à notre sens sérieux. En effet, la gestion de l'eau est l'un des problèmes les plus importants pour le bon fonctionnement de la pile ainsi que pour l'amélioration de ses performances et du gain en rendement. L'absence d'un tel modèle, ajoutée à tout ce qui précède, permet de conclure que des travaux complets relevant de la gestion d'eau sont presque inexistantes. Cependant, nous soulignons que ces travaux ont été pour nous une source d'inspiration certaine malgré la nature différente des objectifs traités.

C'est à la lumière des remarques précédents que notre objectif dans cette thèse est de fournir deux modèles d'état non linéaire d'une pile PEM. Le premier est destiné aux applications stationnaires dans lesquelles la charge électrique placée aux bornes du système est considérée comme l'une des variables d'entrée. Sa variation permet de comprendre comment la demande de puissance électrique influence

les différentes couches qui composent la pile. Le deuxième modèle est destiné aux applications de transport où la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique est proposée.

CHAPITRE 2

Modélisation destinée aux applications stationnaires

Sommaire

1.1	Introduction	5
1.2	Historique des piles à combustible	5
1.2.1	Les précurseurs	5
1.2.2	Développement des piles à combustible	6
1.2.3	Le ralentissement de la recherche	7
1.3	Présentation de la PAC	8
1.3.1	Principe de fonctionnement	8
1.3.2	Description de la cellule	9
1.3.2.1	Les plaques bipolaires	10
1.3.2.2	Les couches de diffusion	11
1.3.2.3	Les électrodes (anode et cathode)	11
1.3.2.4	L'électrolyte	12
1.3.3	Description du Stack	13
1.3.4	Les auxiliaires	15
1.4	Phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile	16
1.4.1	Phénomènes thermodynamiques	16
1.4.2	Phénomènes fluidiques	18
1.4.3	Phénomènes électrochimiques	19
1.4.4	Phénomènes thermiques	20
1.4.5	Transport de l'eau	20

1.5 Rendements	21
1.5.1 Rendement thermodynamique	21
1.5.2 Rendement de matière	22
1.5.3 Rendement voltaïque	22
1.5.4 Rendement global	22
1.6 Modes de fonctionnement	22
1.6.1 Fonctionnement en régime statique	23
1.6.2 Fonctionnement en régime dynamique	24
1.7 Différents types de piles à combustible	25
1.8 Domaines d'applications	26
1.8.1 Applications dans les transports	26
1.8.2 Les applications stationnaires	26
1.8.3 Les applications portables	27
1.9 Avantages et problèmes de la PAC	28
1.10 État de l'art sur les travaux de modélisation de la PAC	30
1.11 Conclusion sur les travaux de modélisation	34

2.1 Introduction

La description et la maîtrise des systèmes complexes tels que la pile à combustible, comprennent plusieurs types de problèmes par exemple la modélisation, la simulation, l'identification et la commande. Parmi ces quatre thèmes, la modélisation mathématique occupe une place importante dans de nombreux travaux.

Après la détermination préliminaire d'un système physique, la mise en équations par application des lois physiques mène à différents modèles mathématiques caractérisant le même système. La représentation d'état est la mieux adaptée pour l'analyse et la commande. Elle constitue de plus un outil puissant pour la simulation et permet une analyse détaillée du comportement temporel et spatial du système étudié.

L'amélioration des performances des piles à combustibles doit passer par une meilleure compréhension des différents phénomènes internes ainsi que leurs interactions en son sein. Dans ce sens, la modélisation est un outil très puissant pour l'étude de ces interactions et de leurs rôles, ainsi que pour la prédiction et l'amélioration des conditions opératoires.

L'objectif de ce chapitre consiste à construire un modèle d'état d'une cellule du type PEM à géométrie plane pour les applications stationnaires. Plus précisément, il s'agit de construire un modèle qui prend en compte la plupart des phénomènes interagissant au sein de la cellule. Le choix de l'approche semi-physique permet de traduire sous forme mathématique, l'évolution des processus internes du système moyennant une représentation analogique telle que le circuit électrique équivalent.

Dans un premier temps, la démarche et les hypothèses de modélisation sont présentées. Ensuite, une formulation du modèle intégrant les phénomènes diffusionnels et électriques est donnée. Le modèle est évalué par comparaison des résultats de simulation au comportement réel de la pile. Finalement, on se propose de le valider sur une pile à combustible PEM de puissance 50 W.

2.2 Démarche de la Modélisation

Tout système, afin d'être exploité à des fins de commande, doit être traduit par un modèle mathématique, décrivant son comportement dynamique.

D'une façon générale, le type de modèle utilisé dépend essentiellement des objectifs fixés et de l'application envisagée. Il doit permettre de prédire avec précision l'évolution dynamique du système réel, en réponse à différentes classes de signaux d'entrée, tout en ayant une structure identifiable.

Pour l'automaticien, un modèle est une représentation mathématique d'un système réel, liant des variables d'entrée, de sortie, et des variables internes (appelées variables d'état), par l'intermédiaire d'équations différentielles de récurrence et/ou algébriques.

La démarche de modélisation pour un modèle de connaissance peut être décomposée en 4 étapes principales, décomposition que nous suivrons dans l'ensemble des chapitres :

1. Définition des objectifs qui représentent en général le cadre d'étude.
2. Choix et définition des hypothèses.
3. Écriture du modèle par analyse mathématique des phénomènes. Les caractéristiques et les équations sont établies en faisant appel à des lois physiques. Les paramètres de tel modèle ont alors une interprétation physique directe.
4. Validation du modèle par comparaison entre son comportement et la réalité.

Dans la suite, nous détaillons ces différents points de la démarche proposée.

2.2.1 Objectifs et cadre d'étude

L'objectif est de construire un modèle d'état d'une cellule de pile à combustible de type PEM à géométrie plane pour les applications stationnaires. Dans ce sens, nous voulons un modèle :

1. Basé sur une approche physique qui permet de traduire sous forme mathématique, les dynamiques internes du système et une approche empirique de type circuit électrique équivalent. Cela fait de l'approche semi-physique le cadre théorique le plus adapté pour développer ce modèle.
2. Capable de prendre en compte avec le même degré d'approximation la plupart des phénomènes physiques interagissant au sein de la cellule. Ce choix repose sur un besoin de fournir un modèle traduisant un comportement proche du comportement réel de la pile.

3. Capable d'évaluer d'une part les effets de la dynamique des différents paramètres qui conditionnent le fonctionnement de la pile (pression, température, humidification de la membrane, la charge), et d'autre part la contribution des différents phénomènes pris en compte sur les réponses de la pile.

Afin de présenter rigoureusement l'ensemble de ces aspects, il est nécessaire de situer le contexte de notre étude. Ceci passe par la présentation d'une part des caractéristiques géométriques des piles à géométrie planaire, et d'autre part la description des particularités de leur comportement dans les applications stationnaires.

2.2.2 Caractéristiques des piles à géométrie planaire

La géométrie planaire consiste en un empilement de plaques reliées par l'interconnecteur séparant par là même le combustible du comburant (figure 2.1). Dans la technologie planaire, les plaques bipolaires comportent des canaux de distribution qui diffusent les gaz sous pression selon la direction perpendiculaire (direction x) à travers les couches de diffusion des électrodes. A partir de cette technologie, deux variantes sont proposées : la technologie « cross flow » où le combustible et le comburant circulent perpendiculairement, la technologie « counter flow » avec une circulation à l'envers. Leurs avantages sont une bonne conduction thermique, une structure plus compacte avec des puissances massiques et volumiques supérieures à celles de la technologie tubulaire (et donc un démarrage plus rapide).

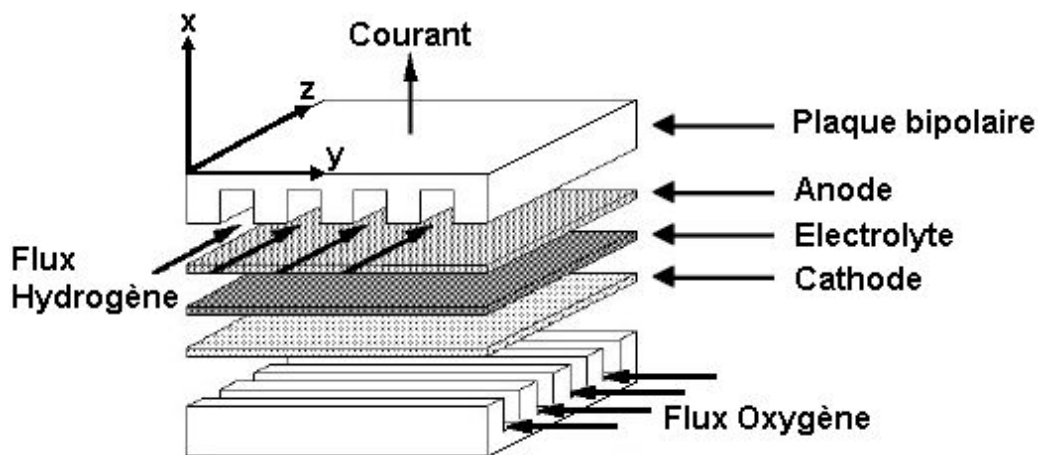


FIG. 2.1 – Technologie planaire « cross flow »

Pour pouvoir construire le modèle mathématique d'une cellule à géométrie planaire, il faut d'abord définir une image géométrique macroscopique, sur laquelle nous plaçons le système de coordonnées et nous définissons le système d'équations composant le modèle.

Dans les modèles de la littérature, l'électrode peut être définie comme une interface ou comme une structure volumique.

Dans le premier cas, l'électrode est considérée comme une interface ayant une épaisseur nulle. Cela implique que les réactions d'oxydo-réduction de l'hydrogène et l'oxygène sont définies dans l'ensemble de point constituant cette interface.

Dans le cas de l'approche volumique, l'électrode poreuse est vue comme une série de pores cylindriques (figure 2.2). Ces cylindres sont constitués de deux couches : le pore et le catalyseur formé de Platine/carbone (Pt/C). L'axe de ces cylindres est supposé perpendiculaire à la membrane et à la couche de diffusion. Le transport des gaz et de la vapeur d'eau est ainsi axial. Cela implique que les équations de diffusion du type Fick décrivant le processus de diffusion ne sont définies que dans la direction de l'axe des x . Cette structure est le plus couramment répandue dans la littérature car elle permet une modélisation plus fine des phénomènes de diffusion. C'est la raison pour laquelle nous l'adoptons dans notre étude.

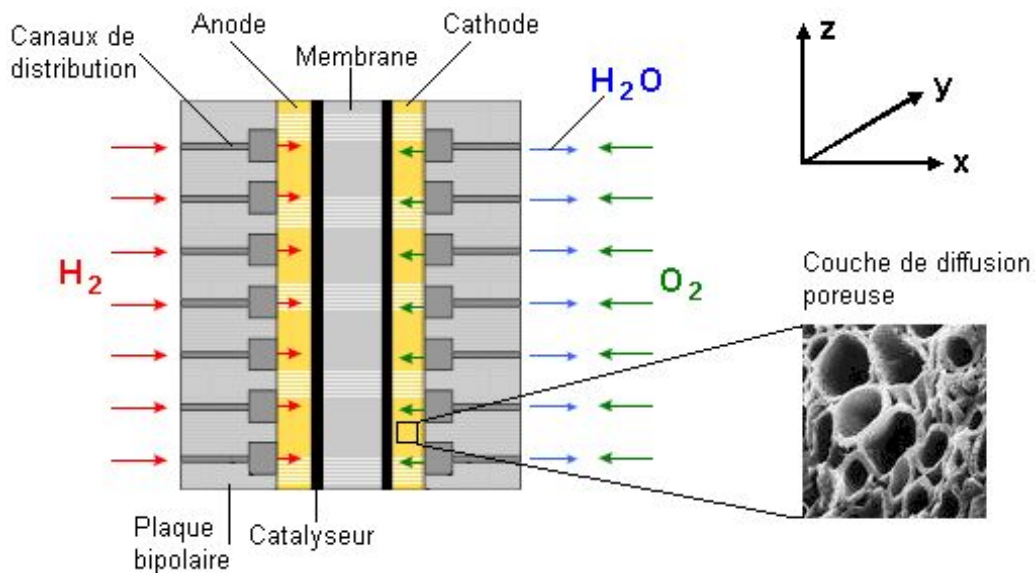


FIG. 2.2 – Porosité du type cylindrique

2.2.3 Caractéristiques des applications stationnaires

Dans le cadre des applications stationnaires, la pile à combustible débite un courant dans un circuit résistif extérieur en transformant l'énergie chimique en énergie électrique (figure 2.3). Les débits d'oxygène et d'hydrogène sont généralement prédéterminés en fonction de la puissance électrique requise.

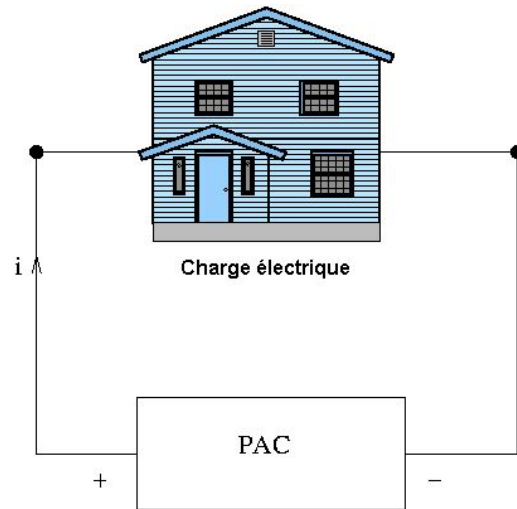


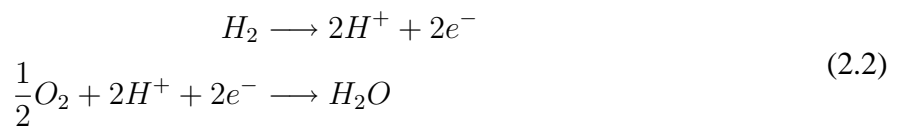
FIG. 2.3 – Alimentation d'une installation électrique stationnaire

La demande de puissance est dans ce cas déterminée par la charge électrique du circuit. Quand la charge augmente la puissance utile \mathcal{P} augmente aussi. Compte tenu que la pile est une source de courant, elle doit fournir d'avantage d'électricité. Par conséquent, la charge agit sur l'évolution du processus en imposant un profil du courant bien déterminé pour satisfaire la demande de puissance désirée, car elle ne peut en aucun cas fonctionner à une puissance inférieure à cette dernière.

Or, le flux d'électrons J_{e^-} échangés lors de la réaction électrochimique est simplement lié, par la loi de Faraday, à l'intensité circulant dans le circuit électrique i :

$$J_{e^-} = \frac{i}{F}, \quad (2.1)$$

où F est la constante de Faraday. Dans le cas où la membrane est imperméable aux gaz (exception faite de la vapeur d'eau), le flux de consommation des réactifs peut être calculé à partir de la loi de Faraday, puisque chaque mole de réactif échange un nombre défini d'électrons. Suivant les réactions d'oxydo-réduction produites au sein de la pile :



l'oxydation d'une mole d'hydrogène fournit deux moles d'électrons alors que la réduction d'une mole d'oxygène fait intervenir quatre moles d'électrons pour former deux moles d'eau. Ainsi, on déduit les flux molaires de production d'eau et de consommation d'hydrogène et d'oxygène :

$$J_{H_2} = \frac{i}{2F}; \quad J_{H_2O} = \frac{i}{2F}; \quad J_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad (2.3)$$

ce qui implique :

$$i = 2FJ_{H_2} = 2FJ_{H_2O} = 4FJ_{O_2}. \quad (2.4)$$

Par conséquent, une variation de la charge nécessite une variation de flux d'électrons J_{e^-} qui à son tour est assuré par une variation des débits des réactifs. En résumé, la charge de l'installation électrique détermine la quantité des gaz consommés et influence ainsi indirectement le processus de diffusion. Cette caractéristique impose la prise en compte de la charge comme variable d'entrée principale du système dans le cas des applications stationnaires. Ceci aura comme avantage la prédiction du comportement de la pile en fonction de celui de la charge.

2.3 Présentation des hypothèses de modélisation

La détermination d'un modèle mathématique d'un processus nécessite en général diverses hypothèses simplificatrices afin de limiter sa complexité. Dans chaque application, il apparaît nécessaire de faire un compromis d'une part entre la finesse et la précision du modèle à mettre en œuvre, et d'autre part la limite de complexité admissible, compte tenu des objectifs fixés.

Nous donnons ici l'ensemble des hypothèses sur lesquelles notre modélisation se repose. Elles se manifestent par les considérations suivantes :

- La modélisation concerne une cellule. Cette hypothèse se justifie par le fait que les piles PEM à géométrie planaire, comportent plusieurs cellules empilées en série. Cet empilement fait que la tension totale du Stack est égale à la somme des tensions élémentaires de chaque cellule. De plus, la diffusion des gaz et de l'eau s'effectue simultanément dans toutes les cellules. Par conséquent, les phénomènes électrochimiques, thermodynamiques ainsi que les phénomènes de transfert de charge et de masse restent valables pour le Stack entier.
- La température est considérée uniformément distribuée au sein des composants de la cellule. Cette hypothèse s'avère suffisante à l'échelle macroscopique.
- La cellule est alimentée par de l'hydrogène et de l'oxygène purs et parfaits. Cette hypothèse permet d'éviter les problèmes causés par l'accumulation des impuretés (azote). Le modèle reste valide dans le cas où nous utilisons de l'air car, la pression de l'oxygène constitue 23 % de la pression de l'air. L'effet du nitrogène peut être négligé dans ce cas.
- Les pertes de charge dans les canaux de distribution des gaz sont négligées (les pressions des gaz sont considérées uniformes dans les conduites d'alimentation). Une étude détaillée dans [54] a montré que ces pertes sont approximées à 3,5% de la pression d'approvisionnement.

2.4 Écriture du modèle

2.4.1 Définition des entrées/sorties de la pile

Comme dans toute étape de modélisation, il est nécessaire de définir les variables d'entrées et de sorties du modèle. Les entrées permettent d'agir sur l'évolution du processus tandis que les sorties constituent les variables mesurables, qui caractérisent l'action du processus.

Pour la pile à combustible, nous considérons les entrées suivantes :

- La résistance de la charge extérieure R_{charge} puisqu'elle détermine la quantité des réactifs en entrée.
- Les pressions de l'hydrogène $P_{H_2}^{PB}$, de l'oxygène $P_{O_2}^{PB}$ et de la vapeur d'eau $P_{H_2O}^{PB}$.
- Le taux d'humidification de la membrane λ .
- La température de la cellule T .

En ce qui concerne les sorties, nous considérons la tension V_s et le courant i qui caractérisent les réponses électriques de la pile, ainsi que les débits externes de l'hydrogène $J_{H_2}^{PB}$, de l'oxygène $J_{O_2}^{PB}$ et de l'eau $J_{H_2O}^{PB}$.

2.4.2 Choix des variables d'état

Le choix des variables d'état est suggéré par des considérations physiques. Suivant qu'on prend plus ou moins de variables d'état, on construit des modèles décrivant plus ou moins bien le comportement réel, mais la complexité du modèle augmente avec le nombre de variables d'état.

Pour la pile à combustible, le processus électrochimique fait intervenir deux types de phénomènes :

- les phénomènes électrochimiques résultant de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit à la surface de l'électrode.
- le transport de la matière participant à cette réaction à partir de l'interface : c'est le *phénomène de diffusion*.

Le comportement de la pile est donc essentiellement caractérisé par les phénomènes diffusionnels et électriques. On s'intéresse alors aux relations décrivant les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique.

En électrochimie, la connaissance des variations des pressions et débits des gaz, joue un rôle très important dans la description des phénomènes diffusionnels et constitue l'information minimale nécessaire au calcul de l'évolution des sorties si toutes les entrées sont connues. L'utilisation de ces grandeurs comme variables d'état semble alors adéquate pour plus de prédiction sur le comportement du système.

En ce qui concerne les phénomènes électriques, il est d'usage de représenter la pile par un circuit électrique équivalent. Dans ce cas, les variables d'état sont généralement associées aux éléments pouvant stocker de l'énergie sous forme potentielle (capacité, self...).

2.4.3 Analyse mathématique des phénomènes

Dans leur étude la plus générale, les processus diffusionnels sont modélisés en se basant sur le principe de diffusion des gaz à travers les composants de la cellule, tandis que ceux électriques sont décrits par les lois d'Ohm et de Kirchhoff moyennant un circuit électrique équivalent.

Dans la suite, nous adoptons une démarche qui consiste à séparer l'étude diffusionnelle et l'étude électrique. Il s'agit de simplifier la présentation tout en traitant l'ensemble des aspects du système. Une fois ces deux études sont présentées séparément, leur intégration dans une formulation complète devient évidente.

2.4.3.1 Étude et modélisation du processus diffusionnel

La figure 2.4 représente les zones de production des réactions chimiques ainsi que le chemin de diffusion des gaz (suivant l'axe des x) à travers les différents composants de la cellule. Elle schématise ainsi les plaques bipolaires (PB), les électrodes (Anode et Cathode), les zones de triple contact au niveau des couches catalytiques (TC) et la membrane électrolytique. Remarquons ici que la charge extérieure aux bornes de la cellule a été intégrée afin de présenter la demande de puissance électrique.

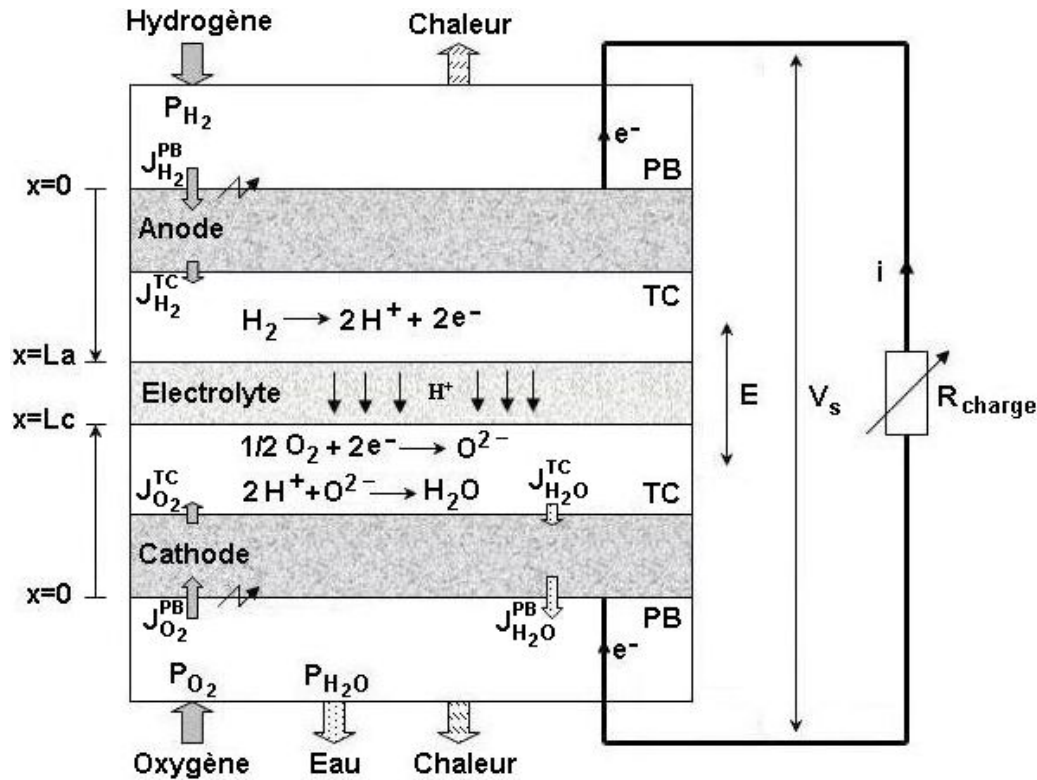


FIG. 2.4 – Principe de fonctionnement de la pile PEM suivant l'axe des x

Du côté de l'anode, le débit d'hydrogène entrant $J_{H_2}^{PB}$ traverse la couche de diffusion avant d'arriver à la zone de triple contact. Une fois arrivées à cette zone, les molécules d'hydrogène H_2 réagissent avec le catalyseur en platine pour donner des protons H^+ et des électrons e^- . Le débit d'hydrogène consommé par la réaction chimique est noté $J_{H_2}^{TC}$. D'une manière similaire, le débit d'oxygène entrant du côté cathode $J_{O_2}^{PB}$ traverse la couche de diffusion avant de se combiner avec les protons pour produire de l'eau. Le débit d'oxygène consommé par la réaction chimique est noté $J_{O_2}^{TC}$. A son tour, le débit d'eau produite $J_{H_2O}^{TC}$ est évacué à travers la cathode. Le débit d'eau sortant est noté $J_{H_2O}^{PB}$.

Les variables connues dans ce schéma sont les pressions externes P^{PB} dans la zone PB et les débits internes J^{TC} au niveau de la zone du triple contact (TC). En effet, P^{PB} représentent les variables d'entrées et les J^{TC} peuvent être calculés en fonction de la charge d'après l'équation (2.4).

L'objectif est d'établir les équations différentielles exprimant les pressions internes P^{TC} et les débits des gaz externes J^{PB} en fonction de P^{PB} et J^{TC} .

La démarche sera menée d'après le schéma suivant : On cherche d'abord au moyen de la deuxième loi de Fick (1.15) la solution de la concentration $C(x; t)$. Puis, à l'aide de la première loi de Fick (1.14) et la loi des gaz parfaits, nous déterminons les expressions de P^{TC} et J^{PB} en fonction de J^{TC} et P^{PB} . L'accomplissement de ce schéma nous conduira au modèle d'état de l'approche diffusionnelle.

Expression de la concentration

Considérons la deuxième loi de Fick (1.16) unidimensionnelle (suivant la direction x) provenant du principe de conservation de masse :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.5)$$

avec les conditions aux limites au niveau des zones PB et TC :

- $C(x = 0; t) = C^{PB}$, la concentration dans la zone PB,
- $C(x \neq 0; t = 0) = 0$ (initialement la concentration au niveau de la couche de diffusion est nulle).

En tenant compte de ces conditions aux limites, la solution de l'équation (2.5) est donnée par [55] :

$$C(x, t) = C^{PB} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (2.6)$$

où la fonction d'erreur de Gauss $\operatorname{erf}(z)$ est donnée par :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\zeta^2} d\zeta.$$

On peut se convaincre en dérivant que la fonction $C(x, t)$ donnée par cette formule vérifie l'équation de diffusion (2.5) avec les conditions aux limites posées. En effet, l'application du théorème de Leibniz de dérivation d'une intégrale à paramètres présents dans les bornes :

$$g(x) = \int_{\alpha(x)}^{\beta(x)} f(z) dz \Leftrightarrow g'(x) = \beta'(x)f(\beta(x)) - \alpha'(x)f(\alpha(x)), \quad (2.7)$$

nous permet d'écrire :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = -\frac{C^{PB}}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}; \quad D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} = \frac{x C^{PB}}{2t\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.8)$$

De la même manière on aura :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{x C^{PB}}{2t\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.9)$$

L'équation de diffusion (2.5) est ainsi vérifiée. Pour les conditions aux limites, il est clair que pour $x = 0$ nous avons $C(x = 0; t) = C^{PB}$ et en sachant que $\operatorname{erf}(+\infty) = 1$ alors :

$$\lim_{t \rightarrow 0} C(x \neq 0, t) = C^{PB} [1 - \operatorname{erf}(+\infty)] = 0. \quad (2.10)$$

La solution (2.6) satisfait donc les conditions posées.

Remarque 2.1 *Il est bien connu que l'intégrale de la fonction $\operatorname{erf}(z)$ ne peut être obtenue à partir d'une formule fermée, mais par un développement en série entière infinie intégré termes à termes.*

Pour z au voisinage de zéro (c'est bien notre cas puisque $0 \leq z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \ll L$ avec $L = 1\text{mm}$), la fonction $erf(z)$ peut être développée en série de fonction de la forme [56] :

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{2^k}{(2k+1)!} z^{2k+1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \left(z + \frac{2z^3}{1 \cdot 3} + \frac{4z^5}{1 \cdot 3 \cdot 5} + \dots \right) \quad (2.11)$$

avec une erreur inférieure à 6×10^{-4} pour $z < 0.5$. Ainsi, on obtient pour $C(x, t)$ la solution suivante :

$$C(x, t) = C^{PB} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{2^k}{(2k+1)!} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^{2k+1} \right]. \quad (2.12)$$

Cette forme de solution est un handicap sérieux pour notre objectif. En effet, comme nous avons besoin d'exprimer explicitement les pressions P^{TC} et les débits J^{PB} en fonction de J^{TC} et P^{PB} , il est évident qu'un développement en série entière infinie de la solution $C(x, t)$ ne convient donc pas. ■

La solution que nous avons proposée pour contourner ce problème est l'utilisation du formalisme de Laplace pour résoudre l'équation (2.5). Les considérations qui dégagent le sens de ce choix se reposent sur le fait que le formalisme de Laplace permet, comme nous allons le voir, de fournir explicitement les équations différentielles relatives aux pressions P^{TC} et aux débits J^{PB} en fonction de J^{TC} et P^{PB} . En outre, puisque J^{TC} est directement influencé par R_{charge} (voir section 2.2.3), ceci va nous permettre d'étudier simultanément l'effet des variations de R_{charge} et de P^{PB} sur P^{TC} et J^{PB} .

Montrons à présent comment à l'aide de l'équation (2.5) on peut réaliser notre objectif. En effet, la transformation de Laplace de cette équation donne :

$$s C(x, s) - C(x, 0) = D \frac{\partial^2 C(x, s)}{\partial x^2}. \quad (2.13)$$

Or, comme $C(x, 0) = 0$, il vient alors :

$$\frac{\partial^2 C(x, s)}{\partial x^2} - \frac{s}{D} C(x, s) = 0. \quad (2.14)$$

La solution générale de (2.14) est donnée par :

$$C(x, s) = B_1(s) \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + B_2(s) \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right). \quad (2.15)$$

Les fonctions $B_1(s)$ et $B_2(s)$ sont déterminées à partir des conditions aux limites. En effet, à partir de l'équation (1.15) et le fait que le débit est proportionnel au flux de diffusion (débit=section×flux), les conditions aux limites du type Neumann au niveau des zones PB et TC sont données par :

$$\begin{aligned} J^{TC}(s) &= -AD \frac{\partial C(x, s)}{\partial x} \Big|_{x=L} \\ C^{PB}(s) &= C(0, s) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Il résulte de ces conditions aux limites :

$$\begin{aligned} C^{PB} &= B_1 + B_2(s), \\ J^{PB} &= \sqrt{\frac{s}{D}} AD B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} L\right) - \sqrt{\frac{s}{D}} AD B_2 \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} B_1(s) &= \frac{C^{PB}(s) AD \sqrt{\frac{s}{D}} \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + J^{TC}(s)}{2 AD \sqrt{\frac{s}{D}} \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)}, \\ B_2(s) &= \frac{C^{PB}(s) AD \sqrt{\frac{s}{D}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) - J^{TC}(s)}{2 AD \sqrt{\frac{s}{D}} \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Ainsi, la solution (3.3) peut finalement s'écrire comme :

$$C(x, s) = \frac{-J^{TC}(s) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + C^{PB}(s) AD \sqrt{\frac{s}{D}} \cosh\left[\sqrt{\frac{s}{D}}(x - L)\right]}{AD \sqrt{\frac{s}{D}} \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)}. \quad (2.19)$$

Finalement, l'expression de la concentration au niveau de la zone TC ($x = L$) est donnée par :

$$C^{TC}(s) = C(L, s) = \frac{-J^{TC}(s) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)}{AD \sqrt{\frac{s}{D}} \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)} + \frac{C^{PB}(s)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)}. \quad (2.20)$$

A l'aide du théorème d'inversion de la transformée de Laplace, nous pouvons en principe convertir l'équation (2.20) dans le domaine temporel. Cependant, il est évident que cette équation n'a pas de transformée inverse facile à exprimer. C'est la raison pour laquelle nous allons exploiter la faible épaisseur de la couche de diffusion L pour contourner ce problème. En effet, nous choisissons de développer à l'ordre 2, les fonctions cosh et sinh dans le but d'obtenir des relations différentielles liant les pressions et les débits des gaz (un développement inférieur à l'ordre 2 ne permet pas de prendre en compte la dynamique de ces variables). Les développements de Taylor à l'ordre 2 au voisinage de zéro des fonctions cosh et sinh sont :

$$\begin{aligned} \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right) &= \sqrt{\frac{s}{D}} L, \\ \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right) &= 1 + \frac{L^2}{2D} s. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Ainsi, l'équation (2.20) permet d'obtenir :

$$C^{TC}(s) = \frac{-L}{AD\left(1 + \frac{L^2}{2D} s\right)} J^{TC}(s) + \frac{1}{1 + \frac{L^2}{2D} s} C^{PB}(s). \quad (2.22)$$

L'application de la transformée inverse de Laplace à (2.22) nous donne l'équation différentielle suivante relative à la concentration C^{TC} :

$$\dot{C}^{TC} = -\frac{2D}{L^2} C^{TC} - \frac{2}{AL} J^{TC} + \frac{2D}{L^2} C^{PB}. \quad (2.23)$$

Sur ce, nous pouvons à présent en venir à la détermination de P^{TC} et J^{PB} en fonction de J^{TC} et P^{PB} .

Expression de la pression P^{TC} et du débit J^{PB}

Puisque les gaz sont supposés parfaits, nous avons, en vertu de la loi fondamentale de la thermodynamique, la relation suivante :

$$P\mathcal{V} = NR_gT, \quad (2.24)$$

que l'on peut écrire sous la deuxième forme :

$$P = \frac{NR_gT}{\mathcal{V}} = CR_gT. \quad (2.25)$$

Ainsi, nous avons

$$\begin{aligned} P^{PB} &= R_gTC^{PB}, \\ P^{TC} &= R_gTC^{TC}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

En dérivant par rapport au temps P^{TC} on obtient :

$$\dot{P}^{TC} = R_g\dot{T}C^{TC} + R_gT\dot{C}^{TC} = \frac{\dot{T}}{T}P^{TC} + R_gT\dot{C}^{TC}. \quad (2.27)$$

En multipliant l'équation (2.23) par R_gT et en tenant compte de (2.26) et (2.27) il vient alors :

$$\dot{P}^{TC} = \frac{\dot{T}}{T}P^{TC} - \frac{2D}{L^2}P^{TC} - \frac{2RT}{AL}J^{TC} + \frac{2D}{L^2}P^{PB}. \quad (2.28)$$

Par ailleurs, au niveau de la zone PB ($x = 0$) nous avons $J^{PB}(s) = -AD\frac{\partial C(s)}{\partial x}|_{x=0}$. Ainsi l'équation (2.19) implique :

$$J^{PB}(s) = \frac{J^{TC}(s)}{\cosh(\sqrt{\frac{s}{D}}L)} - \frac{AD\sqrt{\frac{s}{D}}\sinh(-\sqrt{\frac{s}{D}}L)C^{PB}(s)}{\cosh(\sqrt{\frac{s}{D}}L)}. \quad (2.29)$$

Les développements de Taylor à l'ordre 2 au voisinage de zéro par rapport à L des fonctions cosh et sinh nous donnent :

$$J^{PB}(s) = \frac{J^{TC}(s)}{1 + \frac{L^2}{2D}s} + \frac{ALsC^{PB}(s)}{1 + \frac{L^2}{2D}s}. \quad (2.30)$$

L'application de la transformée inverse de Laplace à (2.30) nous donne l'équation différentielle suivante relative au débit J^{PB} :

$$j^{PB} = -\frac{2D}{L^2}J^{PB} + \frac{2D}{L^2}J^{TC} + \frac{2DA}{L}\dot{C}^{PB}. \quad (2.31)$$

Compte tenu que $\dot{P}^{PB} = \frac{\dot{T}}{T}P^{PB} + R_gT\dot{C}^{PB}$ en vertu de (2.26), il vient alors :

$$j^{PB} = -\frac{2D}{L^2}J^{PB} + \frac{2D}{L^2}J^{TC} + \frac{2DA}{R_gLT}\dot{P}^{PB} - \frac{2DA}{R_gLT^2}\dot{T}P^{PB}. \quad (2.32)$$

Modèle d'état de l'approche diffusionnelle

Pour déterminer le modèle d'état, nous allons expliciter les équations différentielles (2.28) et (2.32) pour les différents gaz dans les deux zones PB et TC. Ainsi, nous avons :

– **Pour l'hydrogène :**

$$\begin{aligned}\dot{P}_{H_2}^{TC} &= \frac{\dot{T}}{T} P_{H_2}^{TC} - \alpha_1 T J_{H_2}^{TC} + \alpha_2 P_{H_2}^{PB} - \alpha_2 P_{H_2}^{TC} \\ j_{H_2}^{PB} &= -\alpha_2 J_{H_2}^{PB} + \alpha_2 J_{H_2}^{TC} + \frac{\alpha_3}{T} \dot{P}_{H_2}^{PB} - \frac{\alpha_3}{T^2} \dot{T} P_{H_2}^{PB}\end{aligned}\quad (2.33)$$

$$\text{où } \alpha_1 = \frac{2R_g}{AL_a}, \quad \alpha_2 = \frac{2D_{H_2}}{L_a^2}, \quad \alpha_3 = \frac{2AD_{H_2}}{R_g L_a}.$$

– **Pour l'oxygène :**

$$\begin{aligned}\dot{P}_{O_2}^{TC} &= \frac{\dot{T}}{T} P_{O_2}^{TC} - \beta_1 T J_{O_2}^{TC} + \beta_2 P_{O_2}^{PB} - \beta_2 P_{O_2}^{TC} \\ j_{O_2}^{PBs} &= -\beta_2 J_{O_2}^{PB} + \beta_2 J_{O_2}^{TC} + \frac{\beta_3}{T} \dot{P}_{O_2}^{PB} - \frac{\beta_3}{T^2} \dot{T} P_{O_2}^{PB}\end{aligned}\quad (2.34)$$

$$\text{où } \beta_1 = \frac{2R_g}{AL_c}, \quad \beta_2 = \frac{2D_{O_2}}{L_c^2}, \quad \beta_3 = \frac{2AD_{O_2}}{R_g L_c}.$$

– **Pour l'eau :**

$$\begin{aligned}\dot{P}_{H_2O}^{TC} &= \frac{\dot{T}}{T} P_{H_2O}^{TC} - \gamma_1 T J_{H_2O}^{TC} + \gamma_2 P_{H_2O}^{PB} - \gamma_2 P_{H_2O}^{TC} \\ j_{H_2O}^{PB} &= -\gamma_2 J_{H_2O}^{PB} + \gamma_2 J_{H_2O}^{TC} + \frac{\gamma_3}{T} \dot{P}_{H_2O}^{PB} - \frac{\gamma_3}{T^2} \dot{T} P_{H_2O}^{PB}\end{aligned}\quad (2.35)$$

$$\text{où } \gamma_1 = \frac{2R_g}{AL_c}, \quad \gamma_2 = \frac{2D_{O_2}}{L_c^2}, \quad \gamma_3 = \frac{2AD_{O_2}}{R_g L_c}.$$

Si nous posons $[x_1, x_2, \dots, x_6] = [P_{H_2}^{TC}, P_{O_2}^{TC}, P_{H_2O}^{TC}, J_{H_2}^{PB}, J_{O_2}^{PB}, J_{H_2O}^{PB}]$, ces relations nous permettent d'établir les équations d'état relatives à ces variables. En effet, rappelons tout d'abord que les variables de commande sont données par :

$$[u_1, u_2, \dots, u_6] = [R_{charge}, P_{H_2}^{PB}, P_{O_2}^{PB}, P_{H_2O}^{PB}, \lambda, T].$$

Compte tenu que le courant de sortie $i = 2F J_{H_2}^{TC} = 2F J_{H_2O}^{TC} = 4F J_{O_2}^{TC}$, il vient aussitôt à partir de (2.33), (2.34) et (2.35) :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= \frac{\dot{u}_6 x_1}{u_6} - \alpha_2 x_1 - \alpha_1 \frac{u_6}{2F} i + \alpha_2 u_2; \\
\dot{x}_2 &= \frac{\dot{u}_6 x_2}{u_6} - \beta_2 x_2 - \beta_1 \frac{u_6}{4F} i + \beta_2 u_3; \\
\dot{x}_3 &= \frac{\dot{u}_6 x_3}{u_6} - \gamma_2 x_3 - \gamma_1 \frac{u_6}{2F} i + \gamma_2 u_4; \\
\dot{x}_4 &= -\alpha_2 x_4 + \alpha_2 \frac{i}{2F} + \frac{\alpha_3}{u_6} \dot{u}_2 - \frac{\alpha_3}{u_6^2} \dot{u}_6 u_2; \\
\dot{x}_5 &= -\beta_2 x_5 + \beta_2 \frac{i}{4F} + \frac{\beta_3}{u_6} \dot{u}_3 - \frac{\beta_3}{u_6^2} \dot{u}_6 u_3; \\
\dot{x}_6 &= -\gamma_2 x_6 + \gamma_2 \frac{i}{2F} + \gamma_3 \frac{\dot{u}_4}{u_6} - \frac{\gamma_3}{u_6^2} \dot{u}_6 u_4, \\
y_3 &= x_4, \\
y_4 &= x_5, \\
y_5 &= x_6.
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Notons tout de suite que ces équations différentielles dépendent des dérivées des entrées. Ce fait est généralement négatif car ces dérivées amplifient les bruits des sorties. Ces derniers peuvent être atténué par l'utilisation d'un filtre passe bas du premier ordre approximé par la transformée de Laplace de \dot{u} donnée par [57] :

$$sU(s) \approx K \left(1 - \frac{1}{1 + s/K} \right) U(s). \tag{2.37}$$

que l'on peut réécrire sous la forme :

$$sU(s) \approx K \left(1 - \frac{K}{K + s} \right) U(s) = \left(\frac{K}{K + s} \right) sU(s). \tag{2.38}$$

où $K/(K + s)$ est la fonction de transfert du filtre. En général, pour $K = 10$ la réponse de la dérivée filtrée est une bonne approximation de celle non filtrée.

Ceci fait, définissons à présent la variable auxiliaire v par $v(s) = \frac{K}{1+s/K} U(s)$. Ainsi, nous avons à partir de (2.37) :

$$\begin{aligned}
\dot{u} &= Ku - v, \\
\dot{v} &= K^2 u - Kv.
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Si nous introduisons maintenant les variables intermédiaires $x_7 = v_{H_2}$, $x_8 = v_{O_2}$, $x_9 = v_{H_2O}$ et $x_{10} = v_T$ au modèle, nous aboutissons finalement au modèle d'état suivant de l'approche diffusion-

nelle :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= \frac{(Ku_6 - x_{10})x_1}{u_6} - \alpha_2 x_1 - \alpha_1 \frac{u_6}{2F} i + \alpha_2 u_2; \\
\dot{x}_2 &= \frac{(Ku_6 - x_{10})x_2}{u_6} - \beta_2 x_2 - \beta_1 \frac{u_6}{4F} i + \beta_2 u_3; \\
\dot{x}_3 &= \frac{(Ku_6 - x_{10})x_3}{u_6} - \gamma_2 x_3 - \gamma_1 \frac{u_6}{2F} i + \gamma_2 u_4; \\
\dot{x}_4 &= -\alpha_2 x_4 + \alpha_2 \frac{i}{2F} + \frac{\alpha_3}{u_6} (Ku_2 - x_7) - \frac{\alpha_3}{u_6^2} (Ku_6 - x_{10})u_2; \\
\dot{x}_5 &= -\beta_2 x_5 + \beta_2 \frac{i}{4F} + \frac{\beta_3}{u_6} (Ku_3 - x_8) - \frac{\beta_3}{u_6^2} (Ku_6 - x_{10})u_3; \\
\dot{x}_6 &= -\gamma_2 x_6 + \gamma_2 \frac{i}{2F} + \gamma_3 \frac{\gamma_3}{u_6} (Ku_4 - x_9) - \frac{\gamma_3}{u_6^2} (Ku_6 - x_{10})u_4, \\
\dot{x}_7 &= K^2 u_2 - K x_7; \\
\dot{x}_8 &= K^2 u_3 - K x_8; \\
\dot{x}_9 &= K^2 u_4 - K x_9; \\
\dot{x}_{10} &= K^2 u_6 - K x_{10};
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Ce modèle met en évidence le couplage entre les phénomènes diffusionnels représentés par les variables d'état $[x_1, x_2, \dots, x_6]$ et celui électrique représenté par le courant de sortie i . L'on peut noter que les pressions et les débits sont influencés explicitement par les entrées u_2, u_3, u_4, u_6 . Quant aux entrées u_1 et u_5 , leurs influences sont implicites puisqu'elles interviennent dans l'expression de i . Cette dernière sera établie dans l'étude de l'approche électrique.

2.4.3.2 Étude et modélisation du processus électrique

Les phénomènes électriques produits au sein de la pile sont modélisés en général par des circuits électriques équivalents. Ces derniers sont généralement obtenus à l'aide des méthodes de spectroscopie d'impédance. Ces méthodes consistent à représenter certains phénomènes par des composants électriques équivalents.

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal de réponse, le potentiel).

Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z . Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique.

Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs ou encore conducteurs. L'exploitation des spectres d'impédance permet aussi l'interprétation physique des résistances présentes dans le matériau : résistances dues au transfert de charge, de matière ...etc.

Plusieurs types de circuits équivalents peuvent être utilisés, le choix s'est porté sur un circuit de pile à combustible présenté par [10]. Ce circuit traduit au niveau macroscopique les phénomènes internes de la pile en conservant le lien entre les processus diffusionnels et électriques.

Dans ce circuit, les phénomènes électriques et électrochimiques produits dans le cœur de la pile sont modélisés par des impédances électriques. Le circuit équivalent de ces composants est nommé l'impédance inhérente (figure 2.5).

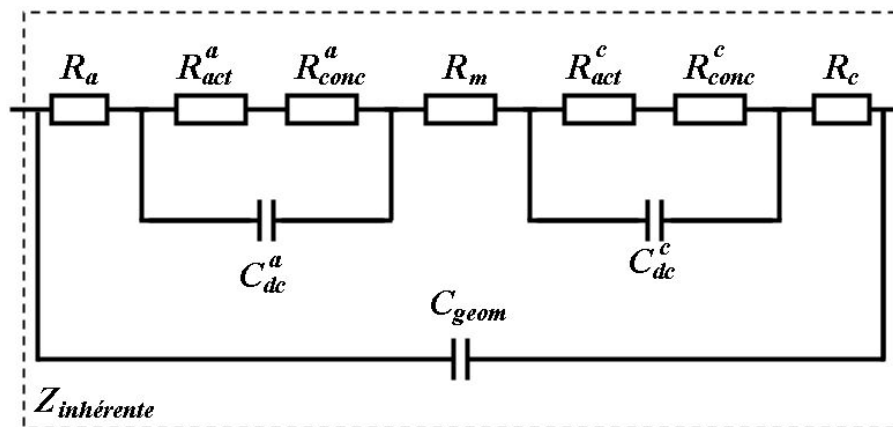


FIG. 2.5 – Impédance inhérente équivalente

Chaque électrode est décrit comme l'association en parallèle d'une :

- Capacité de double couche (C_{dc}^a, C_{dc}^c) traduisant le phénomène de double couche qui apparaît entre l'électrode (anode ou cathode) et l'électrolyte (membrane). Ce phénomène est causé par l'accumulation des électrons du côté de l'électrode et des protons du côté de l'électrolyte. Il s'agit d'une interface qui se compose d'une double couche électrochimique appelée aussi double couche de Helmholtz. Cette interface se comporte en première approximation comme un condensateur.
- Deux types de résistances représentant les pertes d'activation (R_{act}^a, R_{act}^c) dues au démarrage des réactions chimiques, et les pertes de concentration (R_{conc}^a, R_{conc}^c) dues à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactifs.

Le circuit total de la pile est alors composé de deux électrodes mises :

- En séries avec des résistances représentant les pertes ohmiques ($R_o = R_m + R_a + R_c$) dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et dans le circuit électrique.

- En parallèle avec une capacité géométrique C_{geom} représentant l'effet capacitif entre les électrodes. En effet, il est bien connu que deux électrodes (anode et cathode) séparées par un isolant électrique (électrolyte) produisent entre eux un effet capacitif. Il est intéressant de noter que cette capacité est en général négligée dans la littérature.

Cette impédance inhérente associée au potentiel électrochimique E et la résistance de la charge R_{charge} nous donne le circuit équivalent d'une cellule (figure 2.6) :

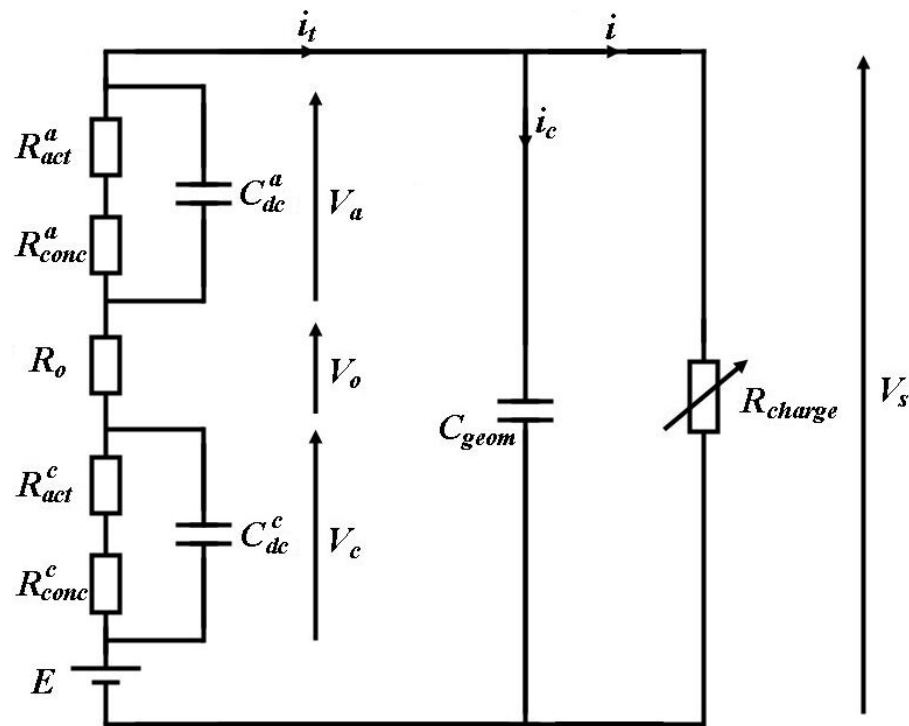


FIG. 2.6 – Circuit équivalent de la cellule

Détermination des variables électriques

Expression de R_o : La résistance ohmique équivalente R_o est donnée par :

$$R_o = R_a + R_c + R_m. \quad (2.41)$$

La résistance électrique de l'anode R_a et celle de la cathode R_c sont fixes tandis que celle de la membrane R_m dépend fortement de son taux d'humidification et de sa température. Le matériau le plus utilisé dans la membrane de la pile PEM est le Nafion. L'expression de la résistance électrique du Nafion est $R_m = \frac{L_m}{A\sigma}$, où A est la surface de la membrane, L_m son épaisseur et σ sa conductivité ionique donnée par l'équation suivante [13] :

$$\sigma(\lambda, T) = (a\lambda - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (2.42)$$

Ainsi, nous avons :

$$R_m = \frac{L_m}{A(a\lambda - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]}. \quad (2.43)$$

avec $a = 5139 \times 10^{-6}$, $b = 326 \times 10^{-5}$ et $c = 1268$ [10]. Finalement R_o s'écrit :

$$R_o = R_a + R_c + \frac{L_m}{A(au_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]}. \quad (2.44)$$

Expressions de V_a, V_c, V_o : Notons V_e le potentiel aux bornes d'une électrode ($V_e = V_a$ ou V_c). Ainsi, l'application de la loi d'Ohm et de Kirchoff nous permet d'écrire :

$$V_e = -(R_{act} + R_{conc}) \left[i_t + C_{dc} \frac{dV_e}{dt} \right], \quad (2.45a)$$

$$V_o = -R_o \times i_t, \quad (2.45b)$$

$$i_t = i + i_c = \frac{V_s}{R_{charge}} + C_{geom} \frac{dV_s}{dt}, \quad (2.45c)$$

$$V_s = E + 2V_e + V_0. \quad (2.45d)$$

D'où à partir de (2.45a) et (2.45b) :

$$\frac{dV_e}{dt} = \frac{-1}{(R_{act} + R_{conc}) C_{dc}} V_e + \frac{V_o}{R_o C_{dc}}. \quad (2.46)$$

De plus, (2.45b), (2.45c), (2.45d) et (2.46) nous donnent :

$$\begin{aligned} \frac{dV_o}{dt} = & -\frac{E}{R_{charge} C_{geom}} - \left[\frac{2}{R_{charge} C_{geom}} - \frac{2}{(R_{act} + R_{conc}) C_{dc}} \right] V_e \\ & - \left[\frac{R_{charge} + R_o}{R_{charge} R_o C_{geom}} + \frac{2}{R_o C_{dc}} \right] V_o - \frac{dE}{dt}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Or d'après l'équation (1.9) nous avons :

$$E = E^0 + \frac{R_g T}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2}^{TC} \sqrt{P_{O_2}^{TC}}}{P_{H_2O}^{TC}} \right). \quad (2.48)$$

Ce qui implique :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{R_g}{nF} \left[\ln \left(\frac{P_{H_2}^{TC} \sqrt{P_{O_2}^{TC}}}{P_{H_2O}^{TC}} \right) \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\dot{P}_{H_2}^{TC}}{P_{H_2}^{TC}} + \frac{\dot{P}_{O_2}^{TC}}{2P_{O_2}^{TC}} - \frac{\dot{P}_{H_2O}^{TC}}{P_{H_2O}^{TC}} \right) T \right]. \quad (2.49)$$

En remplaçant cette expression dans (2.47), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dV_o}{dt} = & -\frac{E}{R_{charge}C_{geom}} - \left[\frac{2}{R_{charge}C_{geom}} - \frac{2}{(R_{act} + R_{conc})C_{dc}} \right] V_e \\ & - \left[\frac{R_{charge} + R_o}{R_{charge}R_oC_{geom}} + \frac{2}{R_oC_{dc}} \right] V_o \\ & - \frac{R_g}{nF} \left[\ln \left(\frac{P_{H_2}^{TC} \sqrt{P_{O_2}^{TC}}}{P_{H_2O}^{TC}} \right) \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\dot{P}_{H_2}^{TC}}{P_{H_2}^{TC}} + \frac{\dot{P}_{O_2}^{TC}}{2P_{O_2}^{TC}} - \frac{\dot{P}_{H_2O}^{TC}}{P_{H_2O}^{TC}} \right) T \right]. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Modèle d'état de l'approche électrique

Si nous posons maintenant $x_{11} = V_e$, $x_{12} = V_o$, $y_1 = V_s$ et $y_2 = i$ comme variables d'état et de sortie de l'approche électrique, nous obtenons le modèle d'état suivant :

$$\begin{aligned} \dot{x}_{11} &= \frac{-x_{11}}{R_{el}C_{dc}} + \frac{x_{12}}{R_oC_{dc}}; \\ \dot{x}_{12} &= -\frac{E^0 + \frac{R_g u_6}{nF} \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right)}{u_1 C_{geom}} - \left[\frac{2}{u_1 C_{geom}} - \frac{2}{R_{el}C_{dc}} \right] x_{11} - \left[\frac{u_1 + R_o}{u_1 R_o C_{geom}} + \frac{2}{R_o C_{dc}} \right] x_{12} \\ &\quad - \frac{R_g}{nF} \left[\left(\frac{\dot{x}_1}{x_1} + \frac{\dot{x}_2}{2x_2} - \frac{\dot{x}_3}{x_3} \right) u_6 + \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right) (K u_6 - x_{10}) \right]; \\ y_1 &= E^0 + \frac{R_g u_6 \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12}; \\ y_2 &= \frac{E_0}{u_1} + \frac{R_g u_6 \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right)}{nF u_1} + \frac{2x_{11}}{u_1} + \frac{x_{12}}{u_1}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Avec

$$\begin{aligned} R_{el} &= R_{act} + R_{conc}, \quad R_{act} = \frac{R_g u_6}{\alpha n i_t F} \ln \left(\frac{i_t}{i_0} \right), \quad R_{conc} = \frac{R_g u_6}{\alpha n i_t F} \ln \left(1 - \frac{i_t}{i_\ell} \right), \\ R_o &= R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a u_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]}, \\ i_t &= -\frac{x_{12}}{R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a u_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]}} \end{aligned}$$

Ce modèle a l'avantage de mieux identifier l'ensemble des paramètres qui influence les réponses en tension y_1 et en courant y_2 de la pile. En plus, il permet de fournir une estimation des tensions aux bornes des électrodes x_{11} et de la tension ohmique V_o compte tenu du difficile accès à ces paramètres internes du système. Cette double caractéristique révèle l'intérêt potentiel d'un tel modèle pour la compréhension et la maîtrise des interactions possibles des phénomènes physiques internes de la pile.

2.4.4 Modèle d'état global

L'agrégation des modèles d'état électrique et diffusionnel nous fournit le modèle d'état globale du système :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= \frac{(Ku_6 - x_{10})x_1}{u_6} - \alpha_2 x_1 - \alpha_1 \frac{u_6}{2Fu_1} \left[E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12} \right] + \alpha_2 u_2; \\
\dot{x}_2 &= \frac{(Ku_6 - x_{10})x_2}{u_6} - \beta_2 x_2 - \beta_1 \frac{u_6}{4Fu_1} \left[E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12} \right] + \beta_2 u_3; \\
\dot{x}_3 &= \frac{(Ku_6 - x_{10})x_3}{u_6} - \gamma_2 x_3 - \gamma_1 \frac{u_6}{2Fu_1} \left[E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12} \right] + \gamma_2 u_4; \\
\dot{x}_4 &= -\alpha_2 x_4 + \frac{\alpha_2}{2Fu_1} \left[E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12} \right] + \frac{\alpha_3}{u_6} (Ku_2 - x_7) - \frac{\alpha_3}{u_6^2} (Ku_6 - x_{10})u_2; \\
\dot{x}_5 &= -\beta_2 x_5 + \frac{\beta_2}{4Fu_1} \left[E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12} \right] + \frac{\beta_3}{u_6} (Ku_3 - x_8) - \frac{\beta_3}{u_6^2} (Ku_6 - x_{10})u_3; \\
\dot{x}_6 &= -\gamma_2 x_6 + \frac{\gamma_2}{2Fu_1} \left[E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12} \right] + \gamma_3 \frac{\gamma_3}{u_6} (Ku_4 - x_9) - \frac{\gamma_3}{u_6^2} (Ku_6 - x_{10})u_4, \\
\dot{x}_7 &= K^2 u_2 - K x_7; \\
\dot{x}_8 &= K^2 u_3 - K x_8; \\
\dot{x}_9 &= K^2 u_4 - K x_9; \\
\dot{x}_{10} &= K^2 u_6 - K x_{10}; \\
\dot{x}_{11} &= \frac{-x_{11}}{R_{el} C_{dc}} + \frac{x_{12}}{R_o C_{dc}}; \\
\dot{x}_{12} &= -\frac{E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF}}{u_1 C_{geom}} - \left[\frac{2}{u_1 C_{geom}} - \frac{2}{R_{el} C_{dc}} \right] x_{11} - \left[\frac{u_1 + R_o}{u_1 R_o C_{geom}} + \frac{2}{R_o C_{dc}} \right] x_{12} \\
&\quad - \frac{R_g}{nF} \left[\left(\frac{\dot{x}_1}{x_1} + \frac{\dot{x}_2}{2x_2} - \frac{\dot{x}_3}{x_3} \right) u_6 + \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right) (Ku_6 - x_{10}) \right];
\end{aligned}$$

$$y_1 = E^0 + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF} + 2x_{11} + x_{12},$$

$$y_2 = \frac{E_0}{u_1} + \frac{R_g u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right)}{nF u_1} + \frac{2x_{11}}{u_1} + \frac{x_{12}}{u_1},$$

$$y_3 = x_4,$$

$$y_4 = x_5,$$

$$y_5 = x_6.$$

Avec

$$R_{el} = R_{act} + R_{conc}, \quad R_{act} = \frac{R_g u_6}{\alpha n i_t F} \ln \left(\frac{i_t}{i_0} \right), \quad R_{conc} = \frac{R_g u_6}{\alpha n i_t F} \ln \left(1 - \frac{i_t}{i_\ell} \right),$$

$$R_o = R_a + R_c + \frac{L_m}{A(au_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]},$$

$$i_t = - \frac{x_{12}}{R_a + R_c + \frac{L_m}{A(au_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]}}$$

Ce modèle de pile permet de rendre compte du couplage entre les différentes dynamiques des phénomènes diffusionnels et électriques. Les réponses en tension y_1 et en courant y_2 de la pile sont calculées à partir, non seulement des entrées mais aussi des paramètres physiques internes du système. Ceci lui confère trois avantages certains :

1. Comprendre les interactions entre la dynamique des phénomènes et de leurs rôles, ceci dans le but de mieux contrôler le système.
2. Permettre de prédire la performance de la pile et sa durabilité à partir des conditions opératoires.
3. Reproduire des situations défavorables (appauvrissement en combustible, mauvaise humidification, mauvais refroidissement...) pour mieux comprendre les phénomènes et leurs implications sur les dégradations du cœur de pile.

Remarque 2.2 *Il est important de noter qu'aucune singularité n'apparaît au niveau du modèle car la charge $u_1 \neq 0$ (pas de court circuit), la température $u_6 \neq 0$ (elle est donnée en Kelvin) et le taux d'humidification $u_5 > \frac{b}{a} = 0,64$ (la diffusion de l'eau produite vers la membrane fait que $u_{5min} = 2$). En plus, l'équation de Nernst interdit la valeur zéro aux pressions. ■*

2.5 Évaluation du modèle

L'objectif est de simuler l'évolution dans le temps des profils des sorties en réponse aux différentes variables d'entrée et vérifier si le modèle proposé est correcte et donne des résultats cohérents avec le comportement réel de la pile. La simulation du modèle est réalisée sous *Matlab-Simulink* en utilisant l'outil *S-function* (figure 2.7). Cet outil est le mieux adapté à la représentation d'état car il permet de prendre en compte les variables entrées/sorties ainsi que les variables d'état. Dans le tableau 2.1, nous avons présenté les paramètres de simulation tirés des travaux de [10], [13] et [38].

2.5.1 Effet de la charge appliquée aux bornes de la cellule

La charge électrique est l'élément principal qui détermine le courant généré par la pile à combustible. Sa variation influe directement sur l'évolution dynamique du courant électrique. A son tour, ce dernier impose le comportement des débits et affecte aussi la tension de sortie.

La figure 2.8 présente les réponses des variables de sorties à une variation en créneaux de la charge entre $1,5 \Omega$ et 2Ω . Afin d'étudier uniquement l'influence de la charge sur les sorties, les pressions des gaz, le taux d'humidification et la température sont maintenus constants ($P_{H_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{O_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{H_2O}^{PB} = 0,307 \text{ bar}$, $\lambda = 100 \%$ et $T = 353 \text{ K}$).

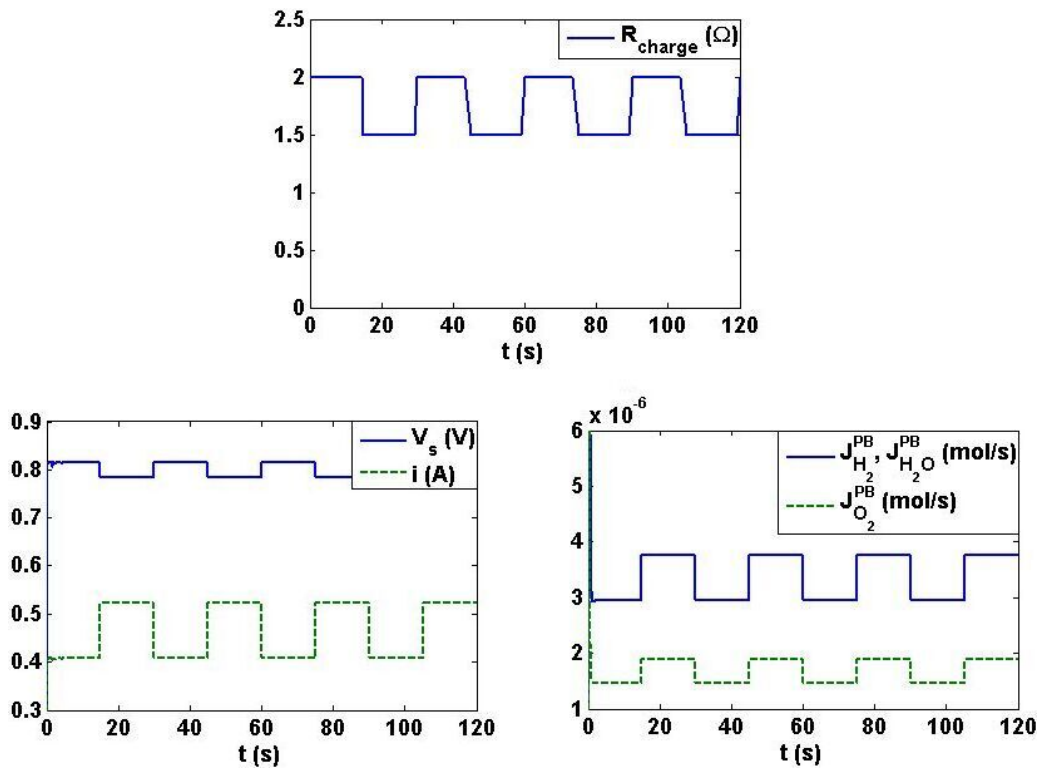


FIG. 2.8 – Réponses à un créneau de variation de R_{charge} entre $1,5 \Omega$ et 2Ω .

Contrairement à la tension de sortie, les résultats montrent que la variation du courant est inversement proportionnelle à celle de la charge. Ceci est en accord avec le principe de la loi d'Ohm illustré dans l'équation (2.45b). Nous remarquons de plus que l'influence de la charge sur le courant est plus grande que celle sur la tension de sortie. En effet, la charge affecte principalement le courant qui à son tour, influe sur les pertes et affecte ainsi la tension V_s .

En ce qui concerne les débits des gaz, ils suivent la même évolution que le courant. Ce résultat était prévisible puisque les débits sont proportionnels au courant (chaque molécule d'hydrogène produit deux électrons). Ceci montre une bonne concordance entre les réponses du modèle et le principe de fonctionnement de la PAC. Le dépassement au niveau des débits lors du démarrage est dû au fait

qu'initialement (à $t = 0$ s) la concentration des gaz au niveau des zones de triple contact est nulle : le gradient de concentration est grand au départ. Une fois que les zones TC sont remplies de gaz, le gradient de concentration diminue avant de se stabiliser.

2.5.2 Effets des pressions d'entrée des gaz

Dans les conditions de fonctionnement normales, les pressions sont maintenues constantes car leur influence sur les variables électriques est limitée (fonction logarithmique). De plus, les grandes variations de pression produisent des contraintes mécaniques sur la membrane provoquant ainsi sa détérioration. Néanmoins, nous simulons dans cette partie l'influence de la variation des pressions $P_{H_2}^{PB}$ afin de montrer leur faible influence sur les variables de sortie. Dans ces conditions, nous prenons $R_{charge} = 2 \Omega$, $P_{O_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{H_2O}^{PB} = 0,307 \text{ bar}$, $\lambda = 100 \%$ et $T = 353 \text{ K}$.

La figure 2.9 présente les réponses des sorties à une variation sous forme d'une rampe de la pression d'hydrogène entre 1 bar et 3 bar. La relation logarithmique donnée dans l'équation (2.48) montre qu'une grande augmentation de $P_{H_2}^{PB}$ implique une légère augmentation de E et par conséquent de V_s en vertu de l'équation (2.45d). Ce comportement est vérifié par cette simulation où le courant i augmente avec V_s car la charge est maintenue constante dans ce cas. Par conséquent, la puissance utile $P_u = V_s \times i$ augmente aussi ainsi que les débits $J_{H_2}^{PB}$, $J_{O_2}^{PB}$ et $J_{H_2O}^{PB}$ puisqu'ils sont proportionnels au courant.

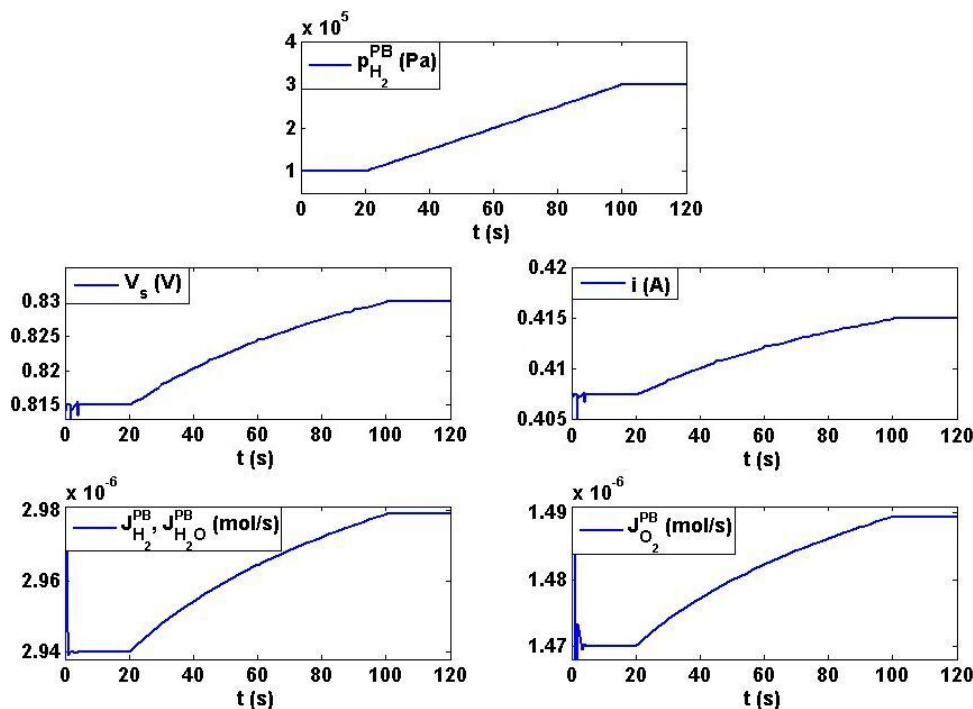


FIG. 2.9 – Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.

En ce qui concerne l'effet de la pression d'oxygène, nous pouvons dire qu'il est identique à celui

de l'hydrogène (voir figure 2.10). Cependant, les plages de variation des sorties sont réduites à moitié. Ceci est en bon accord avec le comportement de la pile puisqu'il faut une quantité d'oxygène deux fois moins élevée que celle de l'hydrogène pour produire le même courant.

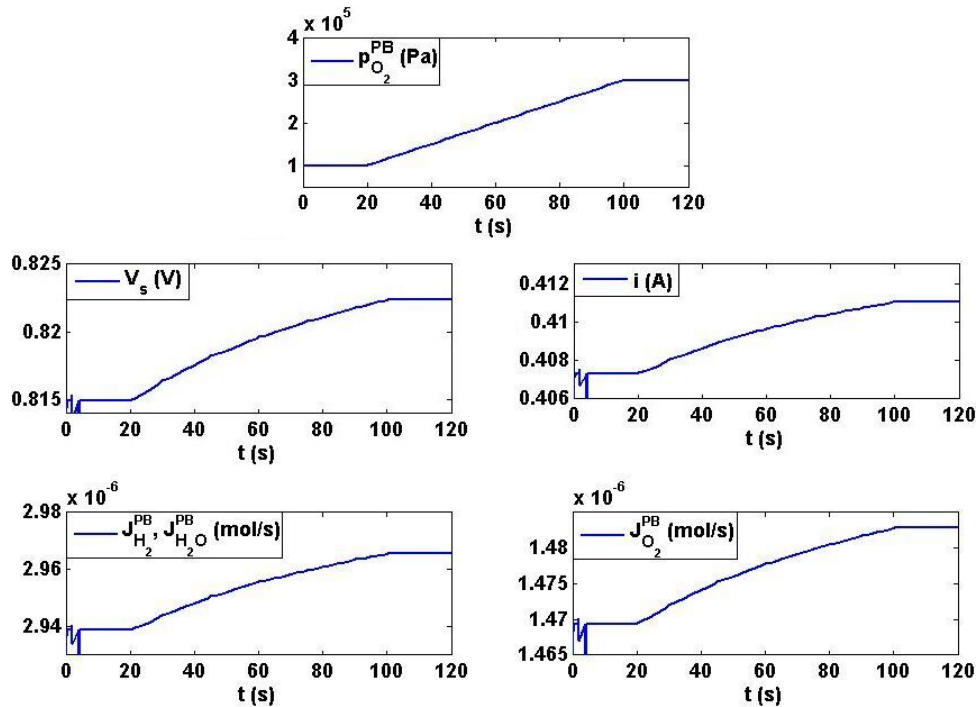


FIG. 2.10 – Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{O_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.

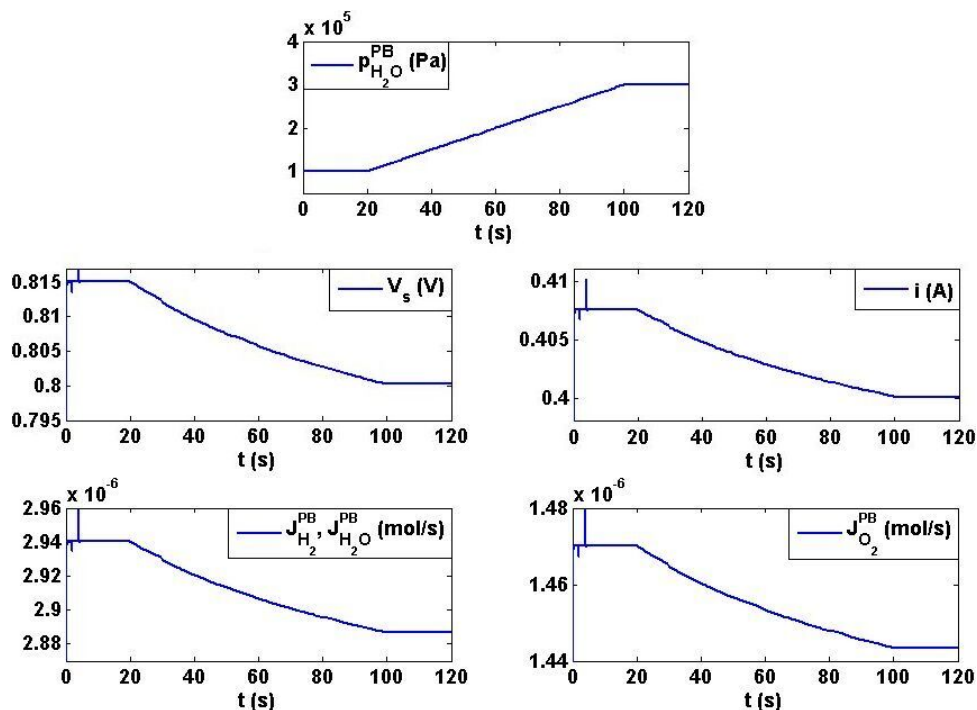


FIG. 2.11 – Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2O}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.

Finalement, la pression de l'eau a un effet inverse comparativement à celui de l'hydrogène (voir figure 2.11). Ce résultat était naturellement prévisible puisqu'une augmentation de la pression d'eau engendre une diminution de E et par conséquent une diminution des variables de sorties et des débits (voir (2.45d) et (2.48)).

2.5.3 Effet du taux d'humidification de la membrane

Il convient ici de rappeler l'importance de l'humidification de la membrane sur le comportement de la PAC. En effet, l'humidification est le facteur qui influe le plus sur les pertes électriques car il affecte la résistance de l'électrolyte. Cette dernière a la plus grande contribution au niveau des pertes ohmiques par rapport aux autres composants de la cellule. Les résultats de simulation présentés dans la figure 2.12 expriment les réponses à une variation sinusoïdale du taux d'humidification λ entre 50 % et 100 % pour $R_{charge} = 2 \Omega$, $P_{H_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{O_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{H_2O}^{PB} = 0,307 \text{ bar}$ et $T = 353 \text{ K}$.

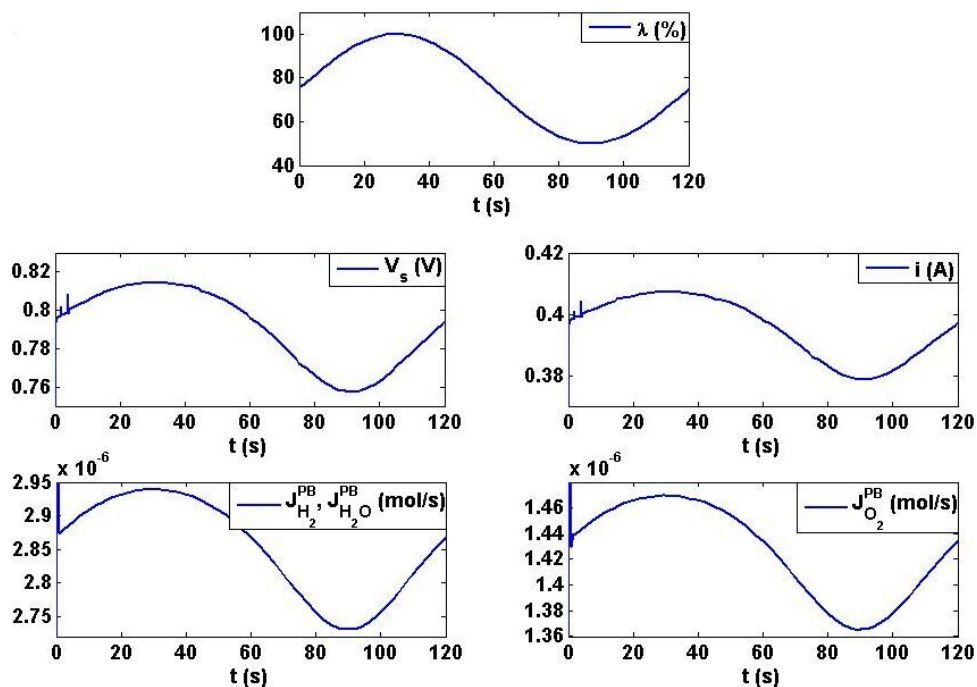


FIG. 2.12 – Réponses à une variation sinusoïdale de λ entre 50 % et 100 %.

Nous remarquons que les réponses du modèle suivent la même évolution de λ . Ceci est en bon accord avec le comportement de la pile puisque l'augmentation du taux d'humidification de la membrane implique une diminution de sa résistance R_m . Ceci a pour conséquence la diminution de la perte ohmique V_o et par conséquent l'augmentation de la tension de sortie. Inversement, la diminution de λ augmente R_m provoquant ainsi une perte ohmique plus grande et par conséquent, une diminution de V_s . Le courant suit le comportement de V_s du fait que la charge est constante. Compte tenu que les débits sont proportionnels au courant, ils ont la même évolution que ce dernier.

2.5.4 Effet de la température de la cellule

La température de la PAC est un facteur important qui affecte les réactions chimiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène : la rapidité de ces réactions est proportionnelle à la température. Ainsi, elle influe sur le potentiel électrochimique E et sur les pertes d'activation V_{act} , ohmique V_o et de concentration V_{conc} . En effet, les équations (1.19), (1.24) et (2.48) montrent que d'une part, l'augmentation de T implique une augmentation de E , de V_{act} et de V_{conc} . D'autre part, V_o diminue si T augmente en vertu de l'équation (2.43). Globalement, l'évolution de la tension de sortie est similaire à celle de la température mais sa croissance est limitée par les pertes d'activation et de concentration qui sont proportionnelles à la température.

Concernant les comportements de i , $J_{H_2}^{PB}$, $J_{O_2}^{PB}$ et $J_{H_2O}^{PB}$, ils suivent en général celui de V_s . Ce comportement est montré dans la figure 2.13 où nous présentons les réponses à une variation sinusoïdale de la température entre 40 °C et 90 °C avec $R_{charge} = 2 \Omega$, $P_{H_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{O_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{H_2O}^{PB} = 0,307 \text{ bar}$ et $\lambda = 100 \%$.

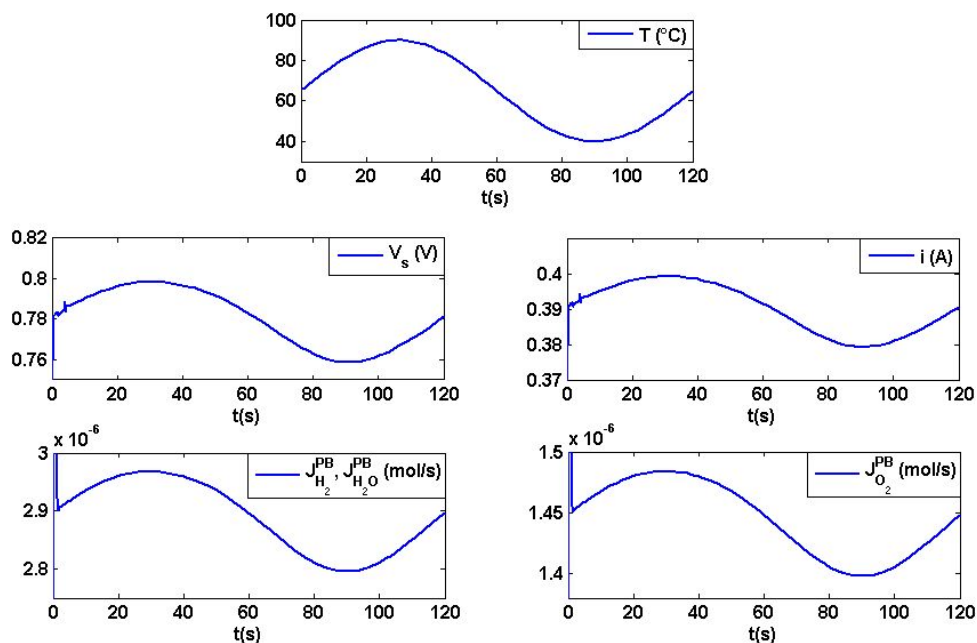


FIG. 2.13 – Réponses à une variation sinusoïdale de T entre 40 °C et 90 °C.

Conclusion

Les résultats de simulation montrent une bonne concordance entre les réponses du modèle et celles connues de la pile. Ils ont aussi montré clairement que le comportement dynamique de la cellule est principalement affecté par les variations de la charge, du taux d'humidification et de la température. La faible influence des pressions des gaz sur les variables de sortie fait que, dans la pratique, elles sont en général maintenues constantes.

2.6 Validation sur une pile PEM de 50 W

Afin de déterminer le degré de validité du modèle avec le comportement réel du cœur de la PAC (Stack), on se propose de l'appliquer sur une pile à combustible réelle. A cette fin, des essais ont été réalisés sur une pile du type PEM de puissance 50 W. Ces essais comportent des mesures expérimentales en régimes statique comme en régime dynamique. Dans ce contexte, un banc d'essai a été mis en place pour étudier les caractéristiques statiques et dynamiques de la pile.

2.6.1 Présentation du banc d'essai

Le banc d'essai présenté dans la figure 2.14 se compose des éléments suivants :

- Une PAC du type PEM de puissance maximale égale à 50 W. Le Stack est construit d'un empilement de huit cellules en série. Du côté anode, la pile est alimentée en hydrogène comprimé et stocké dans une bouteille sous pression de 1,7 bars. Concernant l'alimentation en oxygène, les cellules de la pile disposent de petites canules permettant le passage de l'air.
- Un débitmètre placé sur l'arrivée d'hydrogène pour mesurer le débit d'hydrogène consommé.
- Une électrovanne de purge sur la sortie d'hydrogène pour évacuer l'azote et l'eau qui fuient à travers la membrane.
- Deux ventilateurs montés sur le Stack pour l'alimentation en air (oxygène) et pour le refroidissement de la pile. Un collecteur permet de canaliser le flux d'air produit dans les canules d'alimentation en air de la pile.
- Une électronique de contrôle de la vitesse de rotation des ventilateurs permettant de régler le débit d'air alimentant la PAC.
- Une sonde de mesure de la température interne des cellules. Il s'agit d'une sonde PT100 qui traverse de part et d'autre la pile.
- Une charge électrique permettant de solliciter de manière statique ou dynamique la PAC.
- Un convertisseur de tension qui transforme la tension variable issue de la pile en une tension fixe pour alimenter les auxiliaires du banc.
- Une interface d'acquisition et de contrôle ayant pour rôle de collecter les mesures du banc (débit, température, courant, tensions du Stack et des ventilateurs) pour les transmettre à un PC. Ce dernier pilote les différents composants du banc (ventilateurs, électrovanne et charge électrique) via cette interface.
- Le PC est équipé d'un logiciel d'acquisition et de contrôle (*LabView*) pour le traitement des données et le pilotage du banc. Le logiciel assure l'affichage et le stockage des différents paramètres mesurés ainsi que le pilotage des variables de contrôle.

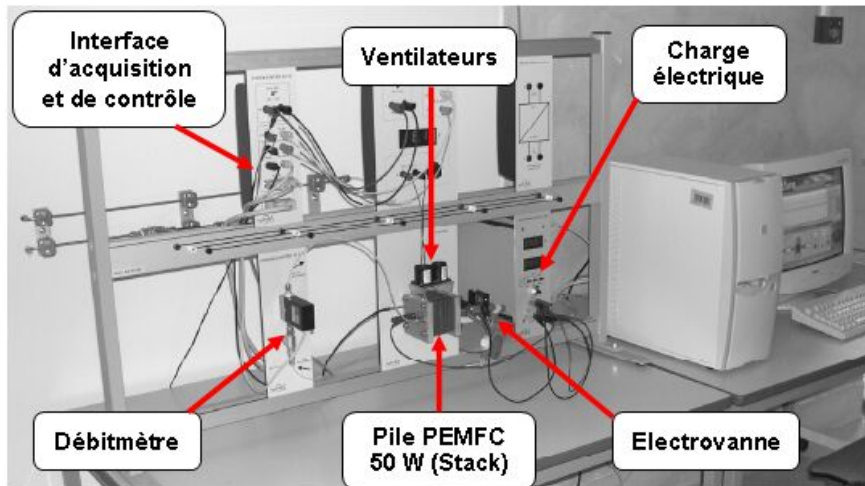


FIG. 2.14 – Banc d'essai de la pile PEM 50 W

Les paramètres relatifs à la pile étudiée ainsi que les propriétés des matériaux et des gaz sont donnés dans le tableau 2.2.

TAB. 2.2 – Paramètres de la pile PEM 50 W.

Description	Valeur
Surface efficace de la cellule	$A = 50 \text{ cm}^2$
Courant d'activation	$i_0 = 1 \text{ A}$
Courant de limite	$i_\ell = 30 \text{ A}$
Épaisseur de la couche de diffusion de l'anode	$L_a = 1 \text{ mm}$
Épaisseur de la couche de diffusion de la cathode	$L_c = 1 \text{ mm}$
Épaisseur de la membrane électrolytique	$L_m = 0,2 \text{ mm}$
Épaisseur de la plaque bipolaire	$L_{PB} = 1,6 \text{ mm}$
Masse molaire de l'hydrogène	$M_{H_2} = 2 \text{ g/mol}$
Masse molaire de l'oxygène	$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$
Masse molaire de l'eau	$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$
Nombre de cellules	$N_c = 8$
Pression de l'air	$P_{air} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$
Pression de l'hydrogène	$P_{H_2} = 1,7 \times 10^5 \text{ Pa}$
Pression de l'eau	$P_{H_2O} \approx 0,7 \times 10^5 \text{ Pa}$
Rayon du pore de la couche de diffusion	$r = 20 \text{ }\mu\text{m}$
Température de fonctionnement	$T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
Porosité de la couche de diffusion	$\epsilon = 0,4$
Constante diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
Constante diélectrique relative du Nafion 117	$\epsilon_r = 107 \text{ F/m}$
Densité du graphite	$\rho_g = 2,2 \text{ g/cm}^3$
Tortuosité de la couche de diffusion	$\tau = 4$

La pile fonctionne en mode fermé. Ce mode consiste à ne faire rentrer dans la pile que la stricte quantité d'hydrogène nécessaire à la production des électrons demandés (courant demandé par la charge). Ceci est le mode de fonctionnement le plus économique quant à la quantité d'hydrogène consommée. Un tel mode de fonctionnement, nécessite de fermer la sortie de la pile côté hydrogène par une électrovanne. Du fait que la membrane échangeuse de protons laisse passer une faible quantité d'azote (contenu dans l'air) et d'eau (produite côté cathode), il est impératif de réaliser des purges périodiques par des impulsions envoyées à l'électrovanne.

2.6.2 Calcul des coefficients du modèle

Pour les matériaux poreux, le coefficient de diffusion du gaz D est fonction de sa température T et de sa masse molaire M ainsi que de la porosité ϵ , la tortuosité τ et le rayon du pore r de la couche de diffusion. Il peut être calculé en utilisant la relation suivante [58] :

$$D = 9700r \frac{\epsilon}{\tau} \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (2.52)$$

En vertu de cette relation, nous calculons les coefficients de diffusion de l'hydrogène D_{H_2} , de l'oxygène D_{O_2} et de l'eau D_{H_2O} :

$$\begin{aligned} D_{H_2} &= 9700r \frac{\epsilon}{\tau} \sqrt{\frac{T}{M_{H_2}}} = 0,2577 \text{ cm}^2/\text{s}, \\ D_{O_2} &= 9700r \frac{\epsilon}{\tau} \sqrt{\frac{T}{M_{O_2}}} = 0,1351 \text{ cm}^2/\text{s}, \\ D_{H_2O} &= 9700r \frac{\epsilon}{\tau} \sqrt{\frac{T}{M_{H_2O}}} = 0,1441 \text{ cm}^2/\text{s}. \end{aligned}$$

Ainsi, les coefficients des équations (2.33), (2.34) et (2.35) deviennent :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 2000 \text{ m}^{-1} & \alpha_2 &= 51,54 \text{ s}^{-1} & \alpha_3 &= 515 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \\ \beta_1 &= 2000 \text{ m}^{-1} & \beta_2 &= 27,02 \text{ s}^{-1} & \beta_3 &= 27 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \\ \gamma_1 &= 2000 \text{ m}^{-1} & \gamma_2 &= 28,82 \text{ s}^{-1} & \gamma_3 &= 288 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \end{aligned}$$

La résistance électrique d'un matériau est fonction de sa densité ρ , de sa longueur L (distance traversée par les électrons lors du passage à travers le matériau) et de sa surface de contact A . Elle est donnée par la relation suivante :

$$R = \frac{\rho L}{A}. \quad (2.53)$$

Ainsi, puisque les plaques bipolaires de la pile ont les mêmes dimensions (longueur et surface) côtés anode et cathode, la résistances électrique de l'anode R_a est identique à celle de la cathode R_c . Nous avons alors :

$$R_a = R_c = \frac{\rho_g(L_a + L_{PB})}{A} = 11,4 \text{ m}\Omega.$$

Par ailleurs, la capacité C créée entre deux électrodes séparées par un isolant est fonction des permittivités (constantes diélectriques) du vide ϵ_0 , de l'isolant ϵ_r , de la surface A des deux électrodes et de la distance d qui les sépare. Elle est donnée par :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (2.54)$$

Il résulte de cette formule la capacité géométrique créée entre l'anode et la cathode de la pile :

$$C_{geom} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{L_m} = 2,2 \text{ mF}.$$

2.6.3 Calcul des paramètres internes

Trois paramètres à identifier de la pile : les résistances d'activation R_{act} , ohmique R_o et de concentration R_{conc} . Pour ce faire, nous effectuons des mesures en régime statique. En effet, l'objectif consiste à déterminer les caractéristiques statiques de la pile qui se manifestent par la courbe de polarisation intégrant les évolutions de la tension de sortie, du rendement et de la puissance en fonction de la densité de courant. Le principe de mesure est illustré par le circuit donné dans la figure 2.15. Il consiste à placer un voltmètre en parallèle aux bornes du Stack pour mesurer la tension de sortie, et un ampèremètre en série avec la charge électrique pour mesurer le courant demandé par cette dernière. Les caractéristiques statiques sont déterminées en faisant varier la résistance de la charge et en relevant des points de mesures relatifs à chaque valeur de la résistance.

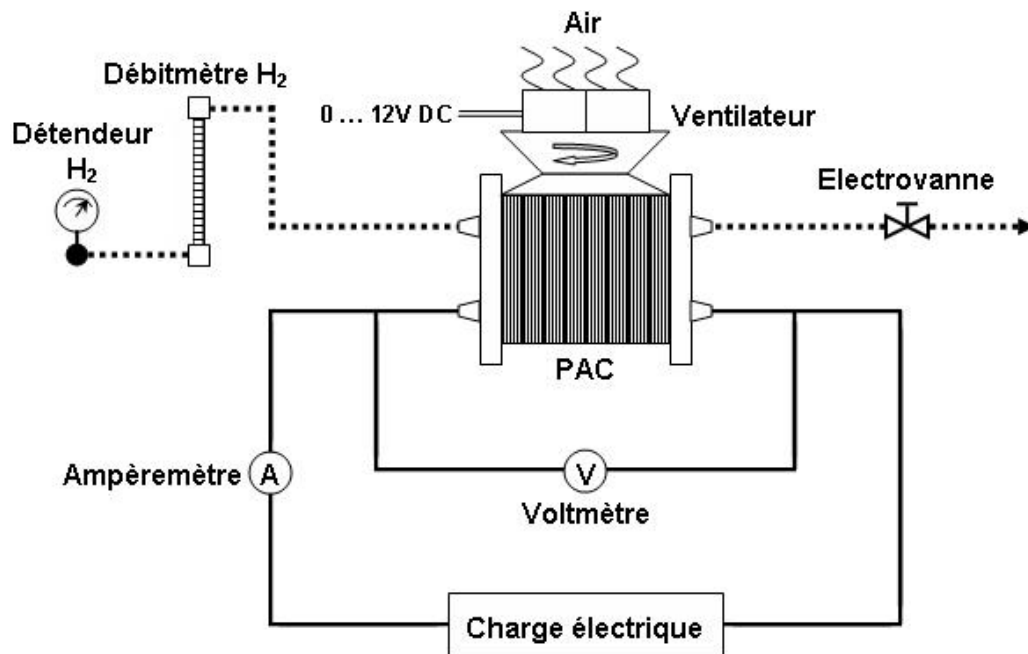


FIG. 2.15 – Circuit de mesure

Il convient de mentionner qu'avant de commencer les mesures, il faut monter en température le Stack et assurer également une bonne hydratation des membranes échangeuses de protons. Pour

ce faire, nous faisons fonctionner la pile pendant quelques minutes à faible courant avec une faible vitesse de rotation des ventilateurs. La température maximale supportée par la pile étudiée est de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour cette raison, une régulation de la vitesse de rotation des ventilateurs est nécessaire pour assurer une température moyenne de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant les mesures.

A l'aide du logiciel *LabView* nous varions le courant demandé par la charge de 0 A à 20 A avec un pas de 1 A , et nous relevons pour chaque point la mesure de la tension. Nous effectuons également une purge entre les points de mesure. Afin de ne pas atteindre le courant limite de la pile et provoquer par conséquent un régime de fonctionnement dégradé, le courant ne doit pas dépasser 20 A . Ainsi, en respectant toutes ces contraintes relatives aux conditions de fonctionnement, nous déterminons les courbes caractéristiques expérimentales présentées dans la figure 2.16.

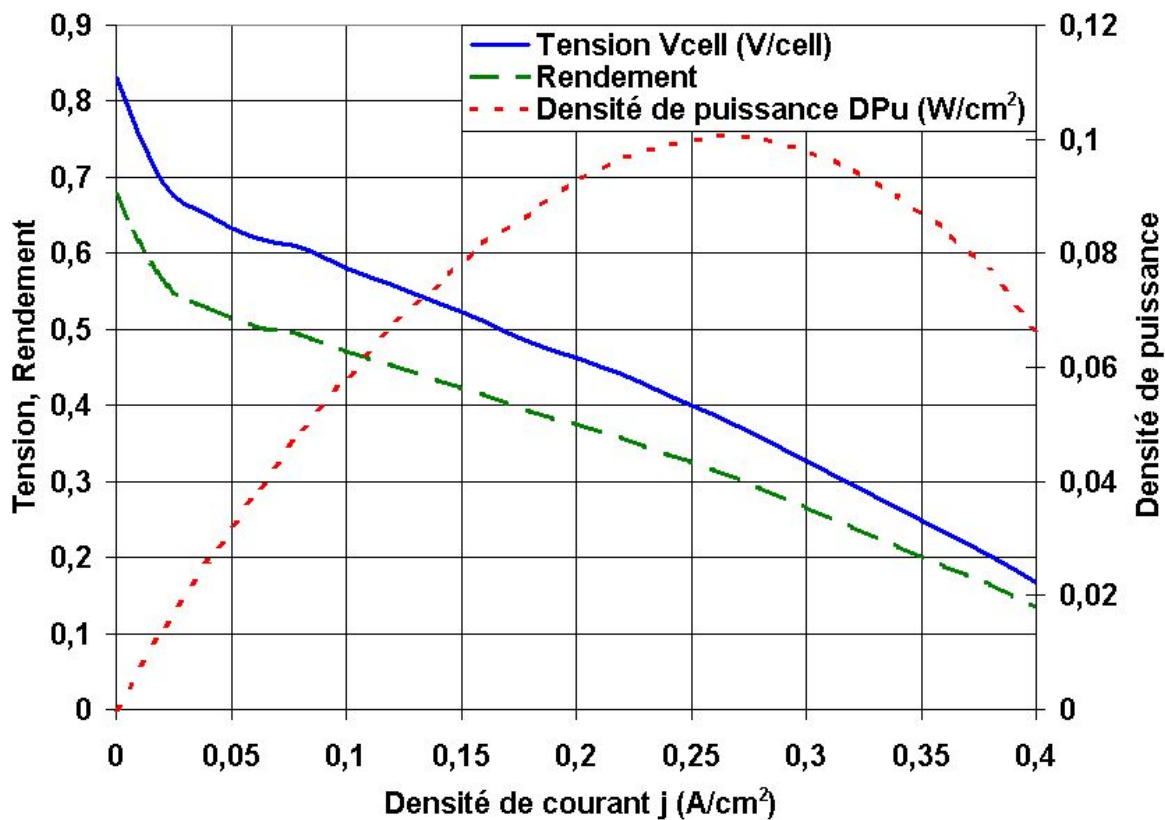


FIG. 2.16 – Caractéristiques statiques expérimentales

Elles regroupent :

- La tension élémentaire V_{cell} aux bornes d'une cellule : $V_{cell} = \frac{V_s}{N_c}$.
- La densité de courant j qui représente le courant total par unité de section : $j = \frac{i}{A}$.
- La densité de puissance D_{P_u} qui est égale à la puissance utile totale $P_u = V_s \times i$ par unité de section : $D_{P_u} = \frac{P_u}{A}$.

Ainsi, en vertu de ces caractéristiques les valeurs moyennes de R_{act} , R_{conc} et R_o de la pile expé-

rimentée sont calculées à partir de 20 points de mesure :

$$\begin{aligned}
 R_{act} &= \sum_{k=1}^{20} \frac{\frac{R_g T}{\alpha n F i_k} \ln\left(\frac{i_k}{i_0}\right)}{20} = 6,37 \text{ m}\Omega, \\
 R_{conc} &= \sum_{k=1}^{20} \frac{\frac{R_g T}{\alpha n F i_k} \ln\left(1 - \frac{i_k}{i_\ell}\right)}{20} = 1,1 \text{ m}\Omega, \\
 R_o &= \sum_{k=1}^{20} \frac{\frac{E - V_{s_k}}{i_k} - \frac{R_g T}{\alpha n F} \left[\ln\left(\frac{i_k}{i_0}\right) + \ln\left(1 - \frac{i_k}{i_\ell}\right) \right]}{20} = 27,9 \text{ m}\Omega.
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

2.6.4 Validation expérimentale du modèle

Dans cette section, les paramètres identifiés précédemment sont exploités dans le but de valider le modèle. La procédure suivie consiste à récrire le modèle en fonction de ces paramètres et à comparer les simulations aux mesures expérimentales. En effet, en remplaçant les paramètres par leurs valeurs numériques, le modèle global devient :

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= \frac{(10u_6 - x_{10})x_1}{u_6} - \frac{u_6}{u_1} \left[20,14 + 74 \cdot 10^{-5} u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right) + 17,22(2x_{11} + x_{12}) \right] + 51,54(u_2 - x_1); \\
 \dot{x}_2 &= \frac{(10u_6 - x_{10})x_2}{u_6} - \frac{u_6}{u_1} \left[10,07 + 37 \cdot 10^{-5} u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right) + 8,61(2x_{11} + x_{12}) \right] + 27,02(u_3 - x_2); \\
 \dot{x}_3 &= \frac{(10u_6 - x_{10})x_3}{u_6} - \frac{u_6}{u_1} \left[20,14 + 74 \cdot 10^{-5} u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right) + 17,22(2x_{11} + x_{12}) \right] + 28,82(u_4 - x_3); \\
 \dot{x}_4 &= -51,54x_4 + \frac{3,12 \cdot 10^{-4} + 11,48 \cdot 10^{-9} u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right) + 2,67 \cdot 10^{-4}(2x_{11} + x_{12})}{u_1} \\
 &\quad + \frac{3 \cdot 10^{-5}(10u_2 - x_7)}{u_6} - \frac{3 \cdot 10^{-5}(10u_6 - x_{10})u_2}{u_6^2}; \\
 \dot{x}_5 &= -27,02x_5 + \frac{5,83 \cdot 10^{-5} + 30,1 \cdot 10^{-10} u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right) + 7 \cdot 10^{-5}(2x_{11} + x_{12})}{u_1} \\
 &\quad + \frac{1,62 \cdot 10^{-5}(10u_3 - x_8)}{u_6} - \frac{1,62 \cdot 10^{-5}(10u_6 - x_{10})u_3}{u_6^2}; \\
 \dot{x}_6 &= -28,82x_6 + \frac{1,74 \cdot 10^{-4} + 6,4 \cdot 10^{-9} u_6 \ln\left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3}\right) + 1,49 \cdot 10^{-4}(2x_{11} + x_{12})}{u_1} \\
 &\quad + \frac{1,73 \cdot 10^{-5}(10u_4 - x_9)}{u_6} - \frac{1,73 \cdot 10^{-5}(10u_6 - x_{10})u_4}{u_6^2}; \\
 \dot{x}_7 &= 100u_2 - 10x_7; \\
 \dot{x}_8 &= 100u_3 - 10x_8; \\
 \dot{x}_9 &= 100u_4 - 10x_9; \\
 \dot{x}_{10} &= 100u_6 - 10x_{10}; \\
 \dot{x}_{11} &= -\frac{5,37x_{11}}{R_{el}} + \frac{5,37x_{12}}{R_o};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_{12} = & - \frac{1,17 + 4,3 \cdot 10^{-5} u_6 \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right)}{2,2 \cdot 10^{-3} u_1} \\ & - \left[\frac{909}{u_1} - \frac{10,75}{R_{el}} \right] x_{11} - \left[\frac{u_1 + R_o}{22 \cdot 10^{-4} u_1 R_o} + \frac{10,75}{R_o} \right] x_{12} \\ & - 4,3 \cdot 10^{-5} \left[\left(\frac{\dot{x}_1}{x_1} + \frac{\dot{x}_2}{2x_2} - \frac{\dot{x}_3}{x_3} \right) u_6 + \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right) (10u_6 - x_{10}) \right]. \end{aligned}$$

Avec les sorties :

$$\begin{aligned} y_1 &= 1,17 + 4,3 \cdot 10^{-5} u_6 \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right) + 2x_{11} + x_{12}, \\ y_2 &= \frac{1,17}{u_1} + \frac{4,3 \cdot 10^{-5} u_6 \ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right)}{u_1} + \frac{2x_{11}}{u_1} + \frac{x_{12}}{u_1}, \\ y_3 &= x_4, \\ y_4 &= x_5, \\ y_5 &= x_6. \end{aligned} \tag{2.56}$$

où

$$\begin{aligned} R_{el} &= \frac{8,61 \cdot 10^{-5} u_6}{i_t} \left[\ln(i_t) + \ln \left(1 - \frac{i_t}{30} \right) \right], \\ R_o &= 22,8 \cdot 10^{-3} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{(5139 \cdot 10^{-6} u_2 - 326 \cdot 10^{-5}) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_3} \right) \right]}, \\ i_t &= - \frac{x_{12}}{R_o} \end{aligned}$$

Afin de valider ce modèle, des mesures expérimentales en régime dynamique ont été effectuées. Ainsi, nous avons varié la charge électrique placée aux bornes de la pile de manière à appliquer un créneau de courant variant entre 2 A et 8 A. Nous avons ensuite relevé les mesures de la tension de sortie correspondantes et du débit d'hydrogène consommé. Chaque palier de courant est maintenu pendant 60 s. Nous avons effectué également des purges avec une durée réglée de 2 s toutes les 3 mins. L'acquisition des mesures est réalisée avec un pas de 2 s.

Au niveau de la simulation, la même variation de la charge est appliquée au modèle. Les figures 2.17 et 2.18 représentent les réponses des sorties simulées et celles mesurées. La comparaison des tensions montre que leur évolution est similaire avec un écart dû principalement à deux causes :

- Pour notre modèle, nous considérons que la pile est alimentée par de l'oxygène pur. Ceci implique un meilleur rendement comparativement à la pile fonctionnant à l'air.
- Du fait que notre modèle n'intègre pas les phénomènes thermiques, les pertes relatives à ces phénomènes ne sont pas pris en compte. Ces pertes sont à l'origine d'une grande partie de l'écart entre les deux résultats.

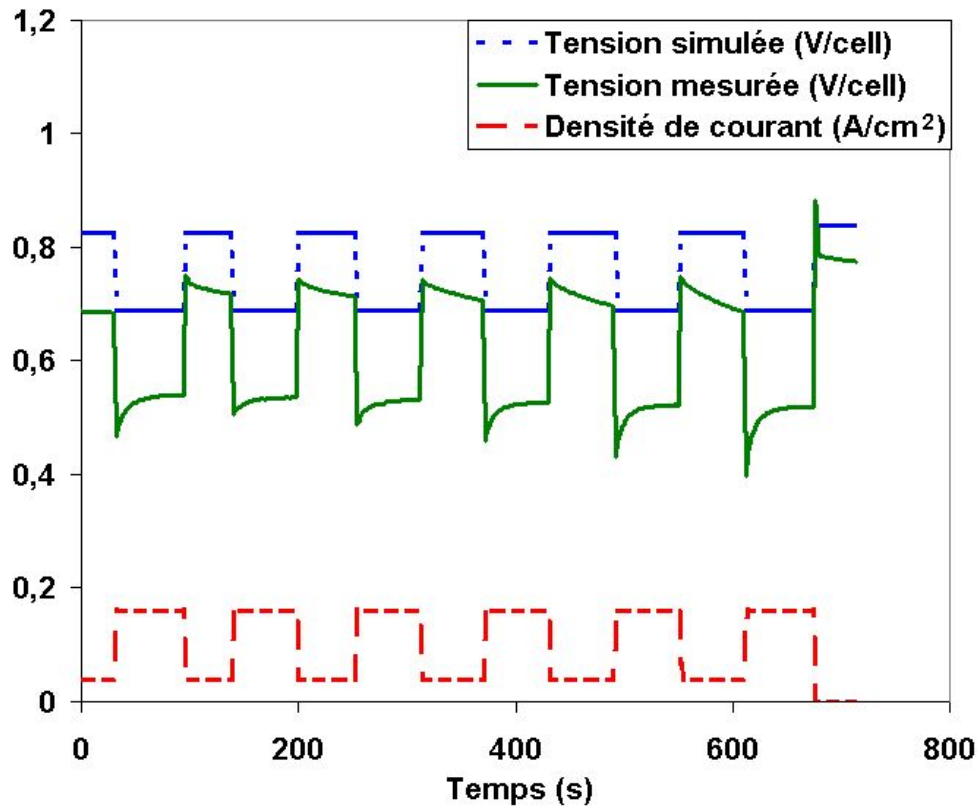


FIG. 2.17 – Comparaison des tensions : expérimentale et simulée

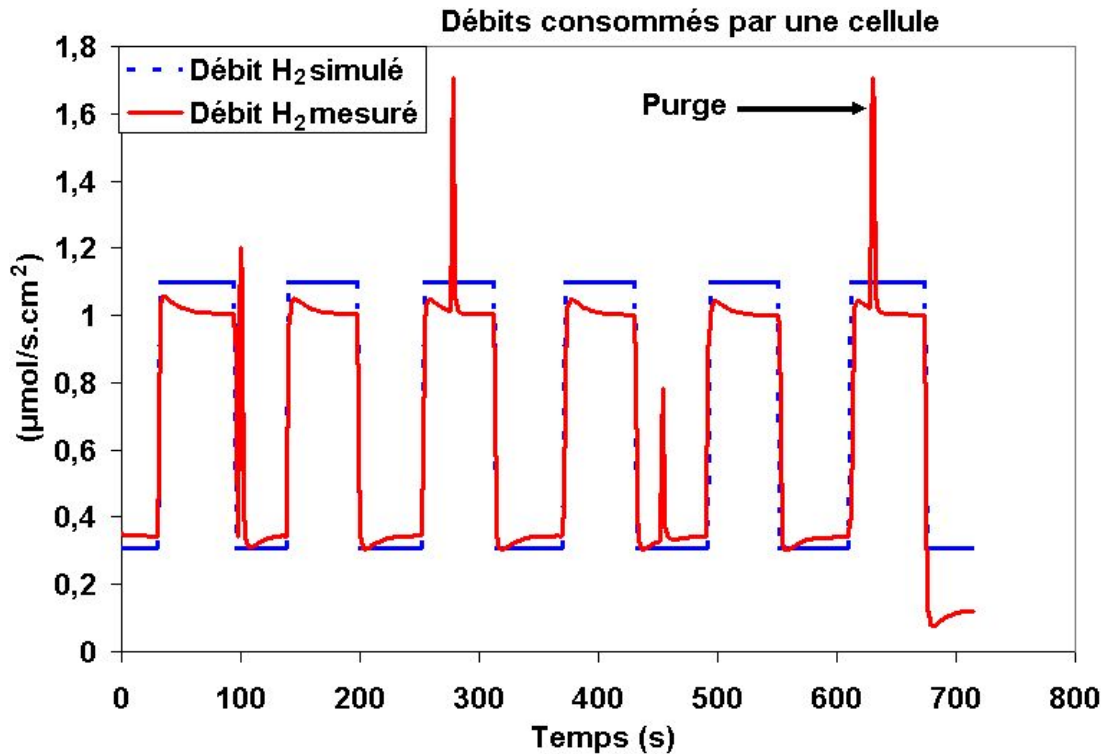


FIG. 2.18 – Comparaison des débits : expérimental et simulé

Au niveau des débits d'hydrogène, l'écart provient de la différence de consommation entre la pile ouverte et celle fermée. En effet, la pile fermée consomme moins que la pile ouverte (voir section 2.6.1). Les pics qui apparaissent sur la courbe expérimentale du débit sont produits par les purges effectuées au niveau de l'électrovanne chaque 3 *mins*.

Remarque 2.3 *Les mesures expérimentales montrent que la valeur moyenne de la tension de sortie n'est pas fixe. Ceci est dû au fait qu'au cours de l'essai, la température de la pile n'est pas maintenue constante à 100 % : elle subit une variation de ± 5 %.*

En termes de conclusion, nous pouvons dire que notre modèle traduit un comportement similaire à celui de la pile avec un écart au niveau des valeurs. Cet écart est justifié par la différence entre le fonctionnement de la pile à oxygène en mode ouvert et le fonctionnement de la pile à air en mode fermé. De plus, la non prise en compte des pertes thermiques contribue aussi à cet écart.

Nous pouvons éventuellement améliorer le degré de validité du modèle en intégrant les pertes thermiques sous forme d'une tension nommée V_t telle que $V_t = R_t \times i$, où R_t étant la résistance thermique moyenne. La valeur de R_t peut être déterminée à partir de l'écart ΔV entre la tension simulée et celle mesurée pour le même courant. En effet, des essais en régime statique effectués sur la pile PEM 50W (voir figure 2.16) ont permis d'évaluer la résistance thermique $R_t = \sum_{k=1}^{20} \frac{\Delta V_k / i_k}{20} \approx 43,2 \text{ m}\Omega$. Ainsi, la tension de sortie du modèle tenant compte des pertes thermiques devient :

$$V_s = E + 2V_e - (R_o \times i) - (R_t \times i). \quad (2.57)$$

L'influence des pertes thermiques sur V_s est illustrée maintenant sur la figure 2.19 qui présente la réponse de V_s à la même variation de la charge. Nous remarquons que ces pertes ont deux effets sur la tension de sortie :

- Elles atténuent sa valeur moyenne et réduisent ainsi l'offset entre V_s et la tension mesurée V_m .
- Elles augmentent la plage de variation de V_s : cette dernière devient plus sensible au courant. Ceci est dû au fait que les pertes thermiques ne sont plus constantes ; elles sont proportionnelles au courant.

En guise de conclusion, l'intégration des pertes thermiques dans le modèle améliore la réponse en tension. Néanmoins, il reste un faible écart dû au mode de fonctionnement fermé de la pile expérimentée.

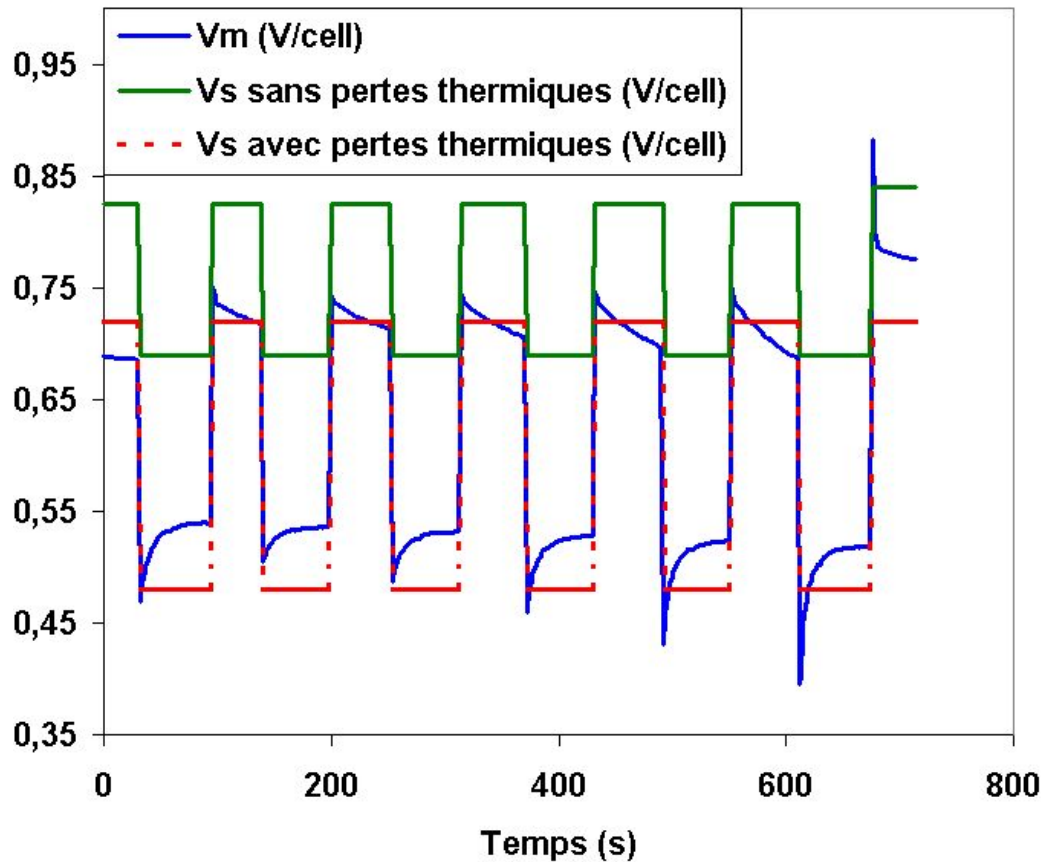


FIG. 2.19 – Influence des pertes thermiques sur la tension de sortie simulée

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, une modélisation d'état non linéaire d'une cellule de PAC du type PEM à géométrie planaire a été proposée. Cette modélisation est faite dans une formulation qui répond au besoin des applications stationnaires.

Notre souci premier dans cette étude était d'obtenir un modèle capable de prendre en compte avec le même degré d'approximation la plupart des phénomènes physiques interagissant au sein de la cellule. Ceci nous a conduits à une formulation qui prend en compte explicitement les approches diffusionnelle et électrique.

De nombreuses comparaisons entre données expérimentales et résultats de simulation ont permis de montrer que le modèle proposé répond à notre objectif de départ, à savoir, fournir un modèle traduisant un comportement proche du comportement réel de la pile. Cependant, les comparaisons réalisées mettent en évidence un écart entre mesure et simulation. Cet écart est dû d'une part au mode de fonctionnement fermé et à l'utilisation de l'air dans la pile expérimentée, et d'autre part à la non prise en compte des pertes thermiques. Toutefois, l'intégration d'une résistance pour la quantification de telles pertes a permis d'améliorer cet écart.

CHAPITRE 3

Modélisation destinée aux applications de transport

Sommaire

2.1	Introduction	38
2.2	Démarche de la Modélisation	39
2.2.1	Objectifs et cadre d'étude	39
2.2.2	Caractéristiques des piles à géométrie planaire	40
2.2.3	Caractéristiques des applications stationnaires	41
2.3	Présentation des hypothèses de modélisation	43
2.4	Écriture du modèle	44
2.4.1	Définition des entrées/sorties de la pile	44
2.4.2	Choix des variables d'état	44
2.4.3	Analyse mathématique des phénomènes	45
2.4.3.1	Étude et modélisation du processus diffusionnel	45
2.4.3.2	Étude et modélisation du processus électrique	53
2.4.4	Modèle d'état global	58
2.5	Évaluation du modèle	59
2.5.1	Effet de la charge appliquée aux bornes de la cellule	61
2.5.2	Effets des pressions d'entrée des gaz	62
2.5.3	Effet du taux d'humidification de la membrane	64
2.5.4	Effet de la température de la cellule	65
2.6	Validation sur une pile PEM de 50 W	66

2.6.1	Présentation du banc d'essai	66
2.6.2	Calcul des coefficients du modèle	68
2.6.3	Calcul des paramètres internes	69
2.6.4	Validation expérimentale du modèle	71
2.7	Conclusion	75

3.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de construire un modèle d'état d'une cellule de la pile PEM pour des conditions d'utilisation dans les transport.

L'idée de distinguer les deux applications est liée au mode de fonctionnement de la pile en fonction de l'environnement dans lequel ils se trouvent. En effet, dans le modèle des applications stationnaires, la charge de l'installation électrique, alimentée par la PAC, était considérée comme la variable d'entrée principale du modèle. Ceci s'explique par le fait que la charge agit sur l'évolution du processus en imposant un profil du courant bien déterminé pour satisfaire la demande de puissance désirée.

Dans le cas des applications de transport, la charge alimentée par la PAC est le système d'entraînement du véhicule ; elle consiste en un moteur électrique. La puissance fournie au système d'entraînement constitue un degré de liberté pour le conducteur. Elle dépend de la conduite désirée en termes de couple et de vitesse. Ainsi, l'accélération ou la décélération par exemple nécessite une variation de la puissance utile fournie au moteur. Cette dernière est obtenue par une variation du courant fourni par la pile. Le moteur ne fait que transformer l'énergie électrique en un travail mécanique sans imposer un profile particulier du courant.

Cette différence dans le mode de fonctionnement de la pile dans les deux applications, justifie la nécessité d'une nouvelle formulation du modèle en termes de variables d'entrées et d'état. Ceci afin de permettre une meilleure adaptation, et donc une utilisation plus efficace de cette technologie dans de telles applications.

Ce chapitre est scindé en trois parties. La première présente le modèle d'une cellule de pile PEM pour les applications de transport. La démarche poursuivie est celle du chapitre précédent. Elle consiste à séparer l'étude diffusionnelle de l'étude électrique. Puis en deuxième partie, nous présentons la validation de notre modèle dans une simulation, qui fait ressortir ses éléments caractéristiques. A partir des conclusions tirées de ces simulations, la troisième partie propose une simplification du modèle afin de réduire sa complexité.

3.2 Formulation du modèle

Le cadre de l'étude et les hypothèses de modélisation présentés dans le chapitre précédent restent toujours valables pour ce chapitre.

Cependant, comme il a été mentionné dans l'introduction, le comportement de la pile dépend fortement du contexte de son utilisation qu'il faut prendre en considération. Ceci nous oblige à reconsidérer le choix des paramètres d'entrée et d'état du système. En effet, contrôler un processus, c'est déterminer les commandes à lui appliquer, de manière à assurer aux variables d'état ou aux sorties qui nous intéressent un comportement désiré.

Dans le cadre d'une application transport, il est évident que les différentes sollicitations en courant de la pile dépendent principalement de la sollicitation du conducteur. Ce dernier assure sa conduite en injectant les débits des gaz J^{PB} en entrée de la pile. L'utilisation de ces grandeurs comme variables d'entrée semble alors adéquate puisqu'elles permettent d'agir sur l'évolution du processus. Or, compte tenu la relation de dépendance entre les débits des gaz en entrée $J_{H_2}^{PB} = J_{H_2O}^{PB} = 2J_{O_2}^{PB}$, il est clair que le choix de $J_{H_2}^{PB}$ suffit pour être considéré comme l'une des variables de commande.

Les autres variables d'entrée qui représentent l'information fournie au système sont identiques à celles considérées dans le deuxième chapitre, à savoir, les pressions des gaz et de l'eau P^{PB} au niveau des plaques bipolaires, le taux d'humidification de la membrane λ et la température T de la cellule.

Les variables mesurables, qui caractérisent la réponse de la pile à ces différentes variables d'entrée sont : la tension V_s et le courant de sortie i .

S'intéressant maintenant aux variables d'état, il est important de noter que le débit interne des gaz J^{TC} est une variable non mesurable du système. Dans le cas des applications stationnaires, J^{TC} n'était pas considéré comme variable d'état puisqu'il est fonction de la charge. Cependant, dans le cadre des applications de transport, la prise de J^{TC} comme variable d'état semble nécessaire puisqu'il joue, avec les pressions internes P^{TC} , un rôle très important dans la description des phénomènes diffusionnels.

En ce qui concerne les phénomènes électriques, comme dans le deuxième chapitre, le choix des tensions V_e et V_o semble bien adapté.

L'ensemble de ces variables constitue l'information minimale nécessaire au calcul de l'évolution des sorties si toutes les entrées sont connues. Leur utilisation semble alors adéquate pour plus de prédiction sur le comportement du système.

Soulignons enfin que la démarche de modélisation du deuxième chapitre est conservée. Elle consiste à séparer l'étude diffusionnelle de celle électrique. Une fois ces deux études sont présentées séparément, la formulation du modèle global du système devient parfaitement claire.

3.2.1 Étude de l'approche diffusionnelle

La résolution de la deuxième loi de Fick dans le chapitre précédent a été effectuée en fonction des conditions aux limites relatives au débit interne J^{TC} et à la concentration d'entrée C^{PB} . Ceci nous a conduits aux équations différentielles liant le débit externe J^{PB} en fonction de la pression d'entrée P^{PB} et de J^{TC} (fonction de la charge). Dans ce chapitre, puisque J^{PB} est considérée comme variable d'entrée, nous avons besoin des équations différentielles supplémentaires exprimant cette fois-ci le débit interne des gaz J^{TC} en fonction des entrées J^{PB} et P^{PB} .

La démarche sera menée d'après le schéma suivant : d'abord on conserve les équations différentielles relatives aux pressions du modèle du chapitre 2. Ensuite, on détermine la solution de la concentration $C(x; t)$ relative aux nouvelles conditions aux limites J^{PB} et C^{TC} . Cette solution nous conduira aux équations différentielles supplémentaires recherchées.

3.2.1.1 Détermination de la concentration

Rappelons tout d'abord la transformée de Laplace de la deuxième Loi de Fick :

$$\frac{\partial^2 C(x, s)}{\partial x^2} - \frac{s}{D} C(x, s) = 0. \quad (3.1)$$

avec les conditions aux limites du type Neumann au niveau des zones PB et TC :

$$J^{PB}(s) = -AD \frac{\partial C(x, s)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad C^{TC}(s) = C(L, s), \quad (3.2)$$

La solution générale de (3.1) est donnée par :

$$C(x, s) = B_1(s) \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + B_2(s) \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} x\right). \quad (3.3)$$

Les fonctions $B_1(s)$ et $B_2(s)$ sont déterminées à partir des conditions aux limites. En effet, à partir de l'équation (3.2) nous avons :

$$\begin{aligned} C^{TC} &= B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} L\right) + B_2(s) \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right), \\ J^{PB} &= \sqrt{\frac{s}{D}} AD B_1 - \sqrt{\frac{s}{D}} AD B_2. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ceci conduit à :

$$B_1(s) = \frac{C^{TC}(s) AD \sqrt{\frac{s}{D}} \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right) + J^{TC}(s) \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)}{AD \sqrt{\frac{s}{D}} [1 + \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)]},$$

$$B_2(s) = \frac{C^{TC}(s) AD \sqrt{\frac{s}{D}} \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} L\right) - J^{TC}(s)}{AD \sqrt{\frac{s}{D}} [1 + \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D}} L\right)]}.$$

En remplaçant ces expressions dans (3.3), la solution de la concentration peut finalement s'écrire comme :

$$C(x, s) = \frac{J^{PB} \left(\exp\left[-\sqrt{\frac{s}{D}}(x-2L)\right] - \exp\left[\sqrt{\frac{s}{D}}x\right] \right)}{AD\sqrt{\frac{s}{D}}[1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})]} + \frac{C^{TC} \left(\exp\left[\sqrt{\frac{s}{D}}(x+L)\right] + \exp\left[-\sqrt{\frac{s}{D}}(x-L)\right] \right)}{[1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})]}. \quad (3.5)$$

3.2.1.2 Détermination du débit interne

A partir de l'équation (3.5) nous avons :

$$\frac{\partial C(x,s)}{\partial x} = \frac{-J^{PB} \left(\exp\left[-\sqrt{\frac{s}{D}}(x-2L)\right] + \exp\left[\sqrt{\frac{s}{D}}x\right] \right)}{AD[1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})]} + \frac{C^{TC} \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\exp\left[\sqrt{\frac{s}{D}}(x+L)\right] - \exp\left[-\sqrt{\frac{s}{D}}(x-L)\right] \right)}{[1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})]}, \quad (3.6)$$

ceci et la condition au limite $J^{TC}(s) = -AD \frac{\partial C(x,s)}{\partial x} \Big|_{x=L}$ impliquent :

$$J^{TC}(s) = \frac{2J^{PB}(s) \exp(L\sqrt{\frac{s}{D}}) - C^{TC}(s)AD\sqrt{\frac{s}{D}} [\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}}) - 1]}{1 + \exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})}. \quad (3.7)$$

Comme dans le chapitre précédent, les développements de Taylor à l'ordre 1 au voisinage de zéro par rapport à L et l'application de la transformée inverse de Laplace nous donne :

$$j^{TC} = j^{PB} - \frac{D}{L^2} J^{PB} + \frac{D}{L^2} J^{TC} + \frac{AD}{L} \dot{C}^{TC}. \quad (3.8)$$

Il s'ensuit à partir de la loi fondamentale de la thermodynamique $P^{TC}(s) = R_g T C^{TC}(s)$, l'équation différentielle reliant les débits et les pressions des différents gaz dans les deux zones PB et TC :

$$j^{TC} = j^{PB} - \frac{D}{L^2} J^{PB} + \frac{D}{L^2} J^{TC} + \frac{AD}{R_g T L} \left(\dot{P}^{TC} - \frac{P^{TC}}{T} \dot{T} \right). \quad (3.9)$$

Or, l'équation différentielle relative à la pression P^{TC} (établies dans le chapitre 2) est :

$$\dot{P}^{TC} = \frac{P^{TC}}{T} \dot{T} - \frac{2R_g T}{LA} J^{TC} + \frac{2D}{L^2} P^{PB} - \frac{2D}{L^2} P^{TC}. \quad (3.10)$$

La substitution de cette équation dans (3.9) donne :

$$j^{TC} = j^{PB} - \frac{D}{L^2} J^{PB} - \frac{D}{L^2} J^{TC} + \frac{2AD^2}{R_g L^3 T} P^{PB} - \frac{2AD^2}{R_g L^3 T} P^{TC}. \quad (3.11)$$

3.2.1.3 Modèle d'état de l'approche diffusionnelle

Compte tenu que $J_{H_2}^{PB} = 2J_{O_2}^{PB} = J_{H_2O}^{PB}$, les expressions (3.10) et (3.11) nous donnent les équations différentielles reliant les débits et les pressions des différents gaz dans les deux zones PB et TC :

– Pour l'hydrogène :

$$\begin{aligned}\dot{P}_{H_2}^{TC} &= \frac{P_{H_2}^{TC}}{T} \dot{T} - \alpha_1 T J_{H_2}^{TC} + \alpha_2 P_{H_2}^{PB} - \alpha_2 P_{H_2}^{TC} \\ j_{H_2}^{TC} &= j_{H_2}^{PB} - \alpha_3 J_{H_2}^{PB} - \alpha_3 J_{H_2}^{TC} + \frac{\alpha_4}{T} P_{H_2}^{PB} - \frac{\alpha_4}{T} P_{H_2}^{TC}\end{aligned}\quad (3.12)$$

$$\text{où } \alpha_1 = \frac{2R_g}{AL_a}, \alpha_2 = \frac{2D_{H_2}}{L_a^2}, \alpha_3 = \frac{D_{H_2}}{L_a^2}, \alpha_4 = \frac{2AD_{H_2}^2}{R_g L_a^3}.$$

– Pour l'oxygène :

$$\begin{aligned}\dot{P}_{O_2}^{TC} &= \frac{P_{O_2}^{TC}}{T} \dot{T} - \beta_1 T J_{O_2}^{TC} + \beta_2 P_{O_2}^{PB} - \beta_2 P_{O_2}^{TC} \\ j_{O_2}^{TC} &= \frac{j_{H_2}^{PB}}{2} - \frac{\beta_3}{2} J_{H_2}^{PB} - \beta_3 J_{O_2}^{TC} + \frac{\beta_4}{T} P_{O_2}^{PB} + \frac{\beta_4}{T} P_{O_2}^{TC}\end{aligned}\quad (3.13)$$

$$\text{où } \beta_1 = \frac{2R_g}{AL_c}, \beta_2 = \frac{2D_{O_2}}{L_c^2}, \beta_3 = \frac{D_{O_2}}{L_c^2}, \beta_4 = \frac{2AD_{O_2}^2}{R_g L_c^3}.$$

– Pour l'eau :

$$\begin{aligned}\dot{P}_{H_2O}^{TC} &= \frac{P_{H_2O}^{TC}}{T} \dot{T} - \gamma_1 T J_{H_2O}^{TC} + \gamma_2 P_{H_2O}^{PB} - \gamma_2 P_{H_2O}^{TC} \\ j_{H_2O}^{TC} &= j_{H_2}^{PB} - \gamma_3 J_{H_2}^{PB} - \gamma_3 J_{H_2O}^{TC} + \frac{\gamma_4}{T} P_{H_2O}^{PB} + \frac{\gamma_4}{T} P_{H_2O}^{TC}\end{aligned}\quad (3.14)$$

$$\text{où } \gamma_1 = \frac{2R_g}{AL_c}, \gamma_2 = \frac{2D_{H_2O}}{L_c^2}, \gamma_3 = \frac{D_{H_2O}}{L_c^2}, \gamma_4 = \frac{2AD_{H_2O}^2}{R_g L_c^3}.$$

Si on pose

$$[x_1, x_2, \dots, x_7, x_8] = [P_{H_2}^{TC}, P_{O_2}^{TC}, P_{H_2O}^{TC}, J_{H_2}^{TC}, J_{O_2}^{TC}, J_{H_2O}^{TC}, v_{H_2}]$$

avec $x_7 = v_{H_2}$ et $x_8 = v_T$ les variables auxiliaires émanantes de l'approximation des dérivées $j_{H_2}^{PB}$ et \dot{T} (voir chapitre 2), ces équations différentielles nous permettent d'établir le modèle sous forme

d'équation d'état de l'approche diffusionnelle :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_1}{u_6} - \alpha_2 x_1 - \alpha_1 x_4 u_6 + \alpha_2 u_2; \\
\dot{x}_2 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_2}{u_6} - \beta_2 x_2 - \beta_1 x_5 u_6 + \beta_2 u_3; \\
\dot{x}_3 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_3}{u_6} - \gamma_2 x_3 - \gamma_1 x_6 u_6 + \gamma_2 u_4; \\
\dot{x}_4 &= -\frac{\alpha_4 x_1}{u_6} - \alpha_3 x_4 - x_7 + (K - \alpha_3)u_1 + \frac{\alpha_4 u_2}{u_6}; \\
\dot{x}_5 &= -\frac{\beta_4 x_2}{u_6} - \beta_3 x_5 - x_7 + (K - \frac{\beta_3}{2})u_1 + \frac{\beta_4 u_3}{u_6}; \\
\dot{x}_6 &= -\frac{\gamma_4 x_3}{u_6} - \gamma_3 x_6 - x_7 + (K - \gamma_3)u_1 + \frac{\gamma_4 u_4}{u_6}; \\
\dot{x}_7 &= K^2 u_1 - K x_7; \\
\dot{x}_8 &= K^2 u_6 - K x_8.
\end{aligned} \tag{3.15}$$

On peut écrire le modèle sous forme plus condensée :

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \dot{x}_4 \\ \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \\ \dot{x}_7 \\ \dot{x}_8 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{(Ku_6 - x_8)x_1}{u_6} - \alpha_2 x_1 - \alpha_1 x_4 u_6 \\ \frac{(Ku_6 - x_8)x_2}{u_6} - \beta_2 x_2 - \beta_1 x_5 u_6 \\ \frac{(Ku_6 - x_8)x_3}{u_6} - \gamma_2 x_3 - \gamma_1 x_6 u_6 \\ -\frac{\alpha_4 x_1}{u_6} - \alpha_3 x_4 - x_7 \\ -\frac{\beta_4 x_2}{u_6} - \beta_3 x_5 - x_7 \\ -\frac{\gamma_4 x_3}{u_6} - \gamma_3 x_6 - x_7 \\ -K x_7 \\ -K x_8 \end{pmatrix}}_f + \underbrace{\begin{pmatrix} \alpha_2 u_2 \\ \beta_2 u_3 \\ \gamma_2 u_4 \\ (K - \alpha_3)u_1 + \frac{\alpha_4 u_2}{u_6} \\ (K - \frac{\beta_3}{2})u_1 + \frac{\beta_4 u_3}{u_6} \\ (K - \gamma_3)u_1 + \frac{\gamma_4 u_4}{u_6} \\ K^2 u_1 \\ K^2 u_6 \end{pmatrix}}_g \tag{3.16}$$

Ce modèle met en évidence le couplage entre les pressions et les débits internes des gaz et les facteurs pouvant les influencer. L'on peut noter à partir de ce modèle deux types de relations :

- **Les relations internes** : Elles sont matérialisées par f ; et témoignent de la dépendance réciproque entre les pressions et les débits ainsi que la température u_6 .
- **Les relations externes** : Elles sont matérialisées dans le modèle par g . Elles expriment la contribution des commandes sur le processus diffusionnel.

Ainsi, l'on peut noter que chaque composante n'est pas influencée explicitement par toutes les entrées. Les débits x_4, x_5, x_6 sont beaucoup plus affectés par ces dernières, tandis que pour les pressions x_1, x_2, x_3 , seules les pressions externes u_2, u_3, u_4 et la température sont en relation avec elles. Les composantes x_7, x_8 quant à elles n'ont pas de signification physique puisqu'elles émanent des dérivées de u_1 et u_6 respectivement.

3.2.2 Étude de l'approche électrique

Le circuit électrique équivalent proposé dans le chapitre 2 est conservé (figure 3.1). Cependant, contrairement au chapitre précédent dans lequel nous avons exprimé les variables électriques en fonction de la charge, notre objectif ici est de les exprimer en fonction du débit d'hydrogène $J_{H_2}^{PB}$.

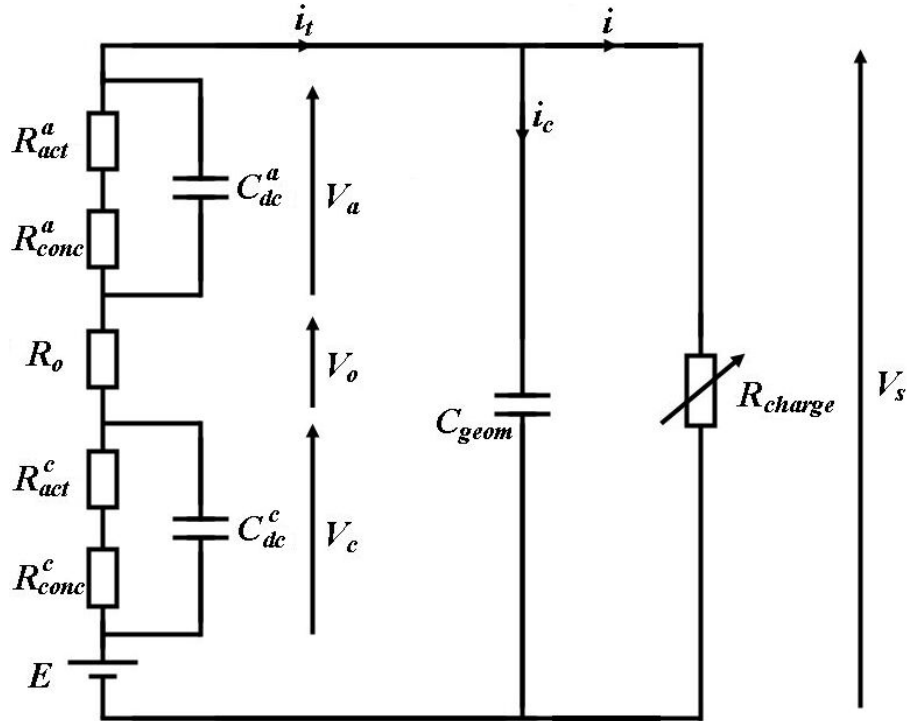


FIG. 3.1 – Circuit équivalent d'une cellule

3.2.2.1 Détermination des variables électriques

La résistance électrique de la membrane R_m a été établie dans le deuxième chapitre en fonction de sa conductivité électrique σ_λ , de sa section A et de son épaisseur L_m :

$$R_m = \frac{L_m}{A(a\lambda - b) \exp\left[c\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]}. \quad (3.17)$$

avec $a = 5139 \cdot 10^{-6}$, $b = 326 \cdot 10^{-5}$ et $c = 1268$.

Expressions de V_a , V_c et V_o : Notons V_e le potentiel aux bornes d'une électrode ($V_e = V_a$ ou V_c). Ainsi, l'application de la loi d'Ohm et de Kirchhoff nous permettent d'écrire :

$$V_e = -(R_{act} + R_{conc}) \left[i_t + C_{dc} \frac{dV_e}{dt} \right]. \quad (3.18)$$

où

$$\begin{aligned} R_{act} &= \frac{R_g T}{2\alpha F i_t} \ln \left(\frac{i_t}{i_0} \right); \\ R_{conc} &= \frac{R_g T}{2\alpha F i_t} \ln \left(1 - \frac{i_t}{i_\ell} \right); \\ i_t &= 2F J_{H_2}^{PB} = 4F J_{O_2}^{PB} = 2F J_{H_2O}^{PB}. \end{aligned}$$

Soit encore :

$$\frac{dV_e}{dt} = -\frac{a_1 J_{H_2}^{PB} V_e}{T \ln(a_2 J_{H_2}^{PB} - a_3 J_{H_2}^{PB^2})} - a_4 J_{H_2}^{PB}, \quad (3.19)$$

avec $a_1 = \frac{4\alpha F^2}{R_g C_{dc}}$, $a_2 = \frac{2F}{i_0}$, $a_3 = \frac{4F^2}{i_0 i_\ell}$ et $a_4 = \frac{2F}{C_{dc}}$.

Pour V_o nous avons $V_o = -i_t R_o$. Comme $i_t = 2F J_{H_2}^{PB}$, la tension ohmique devient :

$$V_o = -i_t R_o = -2F R_o J_{H_2}^{PB}. \quad (3.20)$$

Compte tenu que la résistance ohmique est égale à la somme des résistances de l'anode, de la cathode et de la membrane ($R_o = R_a + R_c + R_m$), les équations (3.17) et (3.20) donnent :

$$V_o = -2F J_{H_2}^{PB} \left[R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a\lambda - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} \right]. \quad (3.21)$$

Cette relation montre clairement que la connaissance des entrées $J_{H_2}^{PB}$, λ et T permet de déterminer complètement la perte ohmique V_o . Ceci laisse suggérer que la prise en considération de cette grandeur comme variable d'état peut ne pas être envisagée.

Expression de V_s : La tension de sortie V_s est donnée par :

$$V_s = E + 2V_e + V_o. \quad (3.22)$$

Compte tenu que :

$$E = E^0 + \frac{R_g T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}^{TC} \sqrt{P_{O_2}^{TC}}}{P_{H_2O}^{TC}} \right), \quad (3.23)$$

il vient aussitôt à partir de (3.18) et (3.21) :

$$V_s = E^0 + \frac{R_g T}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}^{TC} \sqrt{P_{O_2}^{TC}}}{P_{H_2O}^{TC}} \right) - 2F J_{H_2}^{PB} \left[R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a\lambda - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} \right] + 2V_e. \quad (3.24)$$

Expression du courant de sortie i : D'après le circuit électrique équivalent, le courant de sortie i est égale au courant total i_t moins le courant de la capacité géométrique i_c ($i = i_t - i_c$). Or, $i_t = 2FJ_{H_2}^{PB}$ et $i_c = C_{geom} \frac{dv_s}{dt}$. Par conséquent, le courant de sortie i devient :

$$\begin{aligned}
i = & 2FJ_{H_2}^{PB} \left[1 - \frac{L_m C_{geom}}{A(a\lambda - b)^2 \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} \left(a \frac{d\lambda}{dt} + \frac{c(a\lambda - b)}{T^2} \frac{dT}{dt} \right) \right] \\
& - 2FC_{geom} \frac{dJ_{H_2}^{PB}}{dt} \left[R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a\lambda - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} \right] \\
& - C_{geom} \left(\frac{R_g}{2F} \left[\ln \left(\frac{P_{H_2}^{TC} \sqrt{P_{O_2}^{TC}}}{P_{H_2O}^{TC}} \right) \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\dot{P}_{H_2}^{TC}}{P_{H_2}^{TC}} + \frac{\dot{P}_{O_2}^{TC}}{2P_{O_2}^{TC}} - \frac{\dot{P}_{H_2O}^{TC}}{P_{H_2O}^{TC}} \right) T \right] + 2 \frac{dV_e}{dt} \right).
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Finalement l'expression des puissances totale P_t , utile P_u et perdue P_p sont données par :

$$P_t = E \times i, \quad P_u = V_s \times i, \quad P_p = P_t - P_u. \tag{3.26}$$

3.2.2.2 Modèle d'état de l'approche électrique

Si nous posons $x_9 = V_e$ comme variable d'état de l'approche électrique ainsi que $x_{10} = v_\lambda$ comme variable intermédiaire relative à $\frac{d\lambda}{dt}$, nous obtenons le modèle d'état suivant de l'approche électrique :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_9 &= -\frac{a_1 u_1 x_9}{u_6 \ln(a_2 u_1 - a_3 u_1^2)} - a_4 u_1; \\
\dot{x}_{10} &= K^2 u_5 - K x_{10}; \\
y_1 &= E^0 + \frac{R_g u_6}{2F} \ln \left[\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right] + 2x_8 - 2F u_1 \left(R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a u_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \right); \\
y_2 &= 2F u_1 \left[1 - \frac{L_m C_{geom}}{A(a u_5 - b)^2 \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \left(a(K u_5 - x_{10}) + \frac{c}{u_6^2} (a u_5 - b)(K u_6 - x_8) \right) \right] \\
& - 2FC_{geom}(K u_1 - x_7) \left[R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a u_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \right] \\
& - C_{geom} \left(\frac{R_g}{2F} \left[\ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right) (K u_6 - x_8) + \left(\frac{\dot{x}_1}{x_1} + \frac{\dot{x}_2}{2x_2} - \frac{\dot{x}_3}{x_3} \right) u_6 \right] + 2\dot{x}_9 \right).
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Ce modèle permet aussi d'identifier les paramètres qui agissent sur les réponses en tension y_1 et en courant y_2 de la pile. L'on peut noter que le couplage entre les processus diffusionnels et électriques apparaît uniquement au niveau des sorties. Ceci est dû au fait que la tension ohmique V_o peut être calculée directement à partir des commandes u_1 , u_5 , et u_6 .

3.2.3 Modèle d'état global

Finalement, l'agrégation des modèles diffusionnel et électrique nous fournit le modèle d'état global du système :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_1}{u_6} - \alpha_2 x_1 - \alpha_1 x_4 u_6 + \alpha_2 u_2; \\
\dot{x}_2 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_2}{u_6} - \beta_2 x_2 - \beta_1 x_5 u_6 + \beta_2 u_3; \\
\dot{x}_3 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_3}{u_6} - \gamma_2 x_3 - \gamma_1 x_6 u_6 + \gamma_2 u_4; \\
\dot{x}_4 &= -\frac{\alpha_4 x_1}{u_6} - \alpha_3 x_4 - x_7 + (K - \alpha_3)u_1 + \frac{\alpha_4 u_2}{u_6}; \\
\dot{x}_5 &= -\frac{\beta_4 x_2}{u_6} - \beta_3 x_5 - x_7 + \left(K - \frac{\beta_3}{2}\right)u_1 + \frac{\beta_4 u_3}{u_6}; \\
\dot{x}_6 &= -\frac{\gamma_4 x_3}{u_6} - \gamma_3 x_6 - x_7 + (K - \gamma_3)u_1 + \frac{\gamma_4 u_4}{u_6}; \\
\dot{x}_7 &= K^2 u_1 - K x_7; \\
\dot{x}_8 &= K^2 u_6 - K x_8 \\
\dot{x}_9 &= -\frac{a_1 u_1 x_9}{u_6 \ln(a_2 u_1 - a_3 u_1^2)} - a_4 u_1; \\
\dot{x}_{10} &= K^2 u_5 - K x_{10}; \\
y_1 &= E^0 + \frac{R_g u_6}{2F} \ln \left[\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right] + 2x_9 - 2F u_1 \left(R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a u_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \right); \\
y_2 &= 2F u_1 \left[1 - \frac{L_m C_{geom}}{A(a u_5 - b)^2 \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \left(a(K u_5 - x_{10}) + \frac{c}{u_6^2} (a u_5 - b)(K u_6 - x_8) \right) \right] \\
&\quad - 2F C_{geom} (K u_1 - x_7) \left[R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a u_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \right] \\
&\quad - C_{geom} \left(\frac{R_g}{2F} \left[\ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right) (K u_6 - x_8) + \left(\frac{\dot{x}_1}{x_1} + \frac{\dot{x}_2}{2x_2} - \frac{\dot{x}_3}{x_3} \right) u_6 \right] + 2\dot{x}_9 \right).
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Ce modèle permet aussi d'évaluer, d'une part les effets de la dynamique des différents paramètres qui conditionnent le fonctionnement de la pile (pression, température, humidification de la membrane...etc.), et d'autre part la contribution des différents phénomènes pris en compte sur les sorties. L'on peut noter que, contrairement au modèle des applications stationnaires, le taux d'humidification u_5 intervient explicitement dans y_1 et y_2 . Ceci lui confère l'avantage de pouvoir effectuer une gestion d'eau de la membrane pour assurer une réponse désirée en tension.

3.3 Évaluation du modèle

Afin d'évaluer le degré de compatibilité du modèle par rapport au comportement réel de la pile, nous allons simuler les effets des différentes variables d'entrée sur les sorties du système. Les paramètres de simulation sont identiques à ceux donnés dans le tableau 2.1 du deuxième chapitre.

3.3.1 Effet du débit d'hydrogène

Il est important de mentionner tout d'abord que l'hydrogène est l'élément qui assure l'énergie chimique d'approvisionnement en entrée de la cellule. Cette énergie affecte les réactions électrochimiques et détermine ainsi le courant électrique de sortie.

La figure 3.2 présente les réponses des variables de sortie à une variation en créneaux du débit d'hydrogène. Les valeurs minimales et maximales du débit sont choisies d'une manière à couvrir toute la plage de fonctionnement de la pile, c'est à dire, à assurer un courant variant entre le courant d'activation i_0 et celui de limite i_ℓ . Dans le but d'étudier uniquement l'influence du débit d'hydrogène, les pressions des gaz, le taux d'humidification et la température sont maintenus constants ($P_{H_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{O_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{H_2O}^{PB} = 0,307 \text{ bar}$, $\lambda = 100 \%$ et $T = 353 \text{ K}$).

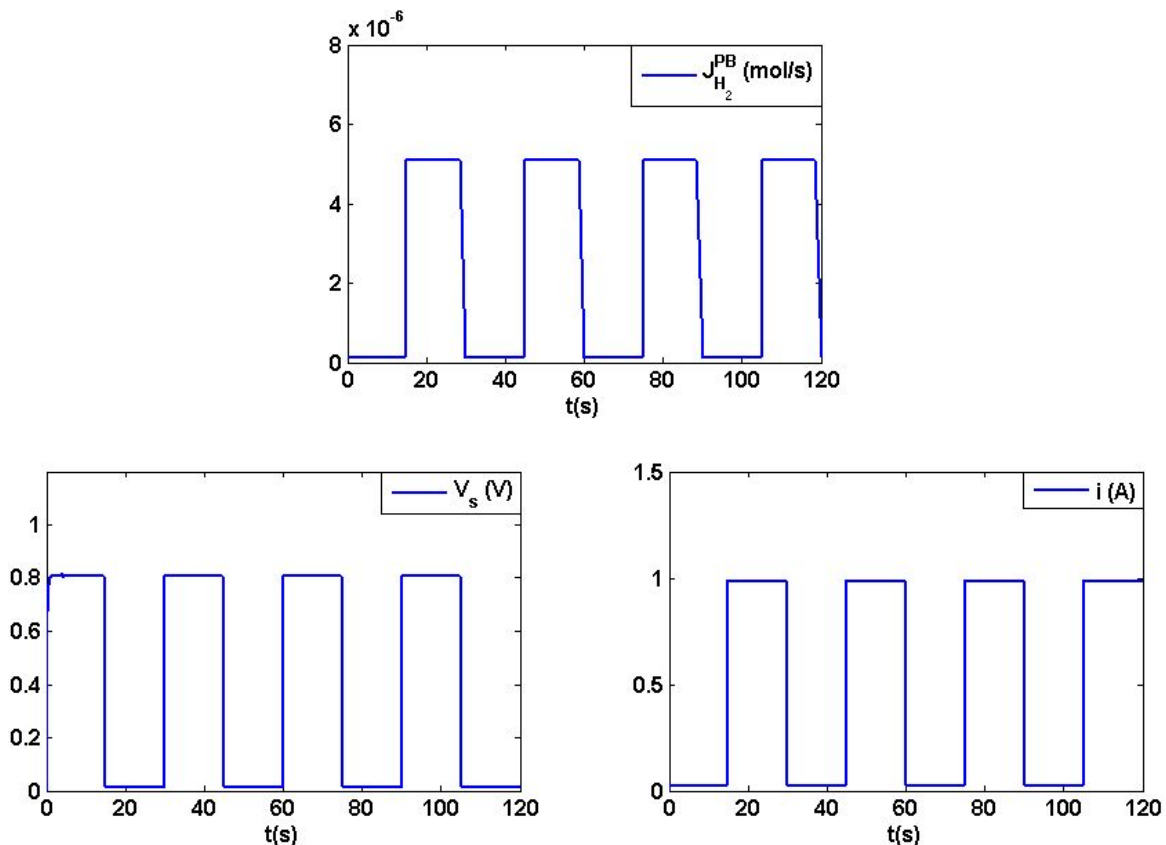


FIG. 3.2 – Réponses à une variation en créneaux du débit d'hydrogène.

Les résultats montrent que la variation de la tension de sortie est inversement proportionnelle à celle du débit. Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation du débit implique un nombre plus grand d'électrons libérés. Cette augmentation du courant produit à son tour plus de pertes et diminue ainsi la tension de sortie.

Le courant de sortie i se comporte similairement au débit d'hydrogène. En effet, compte tenu que $i = i_t - i_c$ et que le courant i_c est faible devant i_t (voir chapitre 2), i est principalement affecté par $J_{H_2}^{PB}$ puisque $i_t = 2F J_{H_2}^{PB}$.

La puissance utile délivrée par la pile $P_u = V_s \times i$ suit une évolution similaire au courant. Ceci est en accord avec le fonctionnement de la pile puisqu'une augmentation de la quantité du combustible implique plus de puissance fournie au système de traction.

3.3.2 Effets des pressions d'entrée des gaz

Dans le deuxième chapitre, le modèle des applications stationnaires a montré qu'une variation des pressions d'entrée engendre une variation des débits J^{PB} et affecte la tension et le courant de sortie. Dans cette partie, cependant, nous simulons les effets des pressions d'entrée pour un débit d'hydrogène constant.

La figure 3.3 présente les réponses des sorties à une variation sous forme d'une rampe de la pression d'hydrogène entre 1 bar et 3 bar avec $J_{H_2}^{PB} = \frac{J_{H_2}^{PB,max}}{2} = 2,5 \mu mol/s$, $\lambda = 100 \%$ et $T = 353 K$. Les résultats montrent que la tension de sortie subit une légère augmentation quand la pression d'hydrogène augmente. Ceci est dû à la relation logarithmique qui lie la pression au potentiel électrochimique E (V_s étant fonction de E en vertu de l'équation (3.24)). Le courant de sortie i reste inchangé du fait que le débit d'hydrogène est constant.

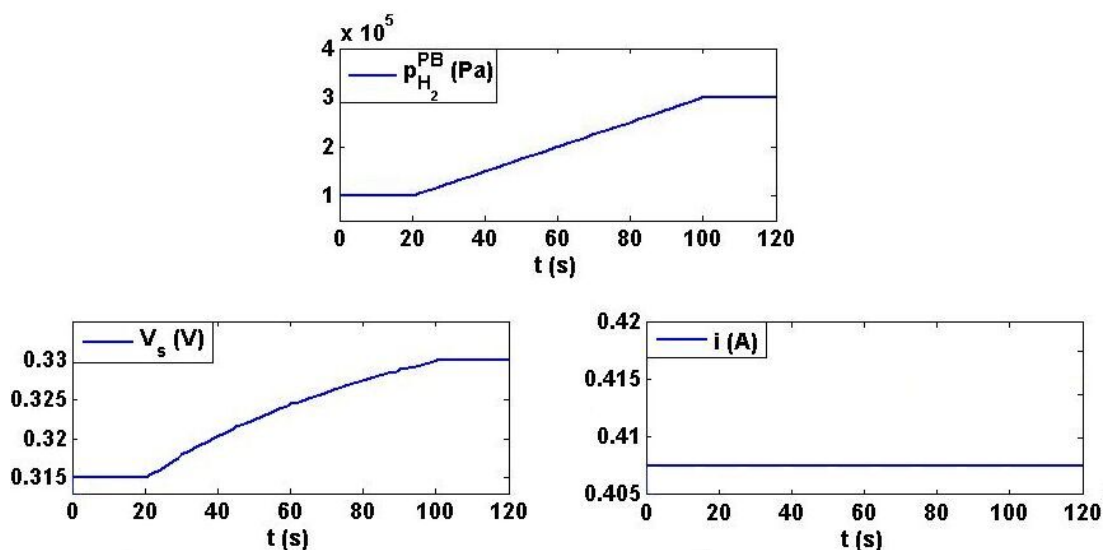


FIG. 3.3 – Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.

En ce qui concerne l'effet de la pression d'oxygène, nous remarquons qu'il est identique à celui de l'hydrogène (voir figure 3.4). Cependant, la plage de variation de la tension de sortie est réduite à moitié. Ceci est en bon accord avec le comportement de la pile car la quantité d'oxygène consommée est deux fois moins élevée que celle de l'hydrogène.

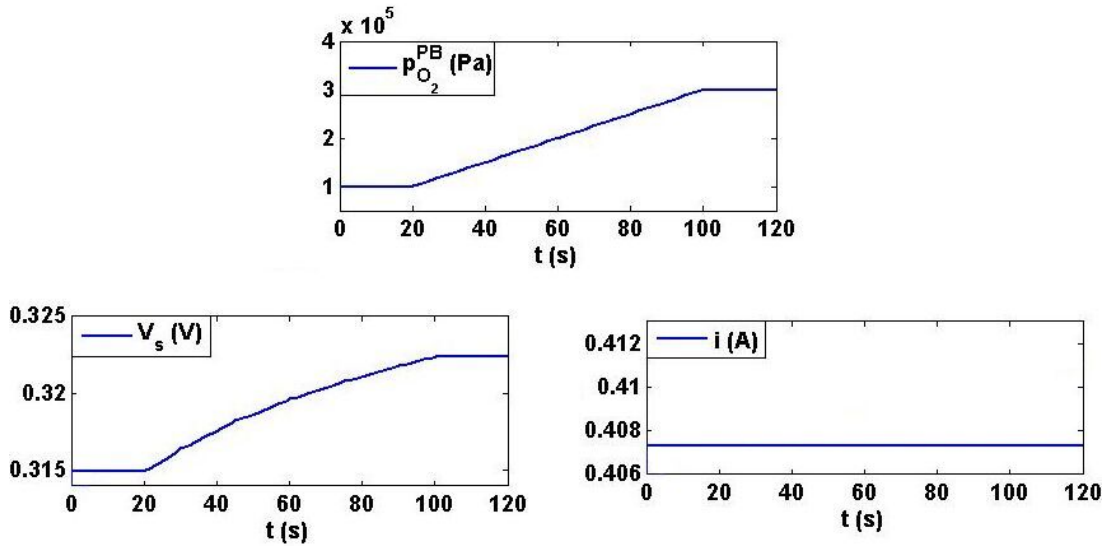


FIG. 3.4 – Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{O_2}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.

Finalement, la figure 3.5 montre que la pression de l'eau a un effet inverse comparativement à celui de l'hydrogène et de l'oxygène. Ce résultat était naturellement prévisible car une augmentation de la pression d'eau engendre une diminution de E et par conséquent une diminution de la tension de sortie en vertu de l'équation de Nernst.

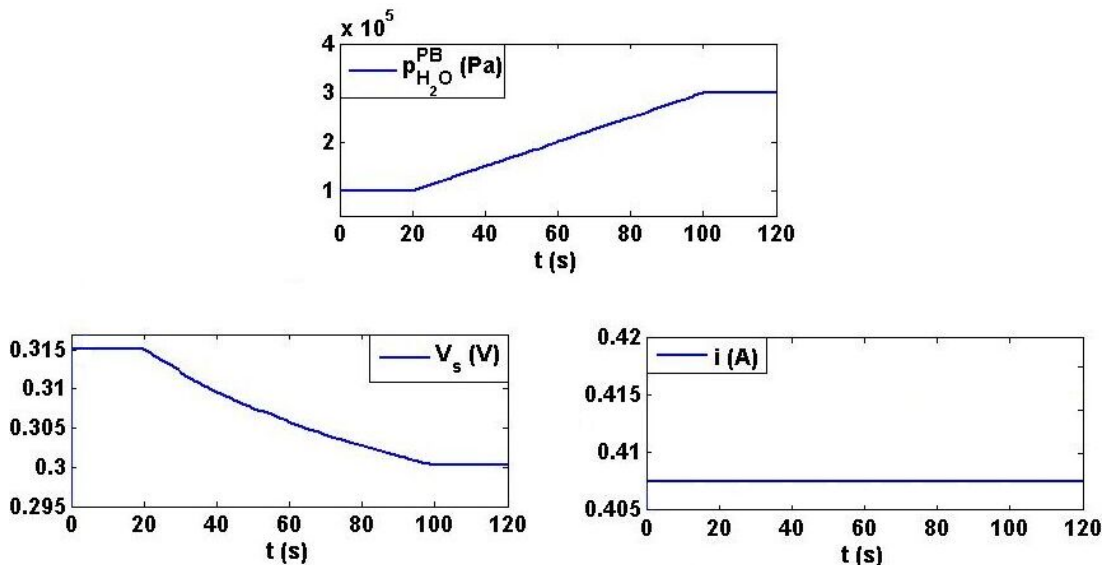


FIG. 3.5 – Réponses à une variation sous forme de rampe de $P_{H_2O}^{PB}$ entre 1 bar et 3 bar.

3.3.3 Effet du taux d'humidification de la membrane

Comme il a été mentionné précédemment, la membrane est l'élément le plus important du cœur de la pile car elle joue un rôle essentiel dans la détermination des pertes ohmiques. Sa résistance électrique, qui dépend de sa conductivité, affecte directement le processus de diffusion des protons. La conductivité de la membrane est sensible à son taux d'humidification et à sa température. Les résultats de simulation présentés dans la figure 3.6 expriment les réponses à une variation sinusoïdale du taux d'humidification λ entre 50 % et 100 % pour $J_{H_2}^{PB} = 2,5 \mu\text{mol/s}$, $P_{H_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{O_2}^{PB} = 3 \text{ bar}$, $P_{H_2O}^{PB} = 0,307 \text{ bar}$ et $T = 353 \text{ K}$.

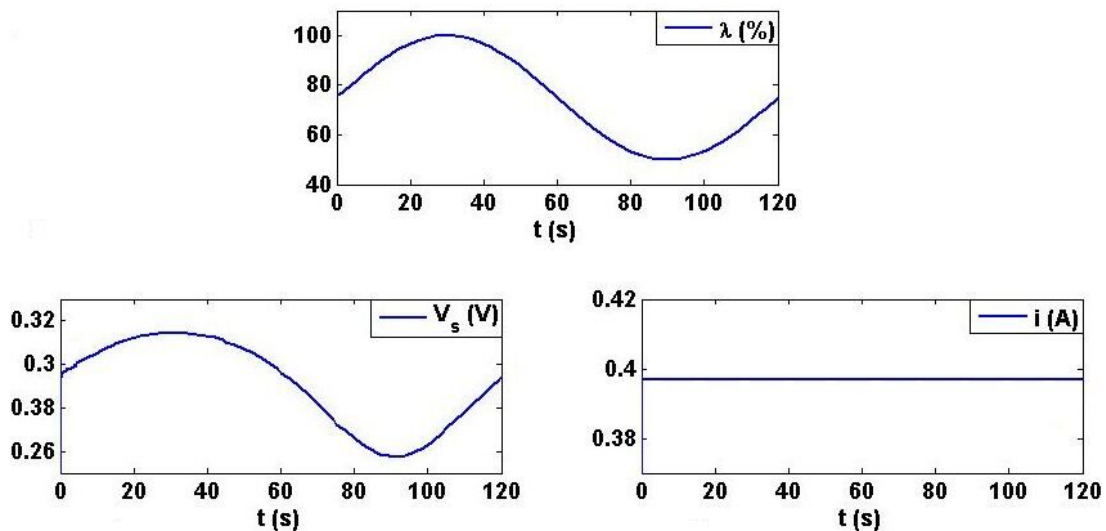


FIG. 3.6 – Réponses à une variation sinusoïdale de λ entre 50 % et 100 %.

Les résultats montrent que la tension de sortie suit la même évolution de λ . Ceci est en bon accord avec le comportement de la pile puisque l'augmentation du taux d'humidification de la membrane implique une diminution de sa résistance électrique R_m et de la perte ohmique V_o (voir équation (3.21)). Par conséquent, V_s augmente. Inversement, une diminution de λ augmente R_m provoquant ainsi plus de perte ohmique et par conséquent une diminution de V_s .

En ce qui concerne le courant de sortie, comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, il reste quasiment insensible à la variation de λ car il est principalement affecté par le débit d'hydrogène qui est maintenu constant.

3.3.4 Effet de la température de la cellule

Étant un facteur important qui affecte les réactions chimiques d'oxydo-réduction, la température influe sur le comportement de la membrane et sur les pertes d'activation et de concentration. Ainsi, elle affecte le potentiel électrochimique E , la tension aux bornes d'une électrode V_e et la tension ohmique V_o . D'après les équations (3.18), (3.21) et (3.24), si T augmente E et V_e augmentent, tandis

que V_o diminue. Globalement, l'évolution de la tension de sortie est similaire à celle de la température mais sa croissance est limitée par les pertes d'activation et de concentration. Ce comportement est illustré dans la figure 3.7 qui présente les réponses à une variation sinusoïdale de la température entre $40\text{ }^\circ\text{C}$ et $90\text{ }^\circ\text{C}$ avec $J_{H_2}^{PB} = 2,5\text{ }\mu\text{mol/s}$, $P_{H_2}^{PB} = 3\text{ bar}$, $P_{O_2}^{PB} = 3\text{ bar}$, $P_{H_2O}^{PB} = 0,307\text{ bar}$ et $\lambda = 100\%$. En ce qui concerne le courant de sortie, il demeure inchangé tant que $J_{H_2}^{PB}$ reste constant.

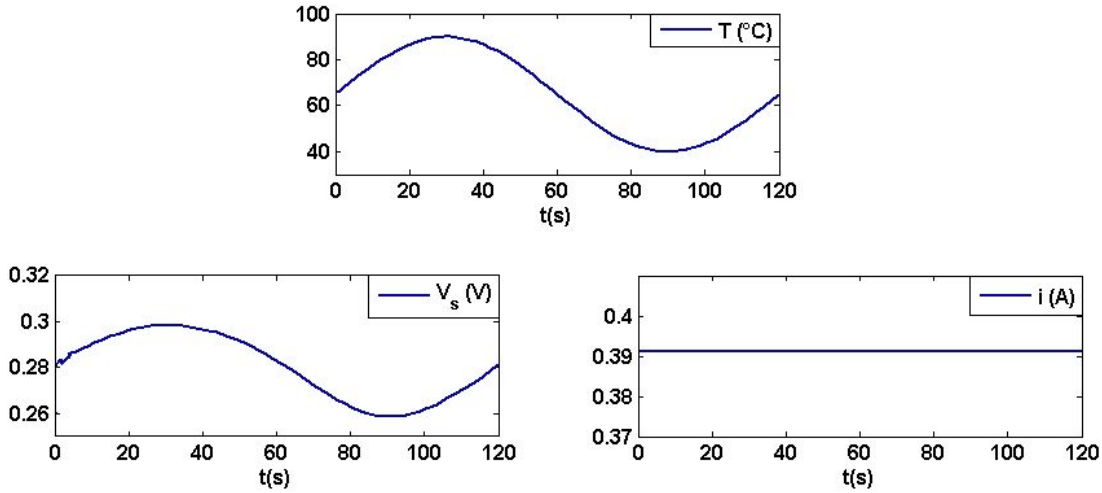


FIG. 3.7 – Réponses à une variation sinusoïdale de T entre $40\text{ }^\circ\text{C}$ et $90\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.5 Conclusion sur les résultats de simulation

Les résultats de simulation montrent une bonne cohérence entre les réponses du modèle et le comportement de la pile. Ils ont aussi montré clairement que le courant électrique est principalement affecté par le débit d'hydrogène consommé, tandis que la tension de sortie est influencée par tous les paramètres de commande.

Ces résultats confirment la différence du comportement de la pile en fonction du contexte de son utilisation. Dans le cadre d'une application stationnaire, le courant i suit l'évolution de la tension V_s pour une charge constante, compte tenu de la relation $V_s = R_{charge} \times i$. Par contre, dans le cas d'une application de transport, le courant suit principalement l'évolution du débit $J_{H_2}^{PB}$. Les effets des autres paramètres de commande sur le courant de sortie sont limités du fait de la faible valeur de la capacité géométrique (de l'ordre du μF).

Cette constatation laisse suggérer que le courant i_c consommé par la capacité géométrique peut être considéré comme négligeable. La conséquence qui découle de cette hypothèse est l'égalité des débits internes J^{TC} et externes J^{PB} . En effet, compte tenu que $i_c = i_t - i$ avec $i_t = 2FJ_{H_2}^{PB}$ et $i = 2FJ_{H_2}^{TC}$, il s'ensuit que $i_c = 2F(J_{H_2}^{PB} - J_{H_2}^{TC})$. Ainsi, $i_c \simeq 0$ implique $J_{H_2}^{PB} \simeq J_{H_2}^{TC}$.

Afin de déterminer le domaine de validité de cette hypothèse, il est nécessaire de comparer les évolutions des débits internes et externes des gaz. En effet, la figure 3.8 montre les réponses des débits internes ($J_{H_2}^{TC}$, $J_{O_2}^{TC}$, $J_{H_2O}^{TC}$) à un échelon du débit d'entrée d'hydrogène $J_{H_2}^{PB}$.

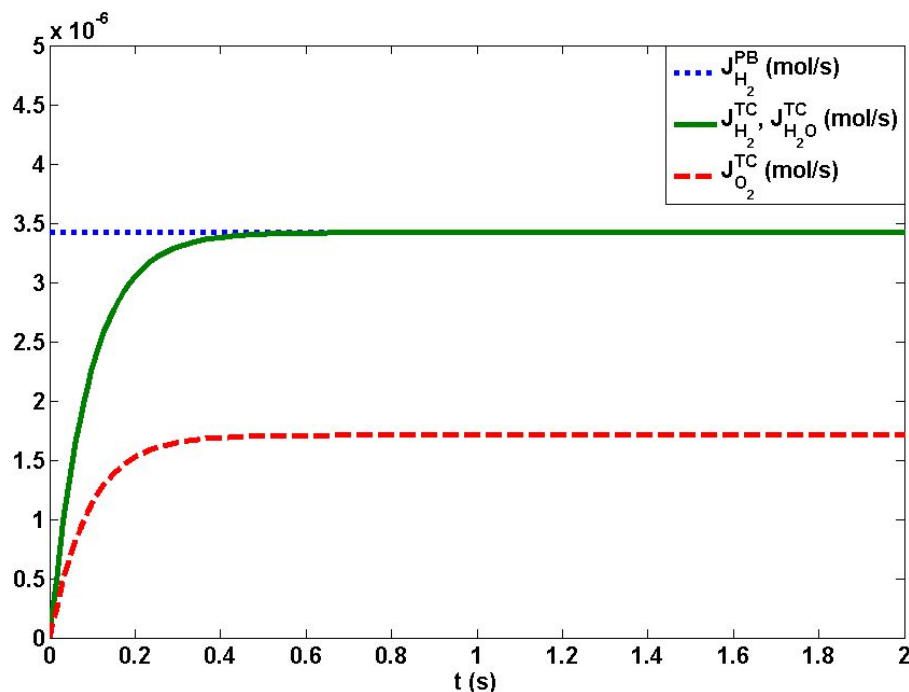


FIG. 3.8 – Convergence des débits internes et externes

Nous pouvons immédiatement observer qu'après $1s$, $J_{H_2}^{TC}$ et $J_{H_2O}^{TC}$ convergent vers $J_{H_2}^{PB}$ tandis que $J_{O_2}^{TC}$ converge vers $\frac{J_{H_2}^{PB}}{2} = J_{O_2}^{PB}$. L'écart observé au démarrage est dû à l'effet de la capacité géométrique C_{geom} . Ceci s'explique par le fait qu'initialement cette capacité est déchargée et le courant i_c est nul. Quand la pile démarre, i_c augmente et la tension V_c aux bornes de C_{geom} commence à se charger. Ce courant est assuré par la différence des deux débits ($i_t = 2F J_{H_2}^{PB}$ et $i = 2F J_{H_2}^{TC}$). Une fois que la tension V_c atteint la tension de sortie V_s , le courant i_c s'annule (disparition de l'effet de la capacité géométrique). A ce stade, nous avons :

$$i_t = i = 2F J_{H_2}^{PB} = 2F J_{H_2}^{TC}. \quad (3.29)$$

Ces observations permettent d'envisager l'hypothèse de l'égalité des débits internes et externes de part et d'autre des couches de diffusion et par conséquent, la non prise en considération de la capacité géométrique $C_{geom} = 0$. Dans ce cas, une simplification du modèle peut être opérée. Ceci fait l'objet de la section suivante.

3.4 Simplification du modèle

Contrairement au modèle précédent qui est de grande dimension et par conséquent difficile à manipuler, notre objectif dans cette section est d'exploiter l'hypothèse de l'égalité des débits internes et externes afin de réduire sa complexité.

On peut se convaincre en donnant aussi à cette hypothèse une justification plus rigoureuse. En effet, rappelons tout d'abord la solution temporelle de la deuxième loi de Fick (voir chapitre 2) :

$$C(x, t) = C^{PB} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (3.30)$$

où la fonction d'erreur de Gauss $\operatorname{erf}(z)$ est donnée par :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\zeta^2} d\zeta.$$

Ainsi, l'application du théorème de Leibniz de dérivation d'une intégrale à paramètres présents dans les bornes nous donne :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = -\frac{C^{PB}}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (3.31)$$

Compte tenu que :

$$\begin{aligned} J^{PB}(t) &= -AD \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \\ J^{TC}(t) &= -AD \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

il vient à partir de (3.31) :

$$\begin{aligned} J^{PB}(t) &= \frac{ADC^{PB}}{\sqrt{\pi Dt}}, \\ J^{TC}(t) &= \frac{ADC^{PB}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{L^2}{4Dt} \right). \end{aligned} \quad (3.33)$$

D'où l'on peut inférer :

$$\frac{J^{TC}(t)}{J^{PB}(t)} = \exp \left(-\frac{L^2}{4Dt} \right). \quad (3.34)$$

La fonction $\exp \left(-\frac{L^2}{4Dt} \right)$ est croissante et varie de 0 à 1. Par conséquent, si dès les premiers instants nous avons $\exp \left(-\frac{L^2}{4Dt} \right) \simeq 1$, nous pouvons affirmer que $J^{PB}(t) \simeq J^{TC}(t)$ sur tout l'intervalle d'évolution. En effet, remarquons que pour $t = 1s$ nous avons :

$$\frac{J^{TC}(1)}{J^{PB}(1)} = \exp \left(-\frac{L^2}{4D} \right).$$

Or, l'épaisseur de la couche de diffusion L des piles PEM est de l'ordre de $350 \times 10^{-6}m$ et les coefficients de diffusion des gaz et de l'eau sont $D_{H_2} = 0,149 \times 10^{-4}m^2s^{-1}$ et $D_{O_2} = D_{H_2O} = 0.0295 \times 10^{-4}m^2s^{-1}$. Il vient alors :

$$\exp\left(-\frac{L^2}{4D_{O_2}}\right) = 0.9897; \quad \exp\left(-\frac{L^2}{4D_{H_2}}\right) = 0.997.$$

On voit ainsi clairement que dès la première seconde nous avons $\exp\left(-\frac{L^2}{4D}\right) \simeq 1$ avec une erreur de l'ordre de 10^{-2} . Compte tenu que la fonction est croissante, l'approximation des débits $J^{PB}(t) \simeq J^{TC}(t)$ est satisfaite sur tout l'intervalle d'évolution.

En conséquence, l'approximation $J^{PB}(t) \simeq J^{TC}(t)$ permet de ne plus considérer les débits internes des gaz $J^{TC}(t)$ comme variables d'état. Dans ces conditions, nous avons $C_{geom} = 0$, $x_4 = x_6 = u_1$ et $x_5 = \frac{u_1}{2}$. Le modèle d'état de la cellule précédent devient alors :

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_1}{u_6} - \alpha_2 x_1 - \alpha_1 u_1 u_6 + \alpha_2 u_2; \\ \dot{x}_2 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_2}{u_6} - \beta_2 x_2 - \beta_1 \frac{u_1}{2} u_6 + \beta_2 u_3; \\ \dot{x}_3 &= \frac{(Ku_6 - x_8)x_3}{u_6} - \gamma_2 x_3 - \gamma_1 u_1 u_6 + \gamma_2 u_4; \\ \dot{x}_8 &= K^2 u_6 - K x_8 \\ \dot{x}_9 &= -\frac{a_1 u_1 x_9}{u_6 \ln(a_2 u_1 - a_3 u_1^2)} - a_4 u_1; \\ y_1 &= E^0 + \frac{R_g u_6}{2F} \ln \left[\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right] + 2x_9 - 2F u_1 \left(R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a u_5 - b) \exp \left[c \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \right); \\ y_2 &= 2F u_1 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Remarquons que nous avons gardé les mêmes notations du modèle précédent afin d'illustrer les simplifications opérées.

En conclusion, l'hypothèse de l'égalité des débits internes et externes a permis de simplifier considérablement le modèle d'état. L'avantage du modèle réduit est de pouvoir prévoir les évolutions des pressions internes des gaz directement à partir des entrées de la pile, alors que le modèle complet nécessite la connaissance des débits internes des gaz. En outre, la disparition de l'effet de la capacité géométrique a permis d'exprimer la tension ohmique V_o directement en fonction de $J_{H_2}^{PB}$, λ et T , d'où une importante économie du temps de calcul.

L'interprétation de l'hypothèse de l'égalité des débits internes et externes permet de bien comprendre les limites du modèle simplifié et son champ d'application. En effet, il faut garder à l'esprit que l'approximation faite consiste à considérer la pile après la phase de démarrage ¹, alors que dans

¹La phase de démarrage est utilisée ici pour exprimer les états successifs par lesquels passe la pile quand elle est capable de fournir assez d'électricité et de chaleur pour son propre fonctionnement.

le modèle complet cette phase est prise en compte.

L'utilisation du modèle réduit nécessite donc de prendre quelques précautions dans le sens où son domaine de validité est limité à la phase de production de la pile. Néanmoins, pour faciliter la commande du système dans ce régime, le modèle simplifié peut être d'une grande utilité.

3.5 Validation des modèles sur la pile PEM 50 W

D'une manière similaire au chapitre précédent, nous procédons dans cette partie à l'application des deux modèles sur la même pile PEM 50 W afin de déterminer leurs degrés de validité avec le comportement réel du cœur de la pile. Ceci passe tout d'abord par l'écriture des modèles en fonction des paramètres de la pile. Ensuite, les résultats de simulation sont comparés aux mesures expérimentales.

3.5.1 Écriture des modèles

Les paramètres de la pile 50 W ont été calculés dans le deuxième chapitre. Leur intégration dans le modèle complet donne :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= \frac{(10u_6 - x_8)x_1}{u_6} - 51,54x_1 - 3,32 \cdot 10^6 x_4 u_6 + 51,54u_2; \\
\dot{x}_2 &= \frac{(10u_6 - x_8)x_2}{u_6} - 27,02x_2 - 3,32 \cdot 10^6 x_5 u_6 + 27,02u_3; \\
\dot{x}_3 &= \frac{(10u_6 - x_8)x_3}{u_6} - 28,82x_3 - 3,32 \cdot 10^6 x_6 u_6 + 28,82u_4; \\
\dot{x}_4 &= -\frac{7,98 \cdot 10^{-4}x_1}{u_6} - 25,77x_4 - x_7 - 15,77u_1 + \frac{7,98 \cdot 10^{-4}u_2}{u_6}; \\
\dot{x}_5 &= -\frac{2,19 \cdot 10^{-4}x_2}{u_6} - 13,51x_5 - x_7 + 3,25u_1 + \frac{2,19 \cdot 10^{-4}u_3}{u_6}; \\
\dot{x}_6 &= -\frac{2,49 \cdot 10^{-4}x_3}{u_6} - 14,41x_6 - x_7 - 4,41u_1 + \frac{2,49 \cdot 10^{-4}u_4}{u_6}; \\
\dot{x}_7 &= 100u_1 - 10x_7; \\
\dot{x}_8 &= 100u_6 - 10x_8 \\
\dot{x}_9 &= -\frac{1,2 \cdot 10^{10}u_1x_9}{u_6 \ln(1,92 \cdot 10^5 u_1 - 1,24 \cdot 10^9 u_1^2)} - 1,03 \cdot 10^6 u_1; \\
\dot{x}_{10} &= 100u_5 - 10x_{10}; \\
y_1 &= 1,17 + 4,3 \cdot 10^{-5}u_6 \ln \left[\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right] + 2x_9 - 4377,6u_1 \\
&\quad - \frac{3840u_1}{(5139 \cdot 10^{-6}u_5 - 326 \cdot 10^{-5}) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y_2 = & 1,92 \cdot 10^5 u_1 - \frac{4,34 \cdot 10^{-2} u_1 (10u_5 - x_{10})}{(5139 \cdot 10^{-6} u_5 - 326 \cdot 10^{-5})^2 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \\
& - \frac{2,44 \cdot 10^8 u_1 (10u_6 - x_8)}{u_6^2 (5139 \cdot 10^{-6} u_5 - 326 \cdot 10^{-5}) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \\
& - 422,4 (10u_1 - x_7) \left[22,8 \cdot 10^{-3} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{(5139 \cdot 10^{-6} u_5 - 326 \cdot 10^{-5}) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]} \right] \\
& - 2,2 \cdot 10^{-3} \left(4,3 \cdot 10^{-5} \left[\ln \left(\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right) (10u_6 - x_8) + \left(\frac{\dot{x}_1}{x_1} + \frac{\dot{x}_2}{2x_2} - \frac{\dot{x}_3}{x_3} \right) u_6 \right] + 2\dot{x}_8 \right).
\end{aligned}$$

D'une manière similaire le modèle simplifié s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= \frac{(10u_6 - x_8)x_1}{u_6} - 51,54x_1 - 3,32 \cdot 10^6 u_1 u_6 + 51,54u_2; \\
\dot{x}_2 &= \frac{(10u_6 - x_8)x_2}{u_6} - 27,02x_2 - 1,66 \cdot 10^6 u_1 u_6 + 27,02u_3; \\
\dot{x}_3 &= \frac{(10u_6 - x_8)x_3}{u_6} - 28,82x_3 - 3,32 \cdot 10^6 u_1 u_6 + 28,82u_4; \\
\dot{x}_8 &= 100u_6 - 10x_8 \\
\dot{x}_9 &= \frac{-1,2 \cdot 10^{10} u_1 x_9}{[u_6 \ln(1,92 \cdot 10^5 u_1) + \ln(1 - 6432,3u_1)]} - 10^6 u_1; \\
y_1 &= 1,17 + 4,3 \cdot 10^{-5} u_6 \ln \left[\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right] + 2x_9 - 4377,6u_1 \\
& - \frac{3840u_1}{(5139 \cdot 10^{-6} u_5 - 326 \cdot 10^{-5}) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{u_6} \right) \right]}; \\
y_2 &= 1,92 \cdot 10^5 u_1.
\end{aligned}$$

3.5.2 Comparaison des résultats

Il convient ici de rappeler que le banc d'essai de la pile expérimentée (PEM 50 W) est basé sur le concept des applications stationnaires. En effet, il permet de solliciter la PAC en agissant uniquement sur la charge électrique placée à ses bornes. C'est cette charge qui détermine le courant de sortie. Le débit d'hydrogène consommé $J_{H_2}^{PB}$ est dans ce cas une sortie mesurée qui dépend du courant.

Cependant, dans le cas des applications de transport, la pile est sollicitée par $J_{H_2}^{PB}$ qui à son tour affecte le courant de sortie. Ainsi, pour pouvoir valider les modèles de transport par rapport aux mesures expérimentales, nous faisons varier $J_{H_2}^{PB}$ de manière à appliquer le même créneau de courant assuré expérimentalement par la charge (entre 2 A et 8 A). En plus, afin de prendre en considération les pertes thermiques, nous avons intégré dans les expressions des tensions de sortie des deux modèles la tension V_t établie dans le chapitre 2.

La figure 3.9 compare les réponses des tensions de sortie des deux modèles par rapport aux mesures expérimentales.

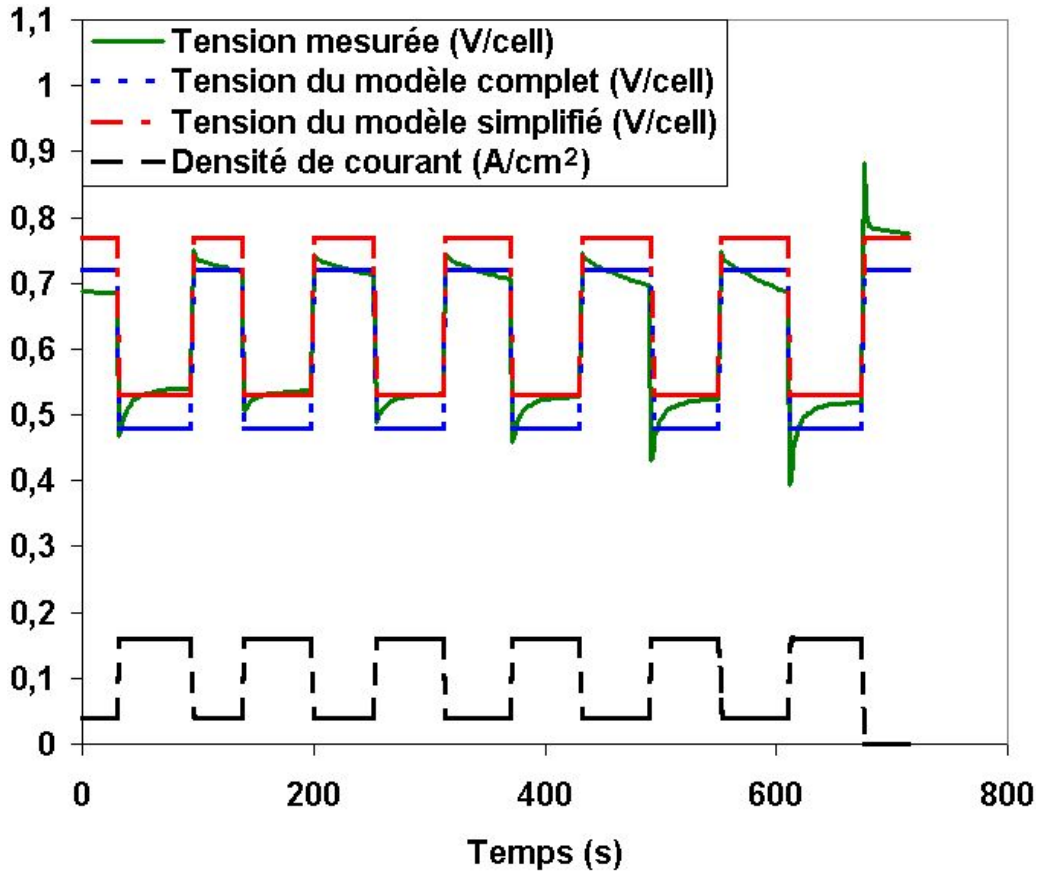


FIG. 3.9 – Comparaison de la tension expérimentale avec les tensions simulées des deux modèles.

Les résultats montrent que la réponse du modèle complet est nettement plus proche du comportement réel de la PAC comparativement au modèle réduit. L'écart de ce dernier semble indiquer une limitation du modèle. Cependant, cette limitation est peu préoccupante puisqu'elle s'explique par le fait que les expressions des courants dans les deux modèles sont différentes. En effet, il est clair d'après les équations (3.28) et (3.35) que $y_2^{\text{réduit}} > y_2^{\text{complet}}$. Par conséquent, afin d'assurer un même courant en sortie $y_2^{\text{réduit}} = y_2^{\text{complet}}$, nous avons besoin d'injecter moins de débit dans le modèle simplifié. Ceci est illustré dans la figure 3.10 où nous comparons les débits des deux modèles u_1^{complet} et $u_1^{\text{réduit}}$ avec le débit consommé réellement $u_1^{\text{réel}}$ par la pile.

Nous constatons clairement que u_1^{complet} est très proche de $u_1^{\text{réel}}$ tandis que $u_1^{\text{réduit}}$ est inférieur à celui-ci. Il s'ensuit que $V_s^{\text{réduit}} > V_s^{\text{complet}}$. En effet, si u_1 diminue, les pertes d'activation et de concentration représentées par x_9 ainsi que les pertes ohmiques données par V_o diminuent à leur tour. Ceci aura comme conséquence une augmentation de la tension de sortie (voir les expressions de y_1 dans les deux modèles).

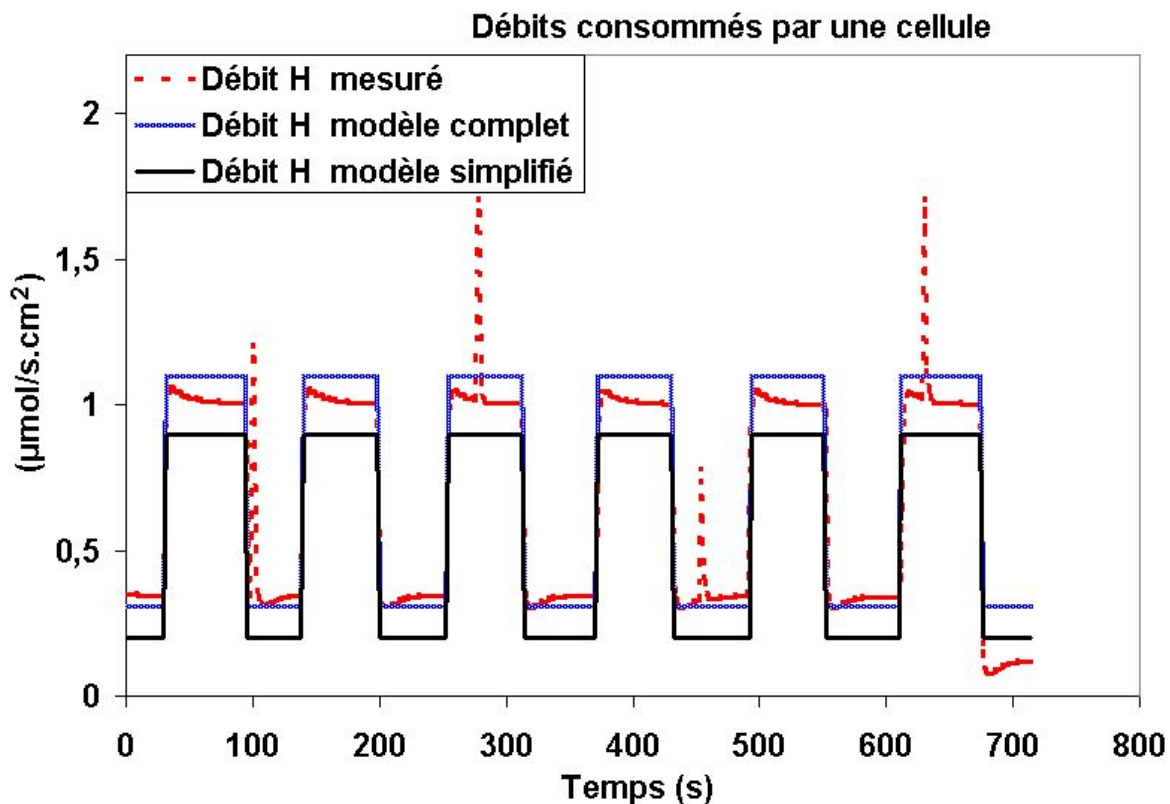


FIG. 3.10 – Comparaison du débit expérimental avec les débits simulés des deux modèles.

En guise de conclusion, nous pouvons dire que le comportement du modèle complet présente des résultats proches du comportement réel avec un faible écart dû aux hypothèses simplificatrices considérées et au mode de fonctionnement fermé de la pile expérimentée. En ce qui concerne le modèle réduit, il évolue similairement au comportement réel mais présente un écart significatif par rapport aux mesures expérimentales. Ce résultat était naturellement prévisible puisque la phase de démarrage a été négligée.

Ainsi, le choix de l'utilisation de l'un ou l'autre des deux modèles doit être effectué en fonction des degrés de complexité et de précision désirés. Cependant, la rapidité et l'efficacité de calcul que peuvent apporter les ordinateurs actuels sont des arguments suffisants pour justifier l'intérêt du modèle complet.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, une modélisation d'une cellule de pile à combustible est présentée. Le modèle est élaboré dans une formulation qui prend en compte les conditions d'utilisation des applications de transport.

De part les tous premiers résultats de simulation, le modèle est jugé suffisamment approprié pour

être par la suite appliqué à une pile PEM 50 W. Nous avons constaté un accord satisfaisant entre notre modélisation et les mesures expérimentales.

A partir des conclusions tirées de ces simulations, nous avons proposé une simplification du modèle afin de réduire sa complexité. Comparativement au modèle complet, l'utilisation du modèle réduit nécessite de prendre quelques précautions dans le sens où son domaine de validité est limité à la phase de production de la pile. Néanmoins, pour faciliter la synthèse d'une commande du système dans ce régime, le modèle simplifié peut être d'une grande utilité.

Soulignons enfin que l'intervention explicite du taux d'humidification u_5 dans les tensions de sortie des modèles offre l'opportunité d'une régulation d'humidité de la membrane afin d'améliorer le rendement du système. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 4

Application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique

Sommaire

3.1	Introduction	78
3.2	Formulation du modèle	79
3.2.1	Étude de l'approche diffusionnelle	80
3.2.1.1	Détermination de la concentration	80
3.2.1.2	Détermination du débit interne	81
3.2.1.3	Modèle d'état de l'approche diffusionnelle	82
3.2.2	Étude de l'approche électrique	84
3.2.2.1	Détermination des variables électriques	84
3.2.2.2	Modèle d'état de l'approche électrique	86
3.2.3	Modèle d'état global	87
3.3	Évaluation du modèle	88
3.3.1	Effet du débit d'hydrogène	88
3.3.2	Effets des pressions d'entrée des gaz	89
3.3.3	Effet du taux d'humidification de la membrane	91
3.3.4	Effet de la température de la cellule	91
3.3.5	Conclusion sur les résultats de simulation	92
3.4	Simplification du modèle	93
3.5	Validation des modèles sur la pile PEM 50 W	96
3.5.1	Écriture des modèles	96

3.5.2 Comparaison des résultats	97
3.6 Conclusion	99

4.1 Introduction

Les performances électriques de la pile sont majoritairement conditionnées par la résistance protonique de la membrane. Celle-ci dépend de différents facteurs tels que la température, la concentration en groupements ioniques et sa teneur en eau. Ce dernier paramètre est d'une importance capitale. Une membrane Nafion parfaitement hydratée offre une conductivité maximale par rapport à une membrane quasi sèche. Un assèchement total de la membrane peut entraîner sa rupture. Ainsi les gaz sont préalablement humidifiés pour maintenir un état d'hydratation convenable. Parallèlement, l'eau produite à la cathode doit être évacuée pour éviter tout risque d'engorgement des électrodes, réduisant alors l'accès des gaz réactifs aux sites catalytiques et se traduisant par une forte chute des performances électriques. Dans ce sens, la gestion de l'eau au sein de la cellule est donc incontournable.

L'objectif de ce chapitre est donc de mettre en place une stratégie de régulation de l'humidité permettant d'améliorer les performances de la cellule. La régulation proposée intervient au niveau de l'ajustement de la quantité de vapeur d'eau injectée dans les gaz en entrée du système. Elle est faite dans une formulation qui prend en compte les contraintes relatives aux conditions de fonctionnement aux limites, afin d'éviter les risques d'assèchement et de noyage de la membrane.

Dans un premier temps, les problèmes relatifs à l'humidification de la membrane sont décrits. Ensuite, le cadre et les hypothèses du travail sont présentés de façon à montrer les différentes modifications du modèle des applications de transport permettant son exploitation directe pour la commande en question. Ceci nous conduira à la description de la membrane et des caractéristiques de son comportement vis à vis du transport de l'eau. A la suite de cette description, une reformulation du modèle par rapport aux objectifs de la commande est présentée. Cette formulation est suivie d'une étude de l'effet des fractions molaires de la vapeur d'eau injectée dans les deux gaz en entrée. Enfin, à partir des conclusions tirées de cette étude, une régulation de l'humidité de la membrane améliorant le rendement de la cellule est proposée.

4.2 Problématiques de la gestion d'eau dans la membrane

Le transport de l'eau au sein de la PAC est l'un des phénomènes les plus importants qui a un impact direct sur le comportement de la membrane (élément cœur de la cellule). Le degré d'humidification de cette dernière est d'une importance majeure en vertu de son influence sur le rendement et sur les performances de la cellule.

Deux phénomènes antagonistes participent à l'hydratation de la membrane :

- L'électro-osmose : un phénomène qui se définit par un entraînement de molécules d'eau qui se trouvent autour des sites des catalyseurs. Cet entraînement s'effectue dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. En effet, le champ électrique appliqué entre l'anode et la cathode, engendre une force de Coulomb provoquant un mouvement des charges libres. Vu l'existence d'une liaison visqueuse entre l'eau et les charges libres, ces dernières entraînent les molécules d'eau de l'anode vers la cathode. Le phénomène d'électro-osmose a tendance en particulier, à dessécher la membrane côté anode. Son effet augmente avec la densité de courant : l'augmentation du courant est causé par l'augmentation de la diffusion des protons d'hydrogène H^+ .
- Le transport d'eau dû au gradient de concentration entre la cathode et l'anode. En effet, la production de l'eau fait que sa concentration côté cathode est plus grande que celle côté anode. Ceci provoque la diffusion des molécules d'eau de la cathode vers l'anode. Cette diffusion augmente en fonction de la densité de courant. Cependant, ce phénomène se limite lorsqu'on atteint de grandes densités de courant. Ceci s'explique par le fait que la réaction de réduction de l'oxygène est plus lente que celle d'oxydation de l'hydrogène. Ainsi, la production de l'eau est limitée par la vitesse de la réaction de réduction.

Ainsi, la teneur en eau de la membrane est déterminée par ces deux phénomènes. La dominance de l'un sur l'autre dépend du niveau de courant fourni par la pile. En effet, à partir d'un certain niveau de courant, l'électro-osmose est mal compensée par la diffusion de l'eau. Cette dernière est limitée une fois que le courant limite de la pile est atteint [14]. Ce fait conduit à l'assèchement de la membrane du côté anode provoquant ainsi une augmentation des pertes ohmiques et une chute du rendement électrique. Pour cette raison, il est absolument nécessaire que la membrane soit constamment humide. Cependant, une sur-humidification conduit à son noyage provoquant ainsi un court circuit électrochimique. Ceci engendre aussi une chute du rendement (les gouttes d'eau empêchent la diffusion des protons). Par conséquent, la gestion de l'eau dans la membrane est primordiale pour maintenir la membrane convenablement hydratée. Elle constitue ainsi un point clé pour minimiser la perte d'énergie. Le principe consiste en une humidification correcte des gaz entrants (hydrogène et oxygène) et en une évacuation de l'eau produite.

Ce principe rencontre des difficultés au niveau de la commande qui doit non seulement optimiser l'humidification en respectant les contraintes (risques d'assèchement et de noyage), mais aussi tenir compte de la forte influence de la demande de puissance. En effet, la variation de cette dernière impose l'évolution du courant et affecte par conséquent la production d'eau côté cathode. En outre, le contrôle de l'humidité est confronté à une limitation technologique. Cette limitation se manifeste par l'impossibilité de mesurer le taux d'humidification de la membrane par l'implantation de micros capteurs au niveau de l'électrolyte, à cause de son épaisseur très faible (125 μm).

4.3 Cadre et hypothèses du travail

4.3.1 Contexte de modélisation

Dans les chapitres précédents, la formulation des modèles avait comme objectif de comprendre les interactions entre la dynamique des phénomènes et leurs rôles, ceci dans le but de mieux contrôler le système. Contrairement au modèle stationnaire, celui de transport fait intervenir explicitement le taux d'humidification λ de la membrane dans les réponses en tension y_1 et en courant y_2 . Ceci lui confère l'avantage de pouvoir l'exploiter pour la régulation de l'humidité.

Dans son état actuel, le modèle de transport ne tient pas compte de la limitation technologique que rencontre la mesure du taux d'humidification λ de la membrane. Ce problème peut être traité en intégrant dans le modèle des variables d'entrée qui permettent de contrôler λ . En effet, L'humidité relative, due à la production de l'eau côté cathode, dépend de la température de fonctionnement de la pile et du coefficient stœchiométrique de l'approvisionnement en air. Ce coefficient représente le rapport de la quantité fournie sur la quantité consommée. La figure 4.1 montre l'évolution de l'humidité relative de l'air sortant dans une pile PEM en fonction de sa température et du coefficient stœchiométrique de l'air [59].

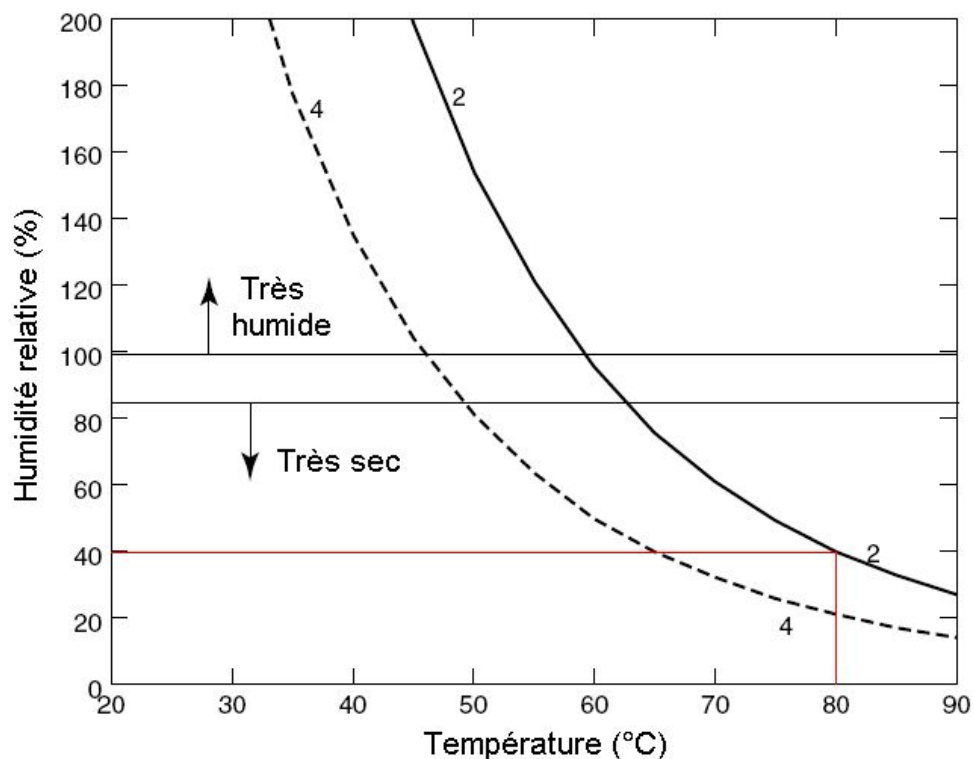


FIG. 4.1 – Évolution de l'humidité relative en fonction de la température pour des coefficients stœchiométriques de 2 et de 4

Compte tenu que la température de fonctionnement dans les applications de transport est de l'ordre

de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et que la valeur typique du coefficient stœchiométrique de l'aire est égale à 2 [59], l'humidité relative de l'air sortant est de 40 % (voir figure 4.1). Or, il est bien connu que la valeur adéquate pour maintenir la membrane convenablement hydratée doit être comprise entre 80 % et 100 % ([9], [13]). Ainsi, la quantité d'eau produite pour $S = 2$ et $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne procure pas une humidification convenable de la membrane.

De plus, la quantité d'eau résultante de la réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène est fonction de la demande de puissance, et par conséquent elle ne peut être contrôlée. Il est donc nécessaire de réaliser une humidification externe à travers les gaz injectés au niveau de l'anode (hydrogène) et de la cathode (oxygène).

La technique consiste à réguler la vapeur d'eau injectée dans les gaz entrants. Aux faibles intensités, il est nécessaire d'humidifier fortement les gaz en entrée, car l'eau produite n'est pas suffisante pour hydrater la membrane correctement. En revanche, aux fortes densités de courant, il est recommandé d'humidifier plus particulièrement les gaz à l'anode pour compenser le flux électro-osmotique (dirigé de l'anode vers la cathode) et la production d'eau à la cathode. Afin de contrer le flux électro-osmotique, important aux fortes intensités, on peut choisir d'humidifier que légèrement les gaz à la cathode, afin de créer un gradient de concentration en eau important entre les deux faces de la membrane. Ce gradient se traduit par l'apparition d'un flux diffusif dirigé de la cathode vers l'anode qui va s'opposer au transport par électro-osmose.

Cette régulation doit être faite dans une formulation qui prend en compte les contraintes relatives aux conditions de fonctionnement aux limites, afin d'éviter les risques d'assèchement et de noyage de la membrane. Il est donc nécessaire de relier le taux d'humidité de la membrane λ aux fractions molaires de la vapeur d'eau injectée dans les gaz en entrée du système.

4.3.2 Hypothèses de travail

Nous reprenons dans cette étude les mêmes hypothèses de modélisation présentées dans le chapitre précédent. Cependant, deux hypothèses supplémentaires sont à considérer :

Hypothèse 1 : Vu la quantité d'eau produite et introduite par les gaz humides, la condensation ne peut pas être évitée dans des conditions réelles. Néanmoins, les électrodes sont traitées à l'aide de Téflon de manière à les rendre hydrophobes, afin que l'eau liquide soit évacuée rapidement en cas de condensation dans les pores du milieu. Afin de pouvoir exploiter notre modèle, nous supposons qu'il n'y a pas d'eau liquide dans les électrodes. De cette manière, il ne reste qu'une phase gazeuse à considérer pour la diffusion.

Hypothèse 2 : On se limite au cas où la température est considérée constante. Cette hypothèse se justifie par le fait que dans les applications de transport, la température de fonctionnement de la pile (de l'ordre de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) est maintenue fixe par un système de régulation (ventilateur, circuit de refroidissement).

Ainsi, en vertu de toutes ces considérations, la variable d'entrée λ est remplacée par les fractions molaires de l'eau injectée dans les gaz en entrée cotés anode $X_{H_2O}^A$ et cathode $X_{H_2O}^C$.

4.4 Description du transport de l'eau dans la cellule

Le transport de l'eau est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane. En effet, les effets résistifs au transport des espèces en pile sont bien plus importants dans l'électrolyte (diffusion d'une phase liquide) que dans les électrodes (diffusion d'une phase gazeuse). Dans ce sens, la caractérisation des phénomènes de transport dans l'électrolyte mérite alors une très grande attention, d'autant que ses performances électriques, et donc celles de la cellule, en sont fortement dépendantes.

4.4.1 Caractérisation de l'hydratation de la membrane

La membrane se comporte comme une solution acide. Il y a des sites sulfuriques fixes chargés négativement (SO_3^-) qui influent sur les molécules d'eau et les dissocient afin de créer des protons H^+ . L'électroneutralité nécessite qu'il y ait à tout instant autant de sites SO_3^- que de protons. On peut exprimer cela par le nombre de molécules n ou par les fractions molaires X :

$$n_{SO_3^-} = n_{H^+} \quad \text{ou} \quad X_{SO_3^-} = X_{H^+}.$$

Le taux d'humidification λ de la membrane est sa teneur en eau. Il est défini comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfuriques (SO_3^-) disponibles dans le polymère.

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}}.$$

Dans les cas réels λ est entre 4 et 14. La variable λ est couramment utilisée dans la littérature car elle permet de traduire l'état d'hydratation de la membrane par rapport à un paramètre maîtrisé, la quantité de sites actifs. De plus, l'électroneutralité impose un nombre égal de charges positives (protons) et négatives (sites actifs). Le rapport du nombre de molécules d'eau par sites actifs traduit alors le nombre de molécules d'eau au voisinage de chaque proton.

4.4.2 Sorption et désorption de l'eau

La sorption décrit le passage de l'eau dans la membrane. La structure poreuse de la membrane permet d'adsorber de l'eau présent dans le milieu extérieur sous forme de gaz ou de liquide. L'humidité nécessaire pour le bon fonctionnement de la membrane est le résultat de ce passage d'eau présent en raison de la production par la réaction chimique ou apportée par les gaz humides. L'effet du transfert d'eau dans la membrane est nommé sorption, l'effet contraire désorption.

La description du comportement de la membrane nécessite la connaissance de sa teneur en eau λ . Pour connaître celle-ci, il est nécessaire d'étudier les interfaces entre la membrane et son environnement afin de savoir combien d'eau entre et sort de la membrane et quelle teneur en eau en résulte.

La teneur en eau de la membrane est fonction de l'humidité des gaz voisins. Cette dernière est exprimée par l'activité a_w de l'eau qui est calculée à partir de la fraction molaire en eau X_{H_2O} , de la pression d'entrée du gaz P_{in} et de sa pression de saturation en vapeur d'eau $P_{T_{in}}^{sat}$ pour une température d'entrée T_{in} [13] :

$$a_w = X_{H_2O} \frac{P_{in}}{P_{T_{in}}^{sat}}, \quad (4.1)$$

avec $P_{T_{in}}^{sat} = 10^{-2,1794+2953 \cdot 10^{-5} T_{in} - 9,1837 \cdot 10^{-5} T_{in}^2 + 1,4454 \cdot 10^{-7} T_{in}^3}$. X_{H_2O} représente le rapport de la quantité de l'eau injectée dans le gaz sur celle du gaz lui-même

Face à la complexité d'une description détaillée des mécanismes de sorption (dépendant fortement du fluide et du solide considérés), il reste la détermination expérimentale des variations de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'activité de la vapeur d'eau à son contact. Dans ce sens, des travaux de recherche ont permis d'élaborer l'évolution (figure 4.2) de la teneur en eau en fonction de l'activité [13].

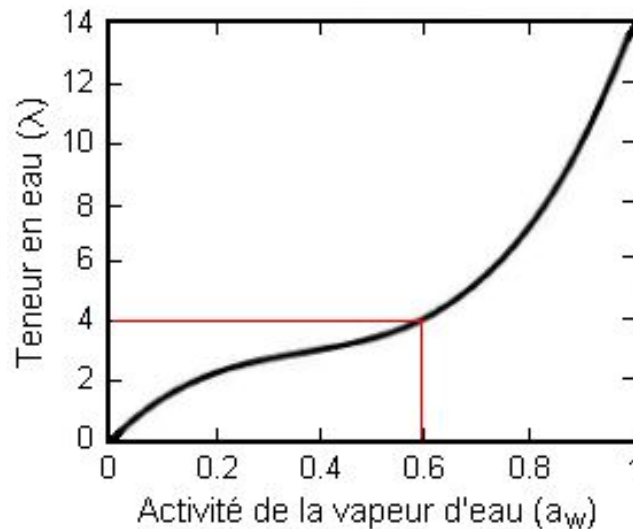


FIG. 4.2 – Évolution de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'activité de la vapeur d'eau

Cette courbe traduit l'équilibre entre l'eau vapeur qui baigne la membrane et l'eau liquide qu'elle contient. Dans les conditions de fonctionnement normales, la teneur en eau doit être comprise entre 2 et 14 afin d'éviter un assèchement ($\lambda < 2$) ou une sur-humidification de la membrane ($\lambda > 14$). Ce qui correspond à une activité d'eau comprise entre 60 % et 100 %.

La relation pour les isothermes de sorption utilisées pour $T = 80^\circ C$ est donnée par [13] :

$$\lambda = a_1 + a_2 a_w - a_3 a_w^2 + a_4 a_w^3. \quad (4.2)$$

avec $a_1 = 0,3$; $a_2 = 10,8$; $a_3 = 16$ et $a_4 = 14$. Cependant, le fait que l'épaisseur de la membrane est très faible nous permet de considérer une teneur en eau moyenne λ_{moy} pour chaque point de la courbe calculée à partir des valeurs aux limites λ^A et λ^C cotés anode et cathode définies par :

$$\begin{aligned}\lambda^A &= a_1 + a_2 a_w^A - a_3 (a_w^A)^2 + a_4 (a_w^A)^3; \\ \lambda^C &= a_1 + a_2 a_w^C - a_3 (a_w^C)^2 + a_4 (a_w^C)^3.\end{aligned}\quad (4.3)$$

Ainsi, $\lambda_{moy} = \frac{\lambda^A + \lambda^C}{2}$ et par conséquent :

$$\lambda_{moy} = a_1 + \frac{a_2}{2} [a_w^A + a_w^C] - \frac{a_3}{2} [(a_w^A)^2 + (a_w^C)^2] + \frac{a_4}{2} [(a_w^A)^3 + (a_w^C)^3]. \quad (4.4)$$

Le taux d'humidité λ permet de définir d'autres paramètres comme la diffusivité de l'eau D_λ dans le Nafion. On a pu relever que la diffusivité dépend fortement de la teneur en eau de la membrane et de sa température de fonctionnement. Pour $\lambda > 4$, l'expression de D_λ est déterminée expérimentalement par la relation suivante [13] :

$$D_\lambda = \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] (2,563 - 0,33\lambda + 264 \cdot 10^{-4} \lambda^2 - 671 \cdot 10^{-6} \lambda^3) 10^{-6}. \quad (4.5)$$

Cependant, les résultats expérimentaux réalisés par [60] montrent que pour une température constante et pour $\lambda > 4$ (c'est notre cas), D_λ est quasi-constante. La figure 4.3 décrit l'évolution de D_λ en fonction de λ pour une température de 30°C [60].

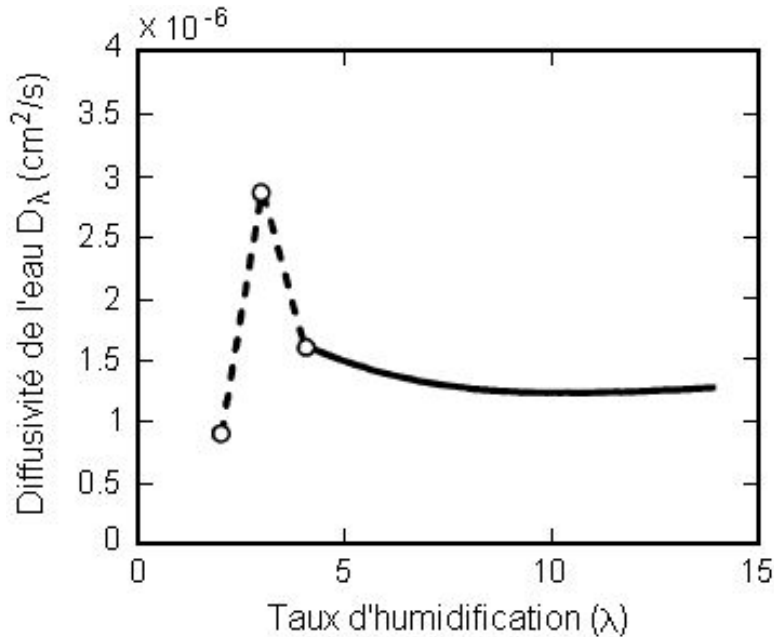


FIG. 4.3 – Évolution de la diffusivité de l'eau dans la membrane en fonction de sa teneur en eau pour une température de 30°C

Ce résultat expérimental nous permet de considérer une valeur moyenne constante D_{moy} calculée en fonction de la teneur en eau minimale λ_{min} et maximale λ_{max} de la membrane. La valeur correspondante à une température de fonctionnement $T = 80^\circ\text{C}$, $\lambda_{min} = 2$ et $\lambda_{max} = 14$ est calculée à

partir de l'équation (4.5) :

$$D_{moy} = \frac{D_{\lambda_{min}} + D_{\lambda_{max}}}{2} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

4.4.3 Transport de l'eau

La figure 4.4 représente le transport des réactifs (H_2 et O_2) et des produits (H^+ et H_2O) à l'intérieur de la cellule. Pour le modèle décrit ici, la diffusion de l'eau dans la membrane s'effectue selon un axe perpendiculaire à sa surface.

Le schéma est décomposé en sept zones représentant chacune un composant : il s'agit des zones des plaques bipolaires (PB), zone de la couche de diffusion de l'anode (A), zones du triple contact (TC), zone de la membrane (M) et zone de la couche de diffusion de la cathode (C).

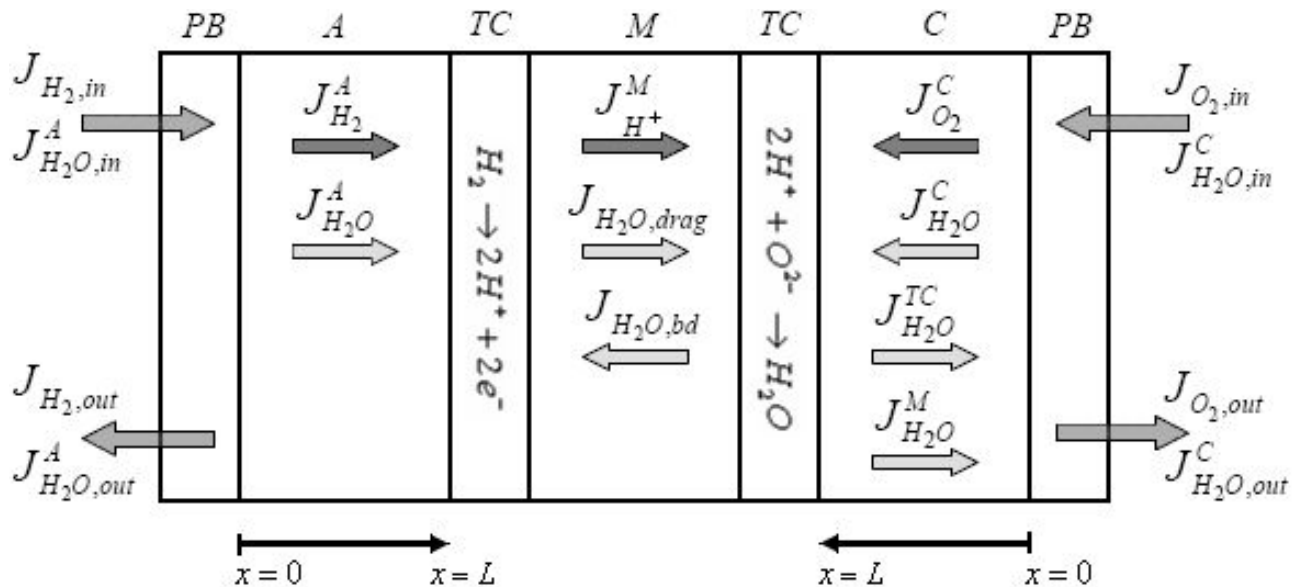


FIG. 4.4 – Diffusion des gaz et de l'eau à l'intérieur de la cellule

Les gaz injectés en entrée des plaques bipolaires ($J_{H_2,in}$ et $J_{O_2,in}$) sont humidifiés tout d'abord par de la vapeur d'eau ($J_{H_2O,in}^A$ et $J_{H_2O,in}^C$). Pendant qu'ils circulent à l'intérieur des canaux de distribution, une partie de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau ($J_{H_2}^A$, $J_{O_2}^C$, $J_{H_2O}^A$, $J_{H_2O}^C$) se diffusent à travers les couches de diffusion de l'anode et de la cathode (zones A et C). L'autre partie ($J_{H_2,out}$, $J_{O_2,out}$, $J_{H_2O,out}^A$, $J_{H_2O,out}^C$) est réinjectée dans un circuit de recirculation.

L'hydrogène traversant la couche diffusionnelle arrive au site réactionnel (zone TC) et réagit avec le catalyseur pour donner des protons H^+ . Ces derniers traversent la membrane vers le site réactionnel de la cathode. Leur flux de diffusion est noté $J_{H^+}^M$. L'oxygène, quant à lui, traverse la couche cathodique pour arriver à la zone du triple contact TC où il réagit avec le catalyseur pour générer des ions O^{2-} . Ces ions se combinent avec les protons H^+ pour produire de l'eau sous forme liquide. Le flux de diffusion de l'eau produite est $J_{H_2O}^{TC}$.

Cette description repose sur une vision homogène de la membrane. Elle est ainsi assimilée à une solution électrolytique où le transport de l'eau est gouverné par deux contributions :

- Un flux diffusif $J_{H_2O,bd}$ du type Fick, engendré par les gradients de concentration en eau dans la membrane. Ce flux peut être indifféremment dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement selon les conditions d'humidification de la membrane.
- Un flux électro-osmotique $J_{H_2O,drag}$ traduisant le cortège de molécules d'eau emporté par chaque proton lors de sa traversée de la membrane. Ce flux, proportionnel au flux de protons $\frac{i}{F}$, est donc toujours dirigé de l'anode vers la cathode.

Le bilan de ces deux flux est noté $J_{H_2O}^M = J_{H_2O,drag} - J_{H_2O,bd}$. Le sens de $J_{H_2O}^M$ dépend de la dominance de l'un ou l'autre des deux flux. Ainsi, le sens représenté dans la figure 4.4 est un sens conventionnel pour lequel $J_{H_2O}^M > 0$. Si $J_{H_2O}^M < 0$ le sens est inversé.

Bilan des réactifs

En vertu de la loi de conservation de masse, nous avons :

$$\begin{aligned} J_{H_2,in} &= S J_{H_2}^A; & J_{H_2O,in}^A &= S J_{H_2O}^A; & J_{H_2O,in}^A &= X_{H_2O}^A J_{H_2,in}; \\ J_{O_2,in} &= S J_{O_2}^C; & J_{H_2O,in}^C &= S J_{H_2O}^C; & J_{H_2O,in}^C &= X_{H_2O}^C J_{O_2,in}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

où S est le coefficient stœchiométrique de l'approvisionnement et $J_{H_2}^A = \frac{J_{H_2}^{PB}}{A}$. Il représente le rapport de la quantité des gaz injectée sur celle qui traverse les couches de diffusion. X_{H_2O} est la fraction molaire de l'eau dans le gaz. A partir de (4.6) on en déduit :

$$J_{H_2O}^A = X_{H_2O}^A J_{H_2}^A; \quad J_{H_2O}^C = X_{H_2O}^C J_{O_2}^C. \quad (4.7)$$

Les flux de diffusion en sortie des plaques bipolaires sont donnés par le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} J_{H_2,out} &= J_{H_2,in} - J_{H_2}^A = (1 - 1/S) J_{H_2,in}; \\ J_{O_2,out} &= J_{O_2,in} - J_{O_2}^C = (1 - 1/S) J_{O_2,in}; \\ J_{H_2O,out}^A &= J_{H_2O,in}^A - J_{H_2O}^A = (1 - 1/S) J_{H_2O,in}^A; \\ J_{H_2O,out}^C &= J_{H_2O,in}^C - J_{H_2O}^C + J_{H_2O}^{TC} + J_{H_2O}^M. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Calcul des activités d'eau cotés anode et cathode

Le bilan de flux relatif au transport des espèces (gaz, protons, eau) à travers la membrane est établi selon la relation suivante :

$$\frac{j}{2F} = \frac{J_{H^+}^M}{2} = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = \frac{J_{H_2O}^A}{\gamma} = \frac{J_{H_2O}^M}{\gamma}, \quad (4.9)$$

où le coefficient γ représente le rapport du flux de diffusion de l'eau $J_{H_2O}^A$ sur le flux de diffusion de l'hydrogène côté anode $J_{H_2}^A$ ($\gamma = J_{H_2O}^A / J_{H_2}^A$). D'après l'équation (4.7), ce coefficient est égal à la fraction molaire de l'eau dans l'hydrogène $X_{H_2O}^A$. Ainsi, si on note a_w^A et a_w^C les activités de l'eau côtés anode et cathode, l'équation (4.1) devient :

$$\begin{aligned} a_w^A &= X_{H_2O}^A \frac{P_{an,in}}{P_{T_{an,in}}^{sat}} = X_{H_2O}^A \frac{P_{H_2}^{PB}}{P_{T_{an,in}}^{sat}}, \\ a_w^C &= X_{H_2O}^C \frac{P_{ca,in}}{P_{T_{ca,in}}^{sat}} = X_{H_2O}^C \frac{P_{O_2}^{PB}}{P_{T_{ca,in}}^{sat}}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

avec

$$\begin{aligned} P_{T_{an,in}}^{sat} &= 10^{-2,1794+2953 \cdot 10^{-5} T_{an,in} - 9,1837 \cdot 10^{-5} T_{an,in}^2 + 1,4454 \cdot 10^{-7} T_{an,in}^3}; \\ P_{T_{ca,in}}^{sat} &= 10^{-2,1794+2953 \cdot 10^{-5} T_{ca,in} - 9,1837 \cdot 10^{-5} T_{ca,in}^2 + 1,4454 \cdot 10^{-7} T_{ca,in}^3}. \end{aligned}$$

Notons que ces activités sont fonction de la vapeur d'eau et des pressions des gaz en entrée. Dans le but de montrer l'influence de la demande de puissance sur l'humidification, il est intéressant de relier ces activités au débit d'hydrogène consommé. Pour ce faire, nous allons déterminer la relation qui lie la pression d'entrée P^{PB} au débit $J_{H_2}^{PB}$. En effet, rappelons tout d'abord l'expression de la concentration (voir chapitre 3 - équation (3.5)) :

$$C(x, s) = \frac{J^{PB} \left(\exp[-\sqrt{\frac{s}{D}}(x-2L)] - \exp[\sqrt{\frac{s}{D}}x] \right)}{AD\sqrt{\frac{s}{D}}[1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})]} + \frac{C^{TC} \left(\exp[\sqrt{\frac{s}{D}}(x+L)] + \exp[-\sqrt{\frac{s}{D}}(x-L)] \right)}{[1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})]}. \quad (4.11)$$

Ainsi, à partir de cette équation, l'expression de la concentration au niveau de la zone PB ($x = 0$) est donnée par :

$$C^{PB}(s) = C(0, s) = \frac{J^{PB}(s) \left(\exp[2\sqrt{\frac{s}{D}}L] - 1 \right)}{AD\sqrt{\frac{s}{D}}[1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})]} + \frac{2C^{TC}(s) \exp(L\sqrt{\frac{s}{D}})}{1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})}. \quad (4.12)$$

soit encore :

$$C^{PB}(s) = \frac{J^{PB}(s) \tanh(L\sqrt{\frac{s}{D}})}{AD\sqrt{\frac{s}{D}}} + \frac{2C^{TC}(s) \exp(L\sqrt{\frac{s}{D}})}{1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})}. \quad (4.13)$$

Il s'ensuit à partir de la loi fondamentale de la thermodynamique $P^{PB}(s) = R_g T C^{PB}(s)$ et $P^{TC}(s) = R_g T C^{TC}(s)$ que :

$$P^{PB}(s) = \frac{J^{PB}(s) R_g T \tanh(L\sqrt{\frac{s}{D}})}{AD\sqrt{\frac{s}{D}}} + \frac{2P^{TC}(s) \exp(L\sqrt{\frac{s}{D}})}{1+\exp(2L\sqrt{\frac{s}{D}})}. \quad (4.14)$$

Les développements de Taylor à l'ordre 1 au voisinage de zéro des fonctions \tanh et \exp impliquent :

$$P^{PB} = \frac{R_g T L}{AD} J^{PB} + P^{TC}. \quad (4.15)$$

Il vient alors :

$$P_{H_2}^{PB} = \frac{R_g T L}{A D_{H_2}} J_{H_2}^{PB} + P_{H_2}^{TC}, \quad (4.16)$$

$$P_{O_2}^{PB} = \frac{R_g T L}{A D_{O_2}} J_{O_2}^{PB} + P_{O_2}^{TC}. \quad (4.17)$$

Comme $J_{H_2}^{PB} = 2J_{O_2}^{PB}$, il s'ensuit que :

$$P_{H_2}^{PB} = \frac{R_g T L}{A D_{H_2}} J_{H_2}^{PB} + P_{H_2}^{TC}, \quad (4.18)$$

$$P_{O_2}^{PB} = \frac{R_g T L}{A D_{O_2}} \frac{J_{H_2}^{PB}}{2} + P_{O_2}^{TC}. \quad (4.19)$$

Ainsi, les équations (4.10) deviennent :

$$a_w^A = \frac{R_g T L_a J_{H_2}^A + D_{H_2} P_{H_2}^{TC}}{D_{H_2} P_{T_{an},in}^{sat}} X_{H_2O}^A, \quad (4.20)$$

$$a_w^C = \frac{R_g T L_c J_{H_2}^A + 2D_{O_2} P_{O_2}^{TC}}{2D_{O_2} P_{T_{ca},in}^{sat}} X_{H_2O}^C.$$

En conclusion, l'étude des phénomènes de transport de l'eau a permis de déterminer les expressions des activités d'eau côtés anode et cathode ainsi que la teneur en eau moyenne de la membrane. Toutes ces variables sont exprimées en fonction de la demande de puissance (représentée par le flux de diffusion d'hydrogène) et du degré d'humidification des gaz (fractions molaires de la vapeur d'eau injectée dans les gaz). Les relations résultantes et en particulier les équations (4.4) et (4.20) seront intégrées dans le modèle d'état du système afin de pouvoir calculer λ en fonction des paramètres de commande.

4.5 Reformulation du modèle d'état du système

Dans cette partie, nous allons réécrire le modèle en fonction des nouvelles paramètres de commande afin de l'adapter à la régulation de l'humidité de la membrane.

Rappelons tous d'abord que le modèle fait apparaître la teneur en eau de la membrane au niveau de la tension et du courant de sortie. Or, puisque la stratégie de régulation proposée consiste à ajuster ($X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$), il est nécessaire d'exprimer λ_{moy} en fonction de ces dernières.

En effet les équations (4.4) et (4.20) nous permettent d'écrire :

$$\lambda_{moy} = a_1 + \frac{X_{H_2O}^A}{2} (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC}) \left[a_2 - a_3 X_{H_2O}^A (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC}) + a_4 X_{H_2O}^A (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC})^2 \right] \\ + \frac{X_{H_2O}^C}{2} (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC}) \left[a_2 - a_3 X_{H_2O}^C (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC}) + a_4 X_{H_2O}^C (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC})^2 \right]. \quad (4.21)$$

$$\text{Avec } M_1 = \frac{R_g T L_a}{D_{H_2} P_{sat}^{T_{an, in}}}, \quad M_2 = \frac{1}{P_{sat}^{T_{an, in}}}, \quad M_3 = \frac{R_g T L_c}{2D_{O_2} P_{sat}^{T_{ca, in}}}, \quad M_4 = \frac{1}{P_{sat}^{T_{ca, in}}}.$$

En plus, l'expression du courant de sortie nécessite la connaissance de $\frac{d\lambda_{moy}}{dt}$. Celle-ci est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{moy}}{dt} = & \left[\dot{X}_{H_2O}^A (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC}) + X_{H_2O}^A (M_1 j_{H_2}^A + M_2 \dot{P}_{H_2}^{TC}) \right] \left[\frac{a_2}{2} - \frac{a_3 X_{H_2O}^A}{2} (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC}) \right. \\ & + \frac{a_4 X_{H_2O}^A}{2} (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC})^2 \left. \right] + X_{H_2O}^A (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC}) \left[-\frac{a_3 \dot{X}_{H_2O}^A}{2} (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC}) \right. \\ & - \frac{a_3 X_{H_2O}^A}{2} (M_1 j_{H_2}^A + M_2 \dot{P}_{H_2}^{TC}) + a_4 \dot{X}_{H_2O}^A (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC})^2 + a_4 X_{H_2O}^A (M_1 J_{H_2}^A + M_2 P_{H_2}^{TC}) (M_1 j_{H_2}^A + M_2 \dot{P}_{H_2}^{TC}) \left. \right] \\ & + \left[\dot{X}_{H_2O}^C (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC}) + X_{H_2O}^C (M_3 j_{H_2}^A + M_4 \dot{P}_{O_2}^{TC}) \right] \left[\frac{a_2}{2} - \frac{a_3 X_{H_2O}^C}{2} (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC}) \right. \\ & + \frac{a_4 X_{H_2O}^C}{2} (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC})^2 \left. \right] + X_{H_2O}^C (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC}) \left[-\frac{a_3 \dot{X}_{H_2O}^C}{2} (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC}) \right. \\ & - \frac{a_3 X_{H_2O}^C}{2} (M_3 j_{H_2}^A + M_4 \dot{P}_{O_2}^{TC}) + a_4 \dot{X}_{H_2O}^C (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC})^2 + a_4 X_{H_2O}^C (M_3 J_{H_2}^A + M_4 P_{O_2}^{TC}) (M_3 j_{H_2}^A + M_4 \dot{P}_{O_2}^{TC}) \left. \right]. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Notons que $\frac{d\lambda_{moy}}{dt}$ dépend des dérivées $\dot{X}_{H_2O}^A$ et $\dot{X}_{H_2O}^C$ des nouvelles commandes relatives à l'humidification. D'une manière similaire aux chapitres précédents, ces dérivées sont approximées par l'utilisation d'un filtre passe bas du premier ordre. Les variables auxiliaires relatives à cette approximation seront notées $v_{X_{H_2O}^A}$ et $v_{X_{H_2O}^C}$.

Par ailleurs, puisque la température de la cellule est considérée constante, dans ce cas en choisissant $x_9 = v_{X_{H_2O}^A}$ et $x_{10} = v_{X_{H_2O}^C}$, le modèle d'état du système devient

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -\alpha_2 x_1 - \alpha_1 x_4 + \alpha_2 u_4; \\ \dot{x}_2 &= -\beta_2 x_2 - \beta_1 x_5 + \beta_2 u_5; \\ \dot{x}_3 &= -\gamma_2 x_3 - \gamma_1 x_6 + \gamma_2 u_6; \\ \dot{x}_4 &= -\alpha_4 x_1 - \alpha_3 x_4 - x_7 + (K - \alpha_3) u_1 + \alpha_4 u_4; \\ \dot{x}_5 &= -\beta_4 x_2 - \beta_3 x_5 - x_7 + \left(K - \frac{\beta_3}{2} \right) u_1 + \beta_4 u_5; \\ \dot{x}_6 &= -\gamma_4 x_3 - \gamma_3 x_6 - x_7 + (K - \gamma_3) u_1 + \gamma_4 u_6; \\ \dot{x}_7 &= K^2 u_1 - K x_7; \\ \dot{x}_8 &= -\frac{a_7 u_1 x_8}{\ln(a_8 u_1 - a_9 u_1^2)} - a_{10} u_1; \\ \dot{x}_9 &= K^2 u_2 - K x_9; \\ \dot{x}_{10} &= K^2 u_3 - K x_{10}; \\ y_1 &= E^0 + \frac{R_g T}{2F} \ln \left[\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right] + 2x_8 - 2F u_1 \left(R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a_5 \lambda_{moy} - a_6)} \right); \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$y_2 = 2Fu_1 \left[1 - \frac{L_m C_{geom} a_5}{A(a_5 \lambda_{moy} - a_6) 2} \frac{d\lambda_{moy}}{dt} \right] - \frac{R_g T C_{geom}}{2F} \left[\frac{\dot{x}_1}{x_1} + \frac{\dot{x}_2}{2x_2} - \frac{\dot{x}_3}{x_3} \right] - 2FC_{geom}(Ku_1 - x_7) \left[R_a + R_c + \frac{L_m}{A(a_5 \lambda_{moy} - a_6)} \right] - 2C_{geom} \dot{x}_8.$$

$$\begin{aligned} \text{Avec : } \lambda_{moy} &= a_1 + u_2(M_1 u_1 + M_2 x_1) \left[\frac{a_2}{2} - \frac{a_3 u_2}{2}(M_1 u_1 + M_2 x_1) + \frac{a_4 u_2^2}{2}(M_1 u_1 + M_2 x_1)^2 \right] \\ &+ u_3(M_3 u_1 + M_4 x_2) \left[\frac{a_2}{2} - \frac{a_3 u_3}{2}(M_3 u_1 + M_4 x_2) + \frac{a_4 u_3^2}{2}(M_3 u_1 + M_4 x_2)^2 \right], \\ \frac{d\lambda_{moy}}{dt} &= \left[\dot{u}_2(M_1 u_1 + M_2 x_1) + u_2(M_1 \dot{u}_1 + M_2 \dot{x}_1) \right] \left[\frac{a_2}{2} - \frac{a_3 u_2}{2}(M_1 u_1 + M_2 x_1) + \frac{a_4 u_2^2}{2}(M_1 u_1 + M_2 x_1)^2 \right] \\ &+ u_2(M_1 u_1 + M_2 x_1) \left[-\frac{a_3 \dot{u}_2}{2}(M_1 u_1 + M_2 x_1) - \frac{a_3 u_2}{2}(M_1 \dot{u}_1 + M_2 \dot{x}_1) + a_4 \dot{u}_2(M_1 u_1 + M_2 x_1)^2 \right. \\ &+ \left. a_4 u_2^2(M_1 u_1 + M_2 x_1)(M_1 \dot{u}_1 + M_2 \dot{x}_1) \right] + \left[\dot{u}_3(M_3 u_1 + M_4 x_2) + u_3(M_3 \dot{u}_1 + M_4 \dot{x}_2) \right] \left[\frac{a_2}{2} - \frac{a_3 u_3}{2}(M_3 u_1 + M_4 x_2) \right. \\ &+ \left. \frac{a_4 u_3^2}{2}(M_3 u_1 + M_4 x_2)^2 \right] + u_3(M_3 u_1 + M_4 x_2) \left[-\frac{a_3 \dot{u}_3}{2}(M_3 u_1 + M_4 x_2) - \frac{a_3 u_3}{2}(M_3 \dot{u}_1 + M_4 \dot{x}_2) + a_4 \dot{u}_3(M_3 u_1 + M_4 x_2)^2 \right. \\ &+ \left. a_4 u_3^2(M_3 u_1 + M_4 x_2)(M_3 \dot{u}_1 + M_4 \dot{x}_2) \right], \\ \dot{u}_1 &= Ku_1 - x_7, \quad \dot{u}_2 = Ku_2 - x_9, \quad \dot{u}_3 = Ku_3 - x_{10}, \\ \alpha_1 &= \frac{2R_g T}{AL_a}, \quad \alpha_4 = \frac{2AD_{H_2}^2}{R_g T L_a^3}, \quad \beta_1 = \frac{2R_g T}{AL_c}, \quad \beta_4 = \frac{2AD_{O_2}^2}{R_g T L_c^3}, \quad \gamma_1 = \frac{2R_g T}{AL_c}, \quad \gamma_4 = \frac{2AD_{H_2O}^2}{R_g T L_c^3}, \\ a_5 &= 5139 \cdot 10^{-6} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad a_6 = 326 \cdot 10^{-5} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad a_7 = \frac{4\alpha F^2}{R_g T C_{dc}}. \end{aligned}$$

Dans la suite, le modèle sera utilisé pour la régulation du taux d'humidité de la membrane. Pour ce faire, il est nécessaire dans un premier temps d'étudier les effets des variables de commande u_2 et u_3 relatives à l'humidification. A la suite de cette étude, une stratégie de régulation est proposée. Elle est basée sur la correction de λ_{moy} calculé à partir du modèle par rapport à une valeur de référence λ_{ref} .

4.6 Étude de l'effet des fractions molaires

Afin d'étudier l'effet des fractions molaires de l'eau dans l'hydrogène et dans l'oxygène, il est nécessaire de garder le débit d'hydrogène constant. L'influence de ces deux variables de commande sur l'humidité de la membrane et sur les sorties électriques est montrée à partir des simulations. Nous étudions tout d'abord l'influence de chaque variable $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$ séparément. Ensuite, l'impact de leur variation simultanée ainsi que celui de leur déphasage seront présentés. Les paramètres de simulation sont identiques à ceux donnés dans le tableau 2.1 du deuxième chapitre.

4.6.1 Prise en compte des conditions opératoires

Il est très important de prendre en considérations les contraintes de fonctionnement de la pile. Ces contraintes concernent le courant fourni par la pile et le taux d'humidification de la membrane.

En effet, après le démarrage et lors du fonctionnement normal, le courant généré par la pile est compris entre le courant d'échange et le courant de limite. Le premier représente l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction chimique tandis que le deuxième constitue le courant maximal que la pile peut fournir. Il dépend de la conception de la cellule et de sa surface de contact avec la couche du catalyseur. Ainsi, le flux de diffusion d'hydrogène doit être compris entre une valeur minimale $J_{H_2min}^A = \frac{j_0}{nF}$ et une valeur maximale $J_{H_2max}^A = \frac{j_\ell}{nF}$.

La deuxième contrainte est relative à la teneur en eau de la membrane λ_{moy} qui doit être comprise entre 2 et 14 afin d'éviter l'assèchement ($\lambda_{moy} < 2$) ou le noyage ($\lambda_{moy} > 14$) de la membrane électrolytique.

4.6.2 Effet de la vapeur d'eau $X_{H_2O}^A$ côté anode

La figure 4.5 montre l'effet de la fraction molaire de la vapeur d'eau dans l'hydrogène $X_{H_2O}^A$ pour une demande de puissance statique.

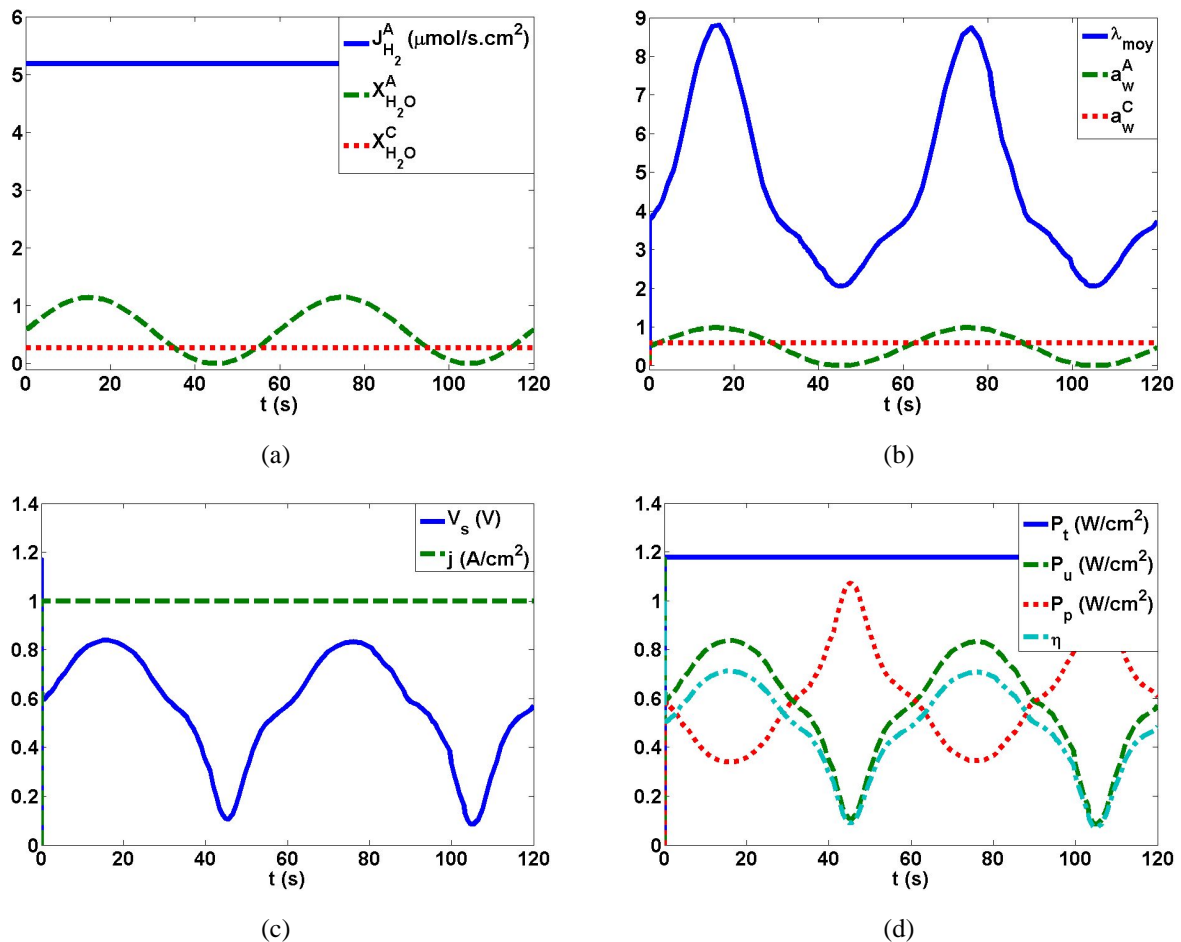


FIG. 4.5 – Effet de la fraction molaire de l'eau dans l'hydrogène

La fraction molaire de la vapeur d'eau dans l'oxygène $X_{H_2O}^C$ est considérée constante dans le but

de montrer l'influence de $X_{H_2O}^A$ toute seule. Une variation sinusoïdale de $X_{H_2O}^A$ entre 0 et 1,15 est appliquée en entrée du modèle (figure 4.5(a)). Cette variation correspond à une variation entre 0 % et 100 % de l'activité a_w^A (figure 4.5(b)). Dans ces conditions, $X_{H_2O}^C \geq 0,27$ et $\lambda_{moy} > 2$.

La figure 4.5(b) montre que λ_{moy} varie dans le même sens que a_w^A . Les figures 4.5(c) et 4.5(d) montrent à leur tour que la tension de sortie V_s , la puissance utile P_u et le rendement électrique η se comportent proportionnellement à λ_{moy} tandis que la puissance perdue $P_p =$ est inversement proportionnelle à λ_{moy} . Ceci est conforme au principe de fonctionnement de la membrane. En effet, plus la membrane est humide plus sa résistance électrique ainsi que la perte ohmique correspondante sont faibles, et inversement. Par ailleurs, le flux de diffusion de l'hydrogène $J_{H_2}^A$, la densité de courant j et la puissance électrique totale P_t sont constants puisque la demande de puissance est statique.

4.6.3 Effet de la vapeur d'eau $X_{H_2O}^C$ côté cathode

D'une manière similaire, la figure 4.6 montre l'effet de $X_{H_2O}^C$ pour $X_{H_2O}^A$ constante. Une variation entre 0,05 et 0,45 de $X_{H_2O}^C$ (figure 4.6(a)) est appliquée en entrée. Elle correspond à une variation entre 11 % et 97 % de l'activité a_w^C (figure 4.6(b)). Dans ce cas, $X_{H_2O}^A \geq 0,42$ et $\lambda_{moy} > 2$.

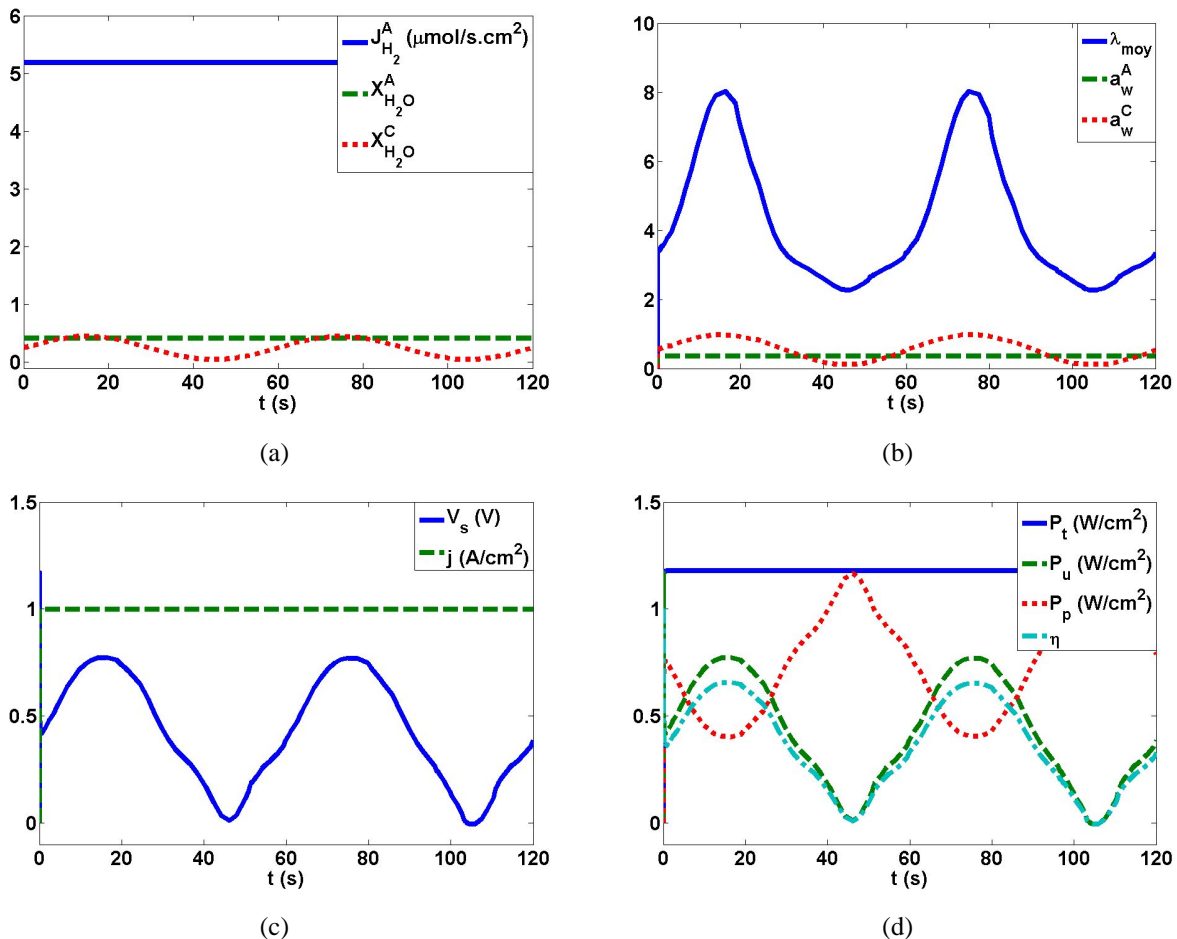


FIG. 4.6 – Effet de la fraction molaire de l'eau dans l'oxygène

Les figures 4.6(c) et 4.6(d) montrent que l'allure de l'évolution de λ_{moy} et celle des variables électriques de sortie sont similaires à celles des figures 4.5(c) et 4.5(d). Cependant, leurs valeurs moyennes ont diminué comparativement au cas de la variation de $X_{H_2O}^A$. Nous en déduisons que le comportement de la cellule est plus sensible à la variation de $X_{H_2O}^A$ qu'à celle de $X_{H_2O}^C$. Ceci est cohérent avec le principe de fonctionnement de la pile puisque du côté cathode, nous avons de l'eau produite. Ainsi, la vapeur d'eau injectée dans l'oxygène influence peu la diffusion de l'eau à travers la membrane.

4.6.4 Effet simultané de $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$

Nous étudions l'influence d'une variation simultanée des fractions molaires $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$ toute en intégrant l'effet du déphasage entre ces deux variables de commande. En effet, la figure 4.7 montre les réponses à des variations sinusoïdales des fractions molaires avec un déphasage $\phi = 0$ (figure 4.7(a)).

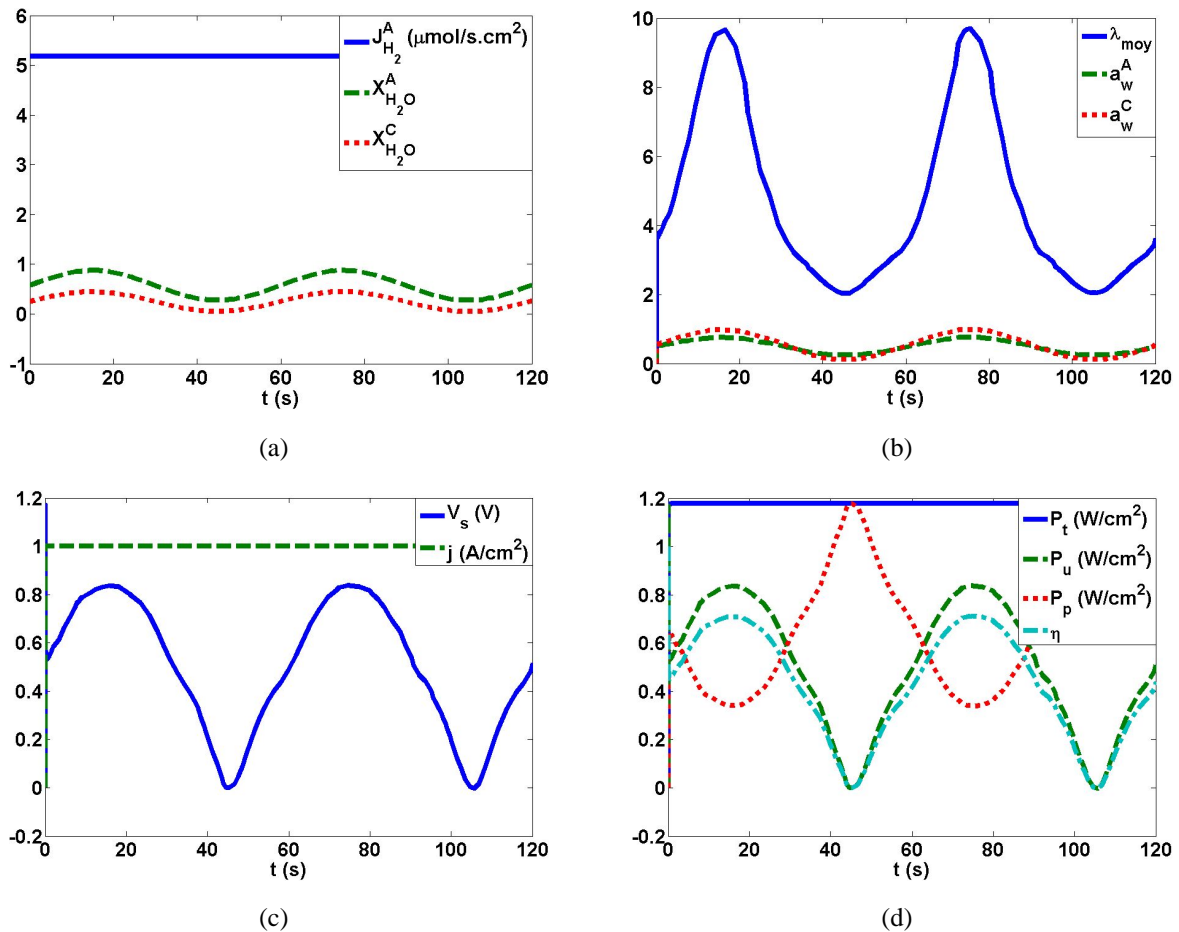


FIG. 4.7 – Réponses à un déphasage de 0° entre $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$

Dans ce cas, les conditions aux limites des variables de commande respectant les contraintes sur

l'humidification sont :

$$0,27 < X_{H_2O}^A < 0,87 \longrightarrow 23\% < a_w^A < 75\%$$

$$0,05 < X_{H_2O}^C < 0,45 \longrightarrow 11\% < a_w^C < 97\%$$

Les résultats de simulation montrent que les effets de $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$ sont additionnés pour un déphasage de zéro degré. La valeur maximale de λ_{moy} a augmenté (figure 4.7(b)). Les variables de sortie se comporte d'une manière similaire aux cas précédents avec une légère augmentation au niveau de la tension de sortie, la puissance utile et le rendement. Ce résultat était prévisible puisqu'une bonne hydratation de la membrane engendre une diminution de sa résistance.

La figure 4.8 montre les réponses à des évolutions sinusoïdales de $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$ déphasées d'une demi période $\phi = \pi$ (figure 4.8(a)). Dans ce cas, nous avons :

$$0 < X_{H_2O}^A < 1,15 \longrightarrow 0\% < a_w^A < 100\%$$

$$0,05 < X_{H_2O}^C < 0,45 \longrightarrow 11\% < a_w^C < 97\%$$

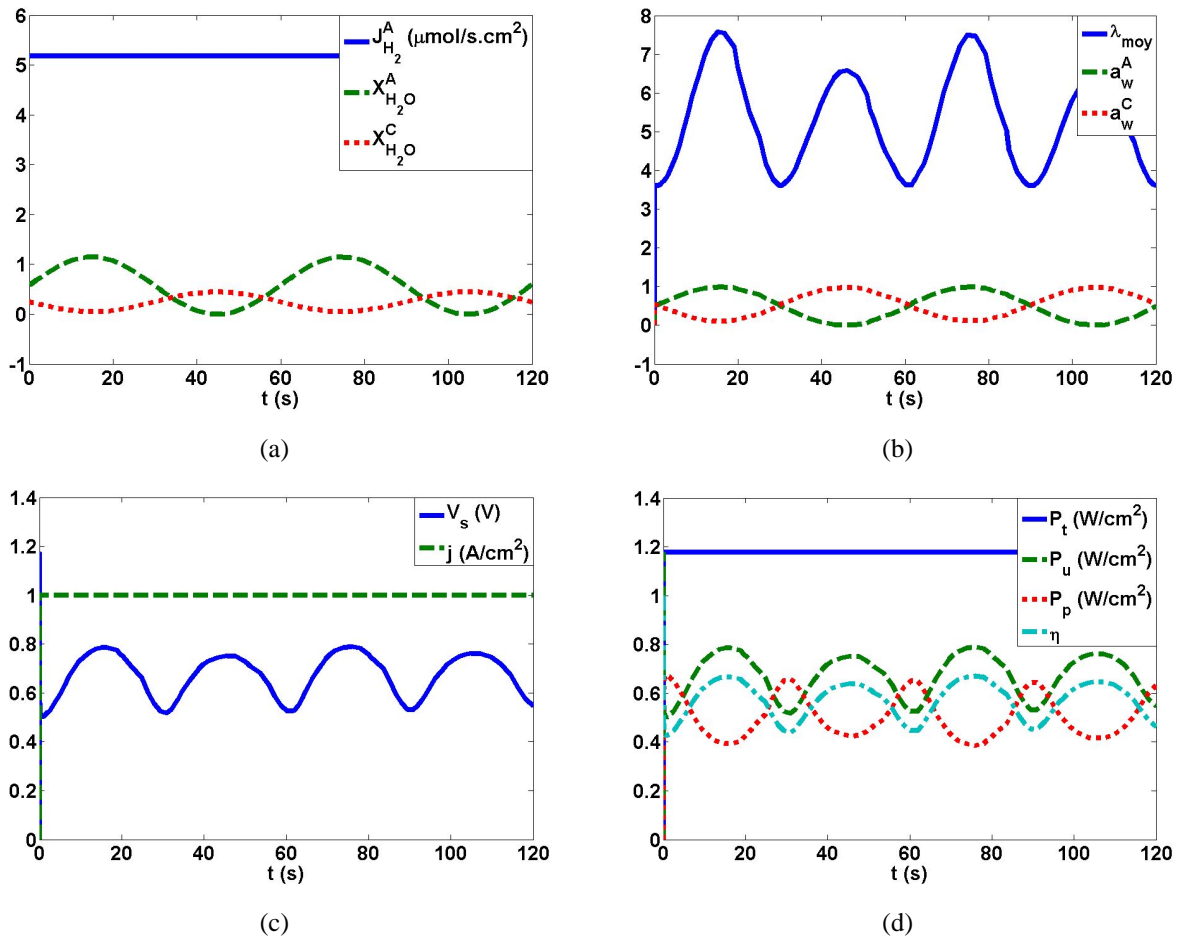


FIG. 4.8 – Réponses à un déphasage de 180° entre $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$

Tout d'abord, les résultats montrent que les effets des fractions molaires sont compensés. Ceci se comprend assez facilement car, lorsque $X_{H_2O}^A$ est maximale $X_{H_2O}^C$ est minimale et inversement. Ceci conduit à une réduction de la valeur maximale de λ_{moy} (figure 4.7(b)).

Cependant, les fréquences de variation de λ_{moy} , V_s , P_u et η ont augmenté, ce qui entraîne une augmentation de leurs valeurs moyennes (figure 4.7(c)). Ceci a pour conséquence une diminution de la puissance perdue P_p . Nous en déduisons que le déphasage a un rôle important dans l'amélioration du rendement électrique η qui passe de 35 % (figure 4.7(d)) à 55 % (figure 4.8(d)).

Conclusion : Les simulations effectuées fournissent des informations pertinentes concernant l'influence des fractions molaires de l'eau sur l'humidification de la membrane et sur les réponses des variables électriques de sortie. En effet, elles montrent d'une part, que le comportement de la cellule est plus sensible à la variation de $X_{H_2O}^A$ qu'à celle de $X_{H_2O}^C$ et d'autre part que le déphasage entre ces deux variables de commande joue un rôle important dans l'amélioration du rendement. Ces résultats seront exploités dans la section suivante afin d'élaborer une régulation de l'humidité de la membrane.

4.7 Régulation de l'humidité

Nous proposons une stratégie de régulation de l'humidité au sein de la cellule en vue de l'amélioration de son rendement. La stratégie proposée est fondée sur la correction du taux d'humidification de la membrane λ_{moy} calculé à partir du modèle d'état vis à vis de λ_{ref} calculé à partir des activités d'eau de référence ($a_{w,ref}^A$ et $a_{w,ref}^C$). La régulation intervient au niveau de l'ajustement à chaque point de fonctionnement des fractions molaires de la vapeur d'eau injectée dans les gaz $X_{H_2O}^A$ et $X_{H_2O}^C$.

Le principe de régulation est illustré par le schéma bloc présenté dans la figure 4.9. En effet, la première entrée u_1 , représentant le flux de diffusion de l'hydrogène, est considérée libre. Ceci s'explique par le fait que u_1 dépend de la demande de puissance qui constitue un degré de liberté dont on dispose. C'est la raison pour laquelle les fractions molaires de référence $u_{2,ref}$ et $u_{3,ref}$ sont calculées en fonction de u_1 et des activités d'eau désirées $a_{w,ref}^A$ et $a_{w,ref}^C$. Les commandes relatives à l'humidification u_2 et u_3 sont le résultat des commandes de référence ($u_{2,ref}$; $u_{3,ref}$) plus une correction (u_2^* , u_3^*) basée sur le calcul d'erreur entre λ_{ref} et λ_{moy} . Cette dernière est calculée à partir des variables d'état du modèle, de l'entrée u_1 et de la sortie y_1 .

L'évolution dynamique de la demande de puissance est représentée par une forme sinusoïdale. *L'objectif de la commande consiste alors à assurer une meilleure humidification de la membrane à chaque point de fonctionnement, dans le but de maintenir une puissance perdue minimale tout au long de la trajectoire.*

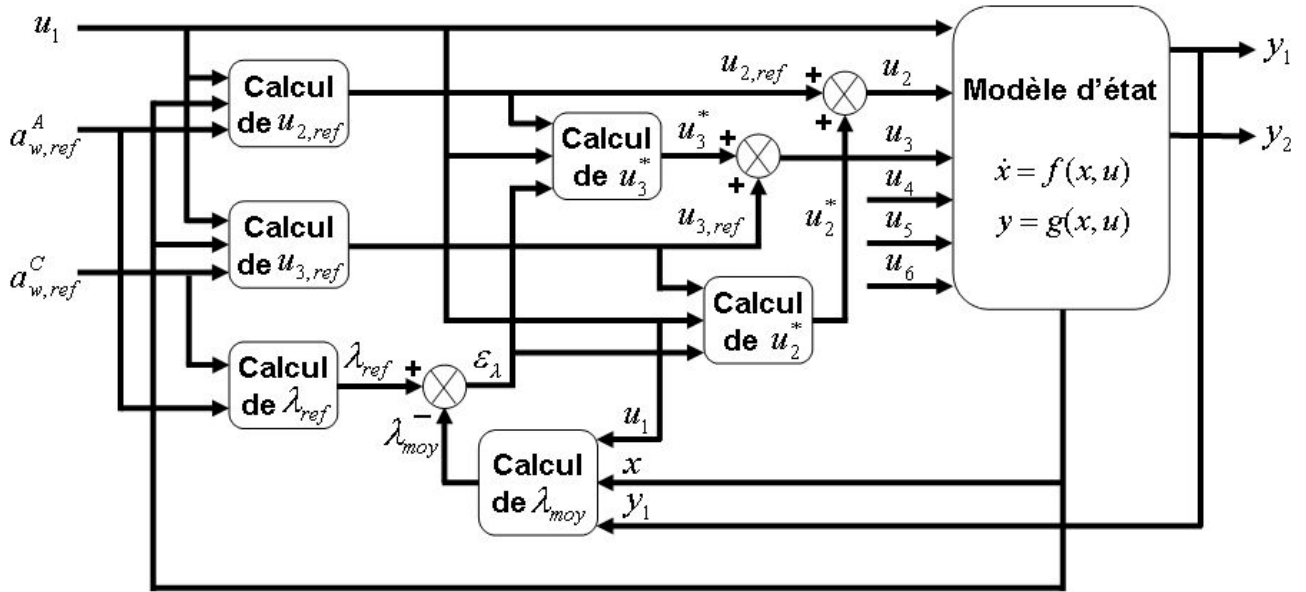


FIG. 4.9 – Schéma bloc du processus de régulation

4.7.1 Calcul de λ_{ref}

L'évolution sinusoïdale de la demande de puissance se traduit par une évolution sinusoïdale du flux de diffusion de l'hydrogène. Ainsi, une variation sinusoïdale de $J_{H_2}^A$ entre $J_{H_2min}^A = \frac{j_0}{nF}$ et $J_{H_2max}^A = \frac{j_e}{nF}$, permet de couvrir toute la plage de fonctionnement de la cellule entre la densité de courant d'échange et celle de limite.

D'après le schéma bloc du processus de régulation, le contrôle de l'humidité nécessite le calcul de $u_{2,ref}$, $u_{3,ref}$ et λ_{ref} . En effet, nous avons en vertu de l'équation (4.20) :

$$u_{2,ref} = \frac{a_{w,ref}^A}{M_1 u_1 + M_2 x_1}, \quad u_{3,ref} = \frac{a_{w,ref}^C}{M_3 u_1 + M_4 x_2}. \quad (4.24)$$

La teneur en eau de référence de la membrane λ_{ref} est donnée selon l'équation (4.10) par :

$$\lambda_{ref} = \frac{\lambda_{ref}^A + \lambda_{ref}^C}{2}, \quad (4.25)$$

où

$$\begin{aligned} \lambda_{ref}^A &= a_1 + a_2 a_{w,ref}^A - a_3 (a_{w,ref}^A)^2 + a_4 (a_{w,ref}^A)^3, \\ \lambda_{ref}^C &= a_1 + a_2 a_{w,ref}^C - a_3 (a_{w,ref}^C)^2 + a_4 (a_{w,ref}^C)^3. \end{aligned}$$

4.7.2 Calcul de λ_{moy}

L'expression de λ_{moy} peut être déduite à partir de la fonction g donnée par $y_1 = g(x, u_1, \lambda_{moy})$ (voir le modèle). En effet, $u_1 \neq 0$ lors du fonctionnement de la pile car, elle représente le débit

d'hydrogène consommé. En outre, puisque $2 < \lambda_{moy} < 14$ pour éviter l'assèchement et le noyage de la membrane, alors $\lambda_{moy} \neq \frac{a_6}{a_5} = 0,64$. Par conséquent,

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda_{moy}} = \frac{2a_5 F L_m u_1}{(a_5 \lambda_{moy} - a_6)^2} \neq 0. \quad (4.26)$$

Ainsi, d'après le théorème des fonctions implicites, il existe une fonction unique h telle que $\lambda_{moy} = h(x, u_1, y_1)$. Cette fonction peut être calculée facilement à partir de l'expression de g comme :

$$\lambda_{moy} = h(x, u_1, y_1) = \frac{1}{a_5} \left[\frac{2F L_m u_1}{E^0 + \frac{R_g T}{2nF} \ln \left[\frac{x_1 \sqrt{x_2}}{x_3} \right] + 2x_8 - y_1 - 2AF(R_a + R_c)u_1} + a_6 \right]. \quad (4.27)$$

4.7.3 Calcul de u_2^* et u_3^*

En ce qui concerne les corrections u_2^* et u_3^* , leur calcul est basé sur le calcul d'erreur $\epsilon_\lambda = \lambda_{ref} - \lambda_{moy}$. Or, λ_{moy} est un polynôme de degré trois en u_2 et u_3 (voir (4.23)). Par conséquent, la solution d'une telle expression en les inconnues u_2 et u_3 est impossible. C'est la raison pour laquelle nous allons calculer dans un premier temps u_2^* en remplaçant u_3 par $u_{3,ref}$. Ensuite, le calcul de u_3^* est effectué en remplaçant cette fois-ci u_2^* par $u_{2,ref}$. Ainsi, les relations à résoudre pour trouver u_2^* et u_3^* sont :

$$\begin{aligned} \epsilon_\lambda &= \lambda_{ref} - \lambda_{moy} = P(x_1, x_2, u_1, u_2^*, u_{3,ref}), \\ \epsilon_\lambda &= \lambda_{ref} - \lambda_{moy} = Q(x_1, x_2, u_1, u_{2,ref}, u_3^*). \end{aligned} \quad (4.28)$$

La solution de chacune de ces équations donne une racine réelle et deux racines complexes. seules les racines réelles sont retenues. Ainsi, nous avons :

$$u_2^* = \frac{[12C_4(18(\lambda_{ref} - \lambda_{moy})C_4 - 3C_2C_3 - 9C_1C_4 + \sqrt{F_\lambda}) + 8C_3^2]^{1/3} + 4C_4(C_3^2 - 3C_2C_4)}{6C_4^2 [12C_4(18(\lambda_{ref} - \lambda_{moy})C_4 - 3C_2C_3 - 9C_1C_4 + \sqrt{F_\lambda}) + 8C_3^2]^{1/3} + 2C_3}, \quad (4.29)$$

où

$$F_\lambda = (\lambda_{ref} - \lambda_{moy})(12C_3^2 - 54C_2C_3C_4 - 162C_1C_4^2) + C_4(4C_2^3 + 18C_1C_2C_3 + 27C_1^2C_4) - C_3^2(4C_1) + C_2^2$$

$$\begin{aligned} C_1 &= a_1 + \frac{a_2}{2}[M_3u_1 + M_4x_2]u_{3,ref} - \frac{a_3}{2}[M_3u_1 + M_4x_2]^2u_{3,ref}^2 + \frac{a_4}{2}[M_3u_1 + M_4x_2]^3u_{3,ref}^3; \\ C_2 &= \frac{a_2}{2}[M_1u_1 + M_2x_1]; \quad C_3 = \frac{a_3}{2}[M_1u_1 + M_2x_1]^2; \quad C_4 = \frac{a_4}{2}[M_1u_1 + M_2x_1]^3. \end{aligned}$$

D'une manière équivalente, l'expression de u_3^* est :

$$u_3^* = \frac{[12C_8(18(\lambda_{ref} - \lambda_{moy})C_8 - 3C_6C_7 - 9C_5C_8 + \sqrt{F_\lambda}) + 8C_7^2]^{1/3} + 4C_8(C_7^2 - 3C_6C_8)}{6C_8^2 [12C_8(18(\lambda_{ref} - \lambda_{moy})C_8 - 3C_6C_7 - 9C_5C_8 + \sqrt{F_\lambda}) + 8C_7^2]^{1/3} + 2C_7}, \quad (4.30)$$

où

$$F_\lambda = (\lambda_{ref} - \lambda_{moy})(12C_7^2 - 54C_6C_7C_8 - 162C_5C_8^2) + C_8(4C_6^3 + 18C_5C_6C_7 + 27C_5^2C_8) - C_7^2(4C_5) + C_6^2$$

$$C_5 = a_1 + \frac{a_2}{2}[M_1u_1 + M_2x_1]u_{2,ref} - \frac{a_3}{2}[M_1u_1 + M_2x_1]^2u_{2,ref}^2 + \frac{a_4}{2}[M_1u_1 + M_2x_1]^3u_{2,ref}^3;$$

$$C_6 = \frac{a_2}{2}[M_3u_1 + M_4x_2]; \quad C_7 = \frac{a_3}{2}[M_3u_1 + M_4x_2]^2; \quad C_8 = \frac{a_4}{2}[M_3u_1 + M_4x_2]^3.$$

Nous pouvons à présent en venir à l'examen de l'effet des commandes u_2 et u_3 sur le système.

4.7.4 Effet de u_2 et u_3

Soulignons tout d'abord que jusqu'à présent, les travaux de la littérature sur le contrôle de l'humidité à l'intérieure de la pile à combustible, visent à régler l'activité de l'eau autour d'une valeur constante (par exemple $a_w = 80\%$). Cette valeur, considérée optimale, est déterminée de manière à assurer une humidification élevée de la membrane tout en évitant le risque de noyage. Cependant, comme nous allons le voir, la régulation autour d'une activité constante quelle que soit la demande de puissance, n'assure pas le meilleur rendement. C'est la raison pour laquelle nous allons dans un premier temps, établir les commandes \bar{u}_2 et \bar{u}_3 assurant des activités d'eau constantes ($a_{w,ref}^A = a_{w,ref}^C = 80\%$) et ensuite, comparer les résultats avec le cas où ces activités sont variables (commandes \tilde{u}_2 et \tilde{u}_3).

Cas où $a_{w,ref}^A = a_{w,ref}^C = 80\%$: Les commandes corrigées \bar{u}_2 et \bar{u}_3 pour des activités d'eau constantes sont calculées à partir du schéma bloc du contrôle donné par la figure 4.9 :

$$\bar{u}_2 = u_{2,ref} + u_2^* = \frac{a_{w,ref}^A}{M_1u_1 + M_2x_1} + u_2^*;$$

$$\bar{u}_3 = u_{3,ref} + u_3^* = \frac{a_{w,ref}^C}{M_3u_1 + M_4x_2} + u_3^*.$$
(4.31)

La figure 4.10, présentant l'effet des commandes \bar{u}_2 et \bar{u}_3 correspondantes à une variation sinusoïdale du flux de diffusion d'hydrogène u_1 .

Nous constatons tout d'abord que les fractions molaires se comportent inversement à u_1 . Ceci est dû au fait que plus u_1 est grand plus la quantité d'eau produite à la cathode est grande. Par conséquent, nous avons besoin d'une légère humidification et vice-versa.

La figure 4.10(a) montre que les activités de l'eau côtés anode et cathode internes a_w^A et a_w^C suivent celle de références, ce qui engendre une valeur constante à la teneur en eau de la membrane λ_{moy} . On en déduit que les commandes \bar{u}_2 et \bar{u}_3 permettent une bonne correction.

La figure 4.10(b) montre que le courant de sortie i évolue d'une manière similaire à u_1 . En effet, compte tenu que $i = i_t - i_c$ et que le courant i_c est faible devant i_t (voir chapitre 3), i est principalement

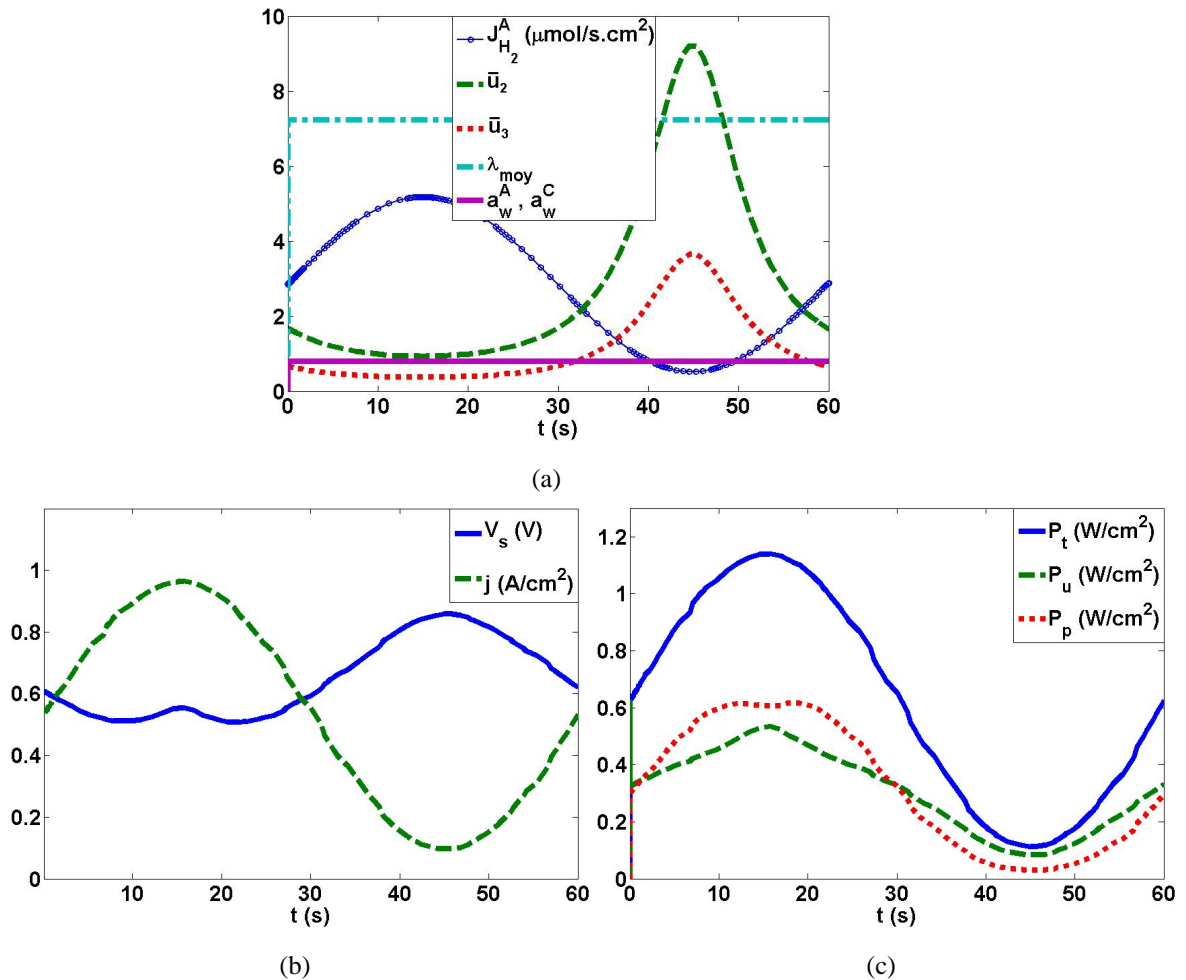


FIG. 4.10 – Évolution des commandes et des sorties pour des activités d'eau constantes

affecté par $u_1 = J_{H_2}^{PB}$ puisque $i_t = 2FJ_{H_2}^{PB}$. De plus, on remarque que la tension de sortie V_s est inversement proportionnelle à i . Ceci s'explique facilement car l'augmentation de courant engendre une augmentation des pertes. Nous constatons aussi que V_s présente un léger dépassement pour la valeur maximale de i . Ceci est dû à la disparition de la perte d'activation quand le courant limite est atteint.

La figure 4.10(c) montre que pour une grande densité de courant, la puissance perdue P_p dépasse celle utile P_u . Nous en déduisons qu'une humidification de la membrane assurant des activités d'eau constantes n'est pas la mieux appropriée pour minimiser les pertes de puissance. Ceci laisse suggérer une humidification assurant des activités d'eau variables en fonction de la demande de puissance.

Cas où $a_{w,ref}^A$ et $a_{w,ref}^C$ sont variables : Nous allons établir les commandes \tilde{u}_2 et \tilde{u}_3 assurant cette fois-ci, une évolution dynamique des activités de l'eau similaire à $u_1 = J_{H_2}^A$. En effet, comme nous considérons une évolution sinusoïdale de la demande de puissance, l'expression de u_1 s'écrit alors

sous la forme :

$$u_1 = k_1 \sin(\omega t) + k_2, \quad (4.32)$$

où $k_1 = \frac{u_{1max} - u_{1min}}{2}$ et $k_2 = \frac{u_{1max} + u_{1min}}{2}$. Compte tenu que nous souhaitons que $a_{w,ref}$ suivent le même comportement que u_1 , l'activité de l'eau de référence peut s'écrire :

$$a_{w,ref} = M_5 \sin(\omega t) + M_6, \quad (4.33)$$

où $M_5 = \frac{(a_{w,ref})_{max} - (a_{w,ref})_{min}}{2}$ et $M_6 = \frac{(a_{w,ref})_{max} + (a_{w,ref})_{min}}{2}$. En outre, les résultats de la partie précédente (section 1.6.4) ont montré que le déphasage ϕ entre les activités de l'eau joue un rôle important dans l'amélioration du rendement. Par conséquent, en vertu des équations (4.32) et (4.33), $a_{w,ref}^A$ et $a_{w,ref}^C$ peuvent s'écrire :

$$a_{w,ref}^A = M_5 \sin(\omega t) + M_6 = k_3 u_1 + k_4, \quad a_{w,ref}^C = M_5 \sin(\omega t + \phi) + M_6. \quad (4.34)$$

où $k_3 = \frac{M_5}{k_1}$ et $k_4 = M_6 - \frac{M_5 k_2}{k_1}$. Ainsi, les commandes corrigées \tilde{u}_2 et \tilde{u}_3 correspondantes à ces activités d'eau sont établies à partir du schéma bloc du contrôle (figure 4.9) et des équations (4.24) et (4.34) :

$$\tilde{u}_2 = \frac{k_3 u_1 + k_4}{M_1 u_1 + M_2 x_1} + u_2^*, \quad \tilde{u}_3 = \frac{M_5 \sin(\omega t + \phi) + M_6}{M_3 u_1 + M_4 x_2} + u_3^*. \quad (4.35)$$

Les évolutions des commandes (\bar{u}_2, \bar{u}_3) et $(\tilde{u}_2, \tilde{u}_3)$ pour des activités d'eau constantes et sinusoïdales avec déphasage sont illustrées dans les figures 4.11 et 4.12.

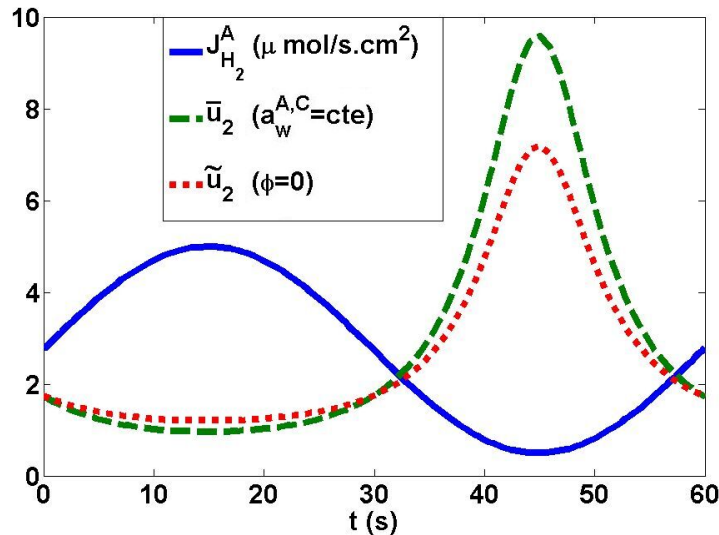


FIG. 4.11 – Évolution de \bar{u}_2 et de \tilde{u}_2 pour $\phi = 0$

La figure 4.13 montre que les activités d'eau internes suivent les mêmes comportements que ceux des références. On en déduit que les commandes \tilde{u}_2 et \tilde{u}_3 permettent une bonne correction.

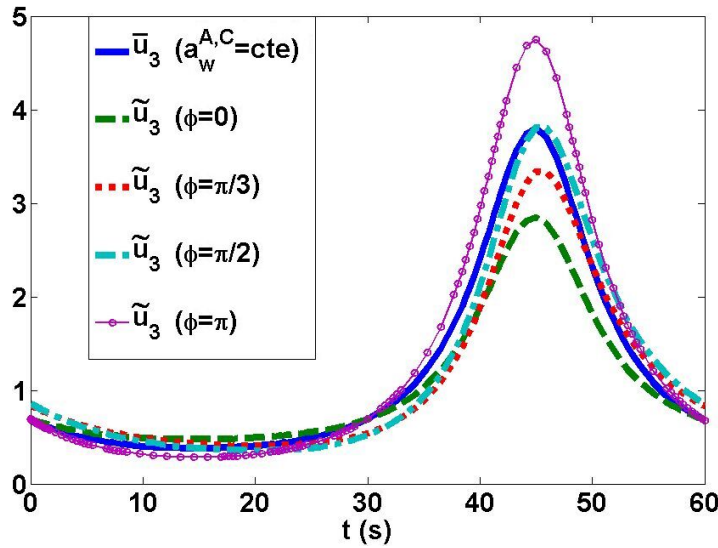


FIG. 4.12 – Évolution de \bar{u}_3 et de \tilde{u}_3 pour $\phi = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \pi$

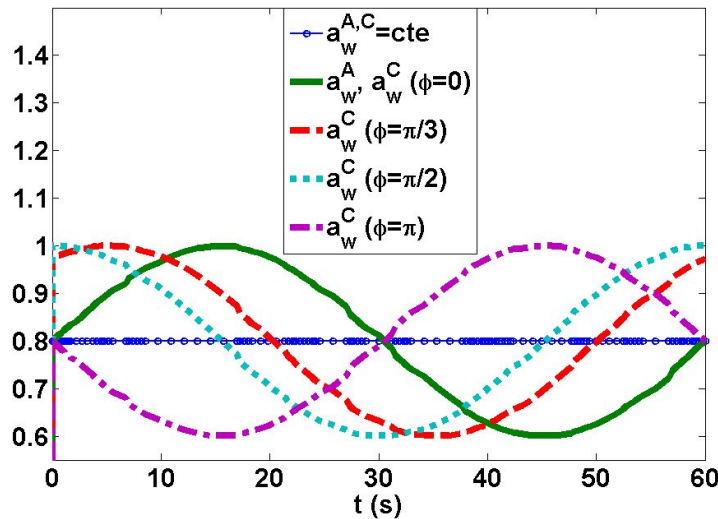


FIG. 4.13 – Évolution des activités d'eau internes côtés anode et cathode

La figure 4.14 compare le rendement électrique du système vis à vis de ces commandes pour différents déphasages ϕ entre les activités d'eau variables et celles constantes.

Nous constatons tout d'abord que pour les déphasages $\phi = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}$ nous avons un meilleur rendement sur toute la plage de fonctionnement comparativement au cas où les activités d'eau sont constantes. Le rendement maximal obtenu correspond à $\phi = \frac{\pi}{3}$.

Cependant, le rendement pour $\phi = \pi$ est inférieur dans la deuxième demi-période. Ceci s'explique par le fait que dans cette zone nous avons a_w^C maximale et a_w^A minimale. Ceci crée un gradient de concentration en eau important entre les deux faces de la membrane. Ce gradient se traduit par l'apparition d'un flux diffusif dirigé de la cathode vers l'anode qui va s'opposer au transport des protons. Ceci aura comme conséquence un ralentissement des réactions électrochimiques et par conséquent moins de courant fourni.

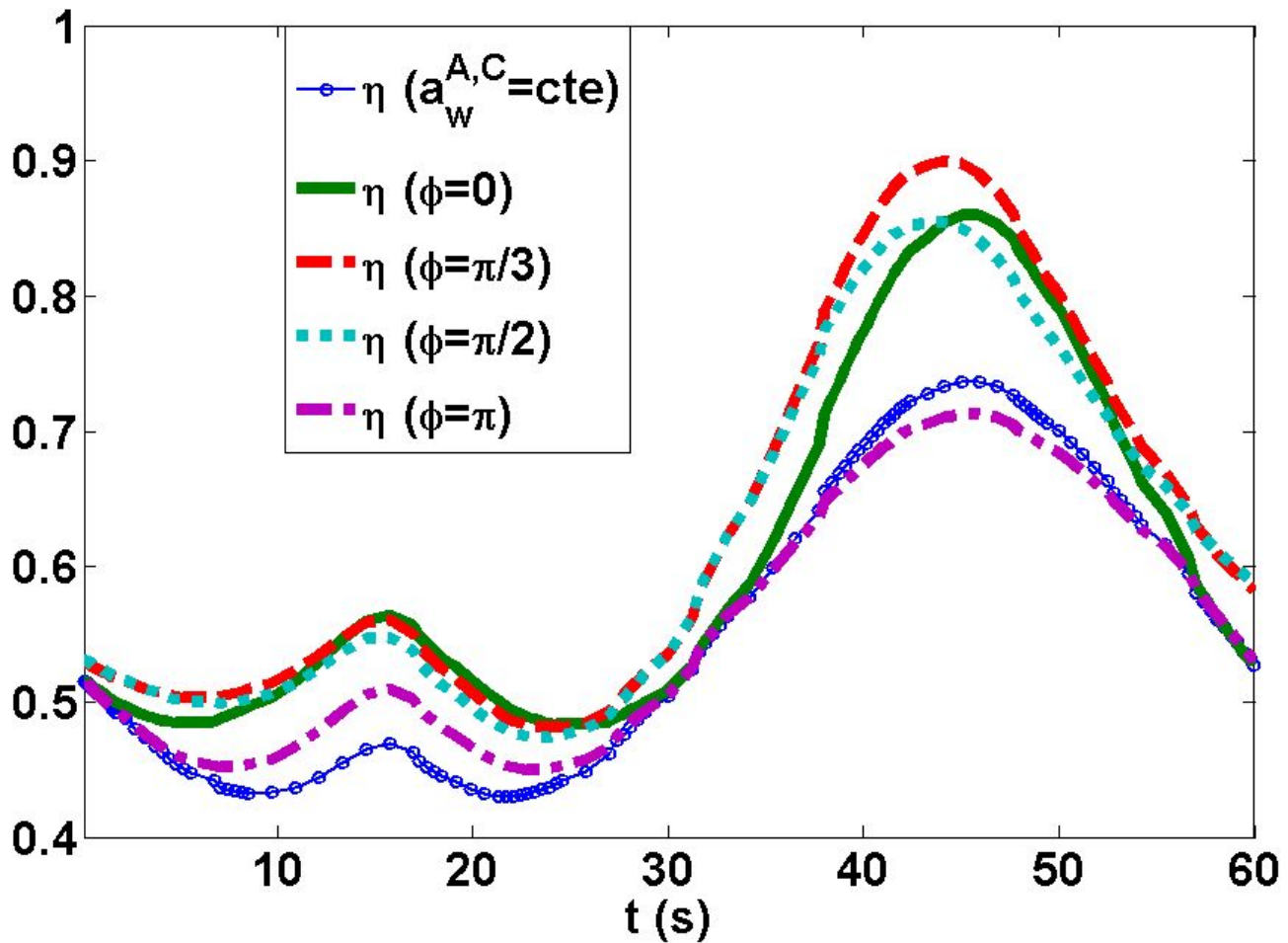


FIG. 4.14 – Comparaison du rendement électrique pour différents déphasages ϕ

En conclusion, dans le cas d'une demande de puissance dynamique, les simulations montrent qu'une meilleure régulation consiste à assurer une évolution dynamique des activités d'eau similaire à celle de la demande de puissance. En outre, les résultats soulignent qu'un déphasage de $\frac{\pi}{3}$ entre les activités de l'eau a pour conséquence le meilleur rendement électrique. Il convient de noter que cette valeur de déphasage est observée à partir des simulations et ne représente pas la valeur optimale. Cependant, elle montre, comme dans le cas statique, que la prise en compte du déphasage entre les activités d'eau engendre une amélioration pertinente du comportement de la cellule vis à vis de la réduction des pertes ohmiques.

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une stratégie de gestion d'eau dans la membrane électrolytique. L'objectif était la régulation du taux d'humidification de la membrane en fonction de la dynamique de la demande de puissance.

Dans un premier temps, le modèle des applications de transport est reformulé par rapport à l'ob-

jectif de la commande. Il a ainsi permis de montrer l'influence des fractions molaires sur les activités d'eau côtés anode et cathode.

Ensuite, nous avons exploité le modèle pour élaborer une stratégie de commande assurant une régulation de l'humidité en fonction de la demande de puissance. Cette exploitation est faite dans le but d'améliorer le rendement électrique. Les résultats ont montré que la stratégie de commande assurant une activité d'eau dynamique est plus avantageuse que celle assurant une activité d'eau statique. En outre, ils révèlent que la prise en compte du déphasage entre les activités cotés anode et cathode semble être une bonne solution pour l'amélioration du rendement de la pile.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse contribuent à la modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM à géométrie planaire. Parmi les différentes méthodes de modélisation, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la modélisation par équation d'état. Deux modèles dynamiques non linéaires destinés respectivement aux applications stationnaires et de transport sont présentés. Le modèle des applications de transport est exploité pour la régulation de l'humidité de la membrane afin d'améliorer le rendement électrique de la pile.

Dans une première partie de ce travail, une description détaillée du système et de ses phénomènes internes a montré que la pile à combustible est un système particulièrement complexe. Non seulement les paramètres physiques à étudier et à maîtriser sont nombreux mais ils présentent aussi des influences mutuelles conséquentes. Cette complexité est à l'origine de la restriction des modèles de la littérature. L'état de l'art réalisé nous a guidé à choisir l'approche et les critères convenables pour la modélisation afin de traduire aussi bien que possible le comportement réel du système et de répondre à ses problématiques.

Pour mieux modéliser la pile à combustible, il est nécessaire de situer son mode de fonctionnement en fonction de l'environnement dans lequel il se trouve. Dans ce sens, le chapitre deux est consacré à la modélisation de la pile pour des conditions d'utilisation dans les applications stationnaires. Le modèle prend en compte le couplage et l'interaction entre les différents phénomènes physiques internes de la pile. Le choix de l'approche semi-physique a permis de traduire sous forme d'équation d'état, l'évolution des processus internes du système moyennant une représentation analogique telle que le circuit électrique équivalent. La comparaison entre les données expérimentales et les résultats de simulation a montré que le modèle proposé répond à notre objectif de départ, à savoir, fournir un modèle traduisant un comportement proche du comportement réel de la pile dans de telles applications.

Le troisième chapitre propose un modèle qui répond au besoin des applications de transport. Les résultats de simulation ont confirmé la différence du comportement de la pile en fonction du contexte de son utilisation. A partir des conclusions tirées de ces simulations, une simplification du modèle afin

de réduire sa complexité a pu être opérée. La validation expérimentale, des deux modèles, sur la pile PEM 50 W a relevé que l'utilisation du modèle réduit nécessite de prendre quelques précautions dans le sens où son domaine de validité est limité à la phase de production de la pile. Ainsi, le choix de l'utilisation de l'un ou l'autre des deux modèles doit être effectué en fonction des degrés de complexité et de précisions désirés.

Dans la dernière partie de ce travail, le modèle de transport a été exploité pour la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique. Dans un premier temps, nous avons pu mettre en évidence la forte influence des fractions molaires d'eau injectée cotés anode et cathode sur l'humidité de la membrane ainsi que sur les performances électriques du système. Nous avons pu confirmer grâce à notre modèle que le comportement de la pile est plus sensible à la variation de l'eau injectée coté anode qu'à celle coté cathode. En plus, nous avons pu constater que le déphasage entre ces deux variables de commande joue un rôle important dans l'amélioration du rendement électrique. L'ensemble de ces résultats a été mis au service de la régulation de l'humidité dans la membrane. Contrairement au mode de régulation de l'humidité, largement utilisé dans la pratique, qui vise à régler l'activité de l'eau autour d'une valeur constante, nous avons pu montrer qu'une meilleure régulation consiste à assurer une évolution dynamique de ces activités. Cette évolution est proportionnelle à la variation de la demande de puissance.

En conclusion, ce travail a démontré l'utilité de la modélisation pour la compréhension des phénomènes physiques internes, la prédiction et l'amélioration du comportement des piles à combustible de type PEM. Cependant, de nouveaux développements sont nécessaires pour aller plus en avant dans notre modélisation :

- La nécessité de compléter le modèle par une étude thermique détaillée permettant l'adaptation du modèle sur le Stack tout entier. Une telle étude doit prendre en compte la distribution de la température au sein des composants ainsi que les interactions thermiques entre les cellules.
- La prise en compte du transfert diphasique de l'eau dans la cellule. En effet, le fonctionnement d'une pile avec condensation de la vapeur d'eau en eau liquide mérite d'être modélisé au vu des nombreux résultats expérimentaux signalant la présence d'eau liquide en sortie. Ce facteur est d'autant plus critique que la présence d'eau liquide nuit fortement au transport des gaz et peut se traduire par une forte diminution des performances électriques. Ce travail, couplé à la description des transferts de chaleur dans la cellule, permettrait d'analyser le comportement interne du Stack en fonctionnement en complément des informations globales relevées par les expériences.
- Face à la complexité du système, une approche analytique pour la synthèse d'une loi de commande est difficilement envisageable. Il serait donc intéressant de s'orienter vers des techniques hybrides combinant la modélisation analytique et les méthodes avancées d'intelligence artificielle, notamment les réseaux de neurones formels et la logique floue.

C'est dans cette optique que nous poursuivons nos travaux futurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Thomas and M. Zalbowitz, *Fuel Cells Green Power*. New Mexico : Los Alamos National Laboratory, 2000.
- [2] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, “Piles à combustible,” *Techniques de l’Ingénieur*, no. D 3340, 2001.
- [3] A. Corbeau. (2000) Les piles à combustible. [Online]. Available : www.annso.freesurf.fr
- [4] E. T. Services, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. West Virginia : National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [5] S. Thomas and M. Zalbowitz. (1999) Fuel cells green power, los alamos national laboratory. [Online]. Available : www.education.lanl.gov/resources/fuelcells
- [6] K. Kordesch and G. Simader, *Fuels Cells and Their Applications*. New York : Wiley, 1996.
- [7] J. Cooper, “Design analysis of pemfc bipolar plates considering stack manufacturing and environment,” *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 152–169, 2004.
- [8] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, “Bipolar plates for pem fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 3, pp. 1297–1302, 2005.
- [9] G. Hoogers, *Fuels Cell Technology Handbook*. Birkenfeld : CRC Press, 2003.
- [10] R. Saisset, “Contribution à l’étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques,” Ph.D. dissertation, Thèse Laboratoire d’Électrotechnique et d’Électronique Industrielle de l’ENSEEIH, Toulouse, FRANCE, 2004.
- [11] B. F. C. I. Park. (2005) The basic structure of a fuel cell. [Online]. Available : www.fuelcellpark.com
- [12] J. Lachaize, “Étude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible destinés à la traction,” Ph.D. dissertation, Thèse Laboratoire d’Électrotechnique et d’Électronique Industrielle de l’ENSEEIH, Toulouse, FRANCE, 2004.

- [13] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, and F. Prinz, *FUEL CELL FUNDAMENTALS*. New York : John Wiley and Sons, 2006.
- [14] L. Gerbaux, "Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale," Ph.D. dissertation, Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), Grenoble, FRANCE, 1996.
- [15] G. Fontès, "Modélisation et caractérisation de la pile pem pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques," Ph.D. dissertation, Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), Toulouse, FRANCE, 2005.
- [16] M. Boillot, "Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type pem," Ph.D. dissertation, Thèse Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy, FRANCE, 2005.
- [17] R. Mosdale, "Véhicules électriques à pile à combustible," *Techniques de l'Ingénieur*, no. D 5570, 2003.
- [18] F. C. 2000. (1999) Fuel cell basics / applications. [Online]. Available : www.fuelcells.org/basics/apps.html
- [19] Y. Bultel, P. Ozil, and R. Durand, "Modelling the mode of operation of pemfc electrodes at the particle level : influence of ohmic drop within the active layer on electrode performance," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, pp. 269–276, 1998.
- [20] T. Springer, M. Wilson, and S. Gottesfeld, "Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 3513–3526, 1993.
- [21] K. Broka and P. Ekdunge, "Modelling the pem fuel cell cathode," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, pp. 281–289, 1997.
- [22] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburgzev, O. Velez, and S. Srinivasan, "An evaluation of a macro-homogenous and agglomerate model for oxygen reduction in pemfcs," *Electrochimica Acta*, vol. 43, pp. 3767–3772, 1998.
- [23] Y. Bultel, P. Ozil, and R. Durand, "Modified thin film and agglomerate models for active layers of p.e. fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 43, pp. 1077–1087, 1998.
- [24] D. Bernardi and M. Verbrugge, "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte," *AIChE Journal*, vol. 37, pp. 1151–1163, 1991.
- [25] D. Bevers, M. WØhr, Yasuda, and K. Oguro, "Simulation for a polymer electrolyte fuel cell electrode," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, pp. 1254–1264, 1997.
- [26] L. Bletzacker, M. Prat, and M. Quintard, "Transport récatif en milieu poreux : surface effective," in *16e congrès français de mécanique*, Nice, FRANCE, 2003.
- [27] S. Jemei, "Modélisation par réseaux de neurone d'un générateur pem," Ph.D. dissertation, Thèse Laboratoire de recherche en Électronique, Électrotechnique et Systèmes (L2ES), Université de Technologie Belfort-Montbéliard (UTBM) - Université de Franche Comté (UFC), Belfort, FRANCE, 2004.

- [28] A. Sakhare, A. Davari, and A. Feliachi, "Control of solid oxide fuel cell for stand-alone and grid connection using fuzzy logic technique," *Journal of Power Sources*, vol. 135, pp. 165–176, 2004.
- [29] J. Schumacher, P. Gemmar, M. Denne, M. Zedda, and M. Stueber, "Control of solid oxide fuel cell for stand-alone and grid connection using fuzzy logic technique," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 143–151, 2004.
- [30] A. Franco, "Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère, une approche bond graph dimension infinie," Ph.D. dissertation, Thèse Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, FRANCE, 2005.
- [31] D. Chrenko, "Characterization of a polymer electrolyte fuel cell system - contribution to the study of fuel cell ageing," Ph.D. dissertation, Thèse Laboratoire de recherche en Électronique, Électrotechnique et Systèmes (L2ES), Université de Technologie Belfort-Montbéliard (UTBM) - Université de Franche Comté (UFC), Belfort, FRANCE, 2005.
- [32] I. Valero, "Interfaçage et contrôle commande de piles à combustible pour applications stationnaires et transport," Ph.D. dissertation, Thèse Université Joseph Fourier, Grenoble, FRANCE, 2004.
- [33] D. Candusso, "Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique," Ph.D. dissertation, Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), Grenoble, FRANCE, 2002.
- [34] F. Mueller, J. Brouwer, S. Kang, H. Kim, and K. Min, "Quasi-three dimensional dynamic model of a proton exchange membrane fuel cell for system and controls development," *Journal of Power Sources*, vol. 163, pp. 814–829, 2007.
- [35] P. Pathapati, X. Xue, and J. Tang, "A new dynamic model for predicting transient phenomena in a pem fuel cell system," *Renewable Energy*, vol. 30, pp. 1–22, 2005.
- [36] S. Yerramalla, A. Davari, A. Feliachi, and T. Biswas, "Modeling and simulation of the dynamic behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 104–113, 2003.
- [37] F. Jurado, "Modeling sofc plants on the distribution system using identification algorithms," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 205–215, 2004.
- [38] Y. Qi, B. Huang, and K. Chuang, "Dynamic modeling of solid oxide fuel cell :the effect of diffusion and inherent impedance," *Journal of Power Sources*, vol. 150, pp. 32–47, 2005.
- [39] Y. Qi, B. Huang, and J. Luo, "Dynamic modeling of a finite volume of solid oxide fuel cell : The effect of transport dynamics," *Chemical Engineering Science*, vol. 61, pp. 6057–6076, 2006.
- [40] J. Pukrushpan, A. Stefanopoulou, and H. Peng, "Modeling and control for pem fuel cell stack system," in *Proceedings of the American Control Conference*, Anchorage, USA, 8-10 Mai 2002, pp. 3117–3122.

- [41] J. Pukrushpan, H. Peng, and A. Stefanopoulou, "Simulation and analysis of transient fuel cell system performance based on a dynamic reactant flow model," in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, New Orleans, Louisiana, USA, 17-22 November 2002, pp. 1–12.
- [42] S. Caux, J. Lachaize, M. Fadel, P. Shott, and L. Nicod, "Modelling and control of a fuel cell system and storage elements in transport applications," *Journal of Process Control*, vol. 15, pp. 481–491, 2005.
- [43] M. Marchand, "Gestion de l'eau dans les piles à combustible," Ph.D. dissertation, Thèse Laboratoire de Thermohydraulique des Ecoulements Multiphasiques, Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Grenoble, FRANCE, 1998.
- [44] J. Amphlett, R. Mann, and B. Peppley, "On board hydrogen purification for steam reformation/pem fuel cell vehicle power plants," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 21, pp. 673–678, 1996.
- [45] L. Chiu, B. Diong, and R. Gemmen, "An improved small-signal model of the dynamic behavior of pem fuel cells," *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 40, pp. 970–977, 2004.
- [46] A. Schell, H. Peng, D. Tran, E. Stamos, C. Lin, and M. Kim, "Modelling and control strategy development for fuel cell electric vehicles," *Annual Reviews in Control*, vol. 29, pp. 159–168, 2005.
- [47] M. Lukas, K. Lee, and H. Ghezal-Ayagh, "Reduced-order dynamic model of carbonate fuel cell system for distributed generation control," in *Power Engineering Society Summer Meeting 2000, IEEE*, Seattle, USA, 16-20 July 2000, pp. 1965–1969.
- [48] J. Palsson, "Thermodynamic modelling and performance of combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems," Ph.D. dissertation, Department of Heat and Power Engineering, Lund University, Lund, SWEDEN, 2002.
- [49] W. Friede, "Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type pem," Ph.D. dissertation, Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy, FRANCE, 2003.
- [50] S. Ge and B. Yi, "A mathematical model for pemfc in different flow modes," *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 1–11, 2003.
- [51] E. Birgersson, "Modelling of transport phenomena in direct methanol and proton exchange membrane fuel cells," Ph.D. dissertation, Royal Institute of Technology, Department of Mechanics, Stockholm, SWEDEN, 2003.
- [52] F. Gasser, "An analytical, control-oriented state space model for a pem fuel cell system," Ph.D. dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, SWISS, 2005.
- [53] A. Kumar and R. Reddy, "Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell with metal foam in the flow-field of the bipolar/end plates," *Journal of Power Sources*, vol. 114, pp. 54–62, 2003.
- [54] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*. Oxford : Elsevier, 2005.

-
- [55] D. N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic Publishers : Springer, 2004.
- [56] E. Borel, *Traité du calcul des probabilités et de ses applications*. Paris : Gautier-Villars et cie, 1924.
- [57] D. Seborg, T. Edgar, and D. Mellichamp, *Process Dynamics and Control, 1st Edition*. New York : John Wiley and Sons, Inc, 1989.
- [58] D. Basmadjian, *Mass Transfer Principles and Applications*. Florida : CRC Press, 2004.
- [59] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained (Second Edition)*. West Sussex : John Wiley and Sons, 2003.
- [60] T. Springer, T. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 138, pp. 2334–2342, 1991.