



HAL
open science

Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM

Olivier Rallières

► **To cite this version:**

Olivier Rallières. Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM. Energie électrique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : . tel-00819317v1

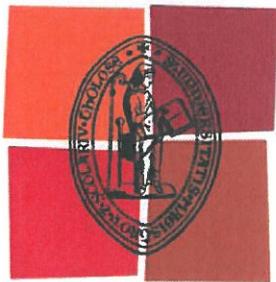
HAL Id: tel-00819317

<https://theses.hal.science/tel-00819317v1>

Submitted on 30 Apr 2013 (v1), last revised 13 Oct 2023 (v2)

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Génie Electrique

Présentée et soutenue par :
Olivier RALLIERES

le : lundi 14 novembre 2011

Titre :

Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM

JURY

Kodjo AGBOSSOU (Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières)
Daniel HISSEL (Professeur, FEMTO-ST/FCLAB, Belfort)
Nicolas GUILLET (Docteur Ingénieur, CEA, Grenoble)
Christophe BIDAULT (Ingénieur, Hélion Hydrogen Power, Aix-en-provence)

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique et Télécommunications (GEET)

Unité de recherche :

Laboratoire LAPLACE - UMR5213

Directeur(s) de Thèse :

Christophe TURPIN (Chargé de recherche, HDR, LAPLACE, Toulouse)
Stephan ASTIER (Professeur, LAPLACE, Toulouse)

Rapporteurs :

Delphine RIU (Maître de conférence, HDR, G2ELAB, Grenoble)
François LAPICQUE (Directeur de recherche, LRGP, Nancy)

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le contexte de la production et de l'utilisation du vecteur énergétique hydrogène dont le potentiel est très prometteur dans un paysage énergétique renouvelé. Plus exactement, cette étude traite des électrolyseurs et des piles à combustible de technologie PEM (membranes échanges de protons) fonctionnant à basse température. Dans une très large majorité, les études présentées ici se sont inscrites en partenariat étroit avec HELION Hydrogen Power, notamment dans le cadre du projet ANR AIRELLES (2008-2011).

Tout d'abord sont posées les bases de modèles (quasi-statique, dynamique petits signaux, dynamique forts signaux) génériques et applicables à une pile à combustible et à un électrolyseur. Les méthodologies de caractérisation ainsi que les techniques de paramétrisation de ces modèles utilisées sont ensuite exposées. L'intérêt de croiser toutes ces approches pour caractériser au plus juste les composants est illustré.

A partir de cette vision commune des deux composants, le document est scindé en trois parties :

- Une première partie porte sur une validation et une exploitation des modèles proposés via différentes études sur des piles à combustible alimentées en H_2 /air : 1) La recherche de signatures d'un engorgement et d'un assèchement d'une pile alimentée en H_2 /air. Ces signatures sont comparées à celles d'une pile alimentée en H_2/O_2 . 2) L'analyse des impacts d'harmoniques de courant hautes fréquences (représentatives d'un convertisseur continu-continu de type boost) sur un cœur de pile. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire FEMTO-ST/FCLAB (projet CNRS CO-CONPAC).
- Une seconde partie porte sur la validation et la paramétrisation des modèles proposés pour l'électrolyseur. Deux techniques originales ont été proposées et testées : la première consiste en une approche multispectres d'impédance et la seconde en une approche multibalayages basses fréquences.
- Une troisième partie décrit les moyens d'essais qui ont été conçus et déployés au cours de cette thèse aboutissant à une plateforme significative de tests dédiée à l'hydrogène sur le site l'INPT (Toulouse Labège).

Mots clefs :

Pile à combustible, Electrolyseur, Technologie PEM

Bancs et moyens d'essais

Modélisation et Caractérisation

Signatures de défauts rapides

Vieillessement sur harmoniques de courant

Abstract

This thesis is part of the production and use of hydrogen energy vector whose potential is very promising in a renewable energy landscape. More precisely, this study focuses on electrolysers and fuel cell using PEM technology (proton exchange membrane) operating at low temperature. Almost all the studies presented here were executed in close partnership with HELION Hydrogen Power; particularly in the context of the ANR project "AIRELLES" (2008-2011).

Firstly are presented bases for models (steady-state, small signal dynamics, large signal dynamics) that are generic and applicable to a fuel cell and an electrolyzer. The characterization methodologies and parameterization techniques used are then presented. The interest to interbreed all these approaches to exactly characterize the components is illustrated.

Using this common view of the two components, the document is divided into three parts:

- The first part focuses on validation and exploitation of the proposed models through various studies on H₂/air fuel cells: 1) The search for signatures of a flooding or a drying stack fuelled in H₂/air. These signatures are compared with stack fuelled in H₂/O₂. 2) The analysis of the impacts of high frequency current harmonics (representative of a DC-DC boost converter) on a cell heart. This work is part of collaboration with the laboratory FEMTO-ST/FCLAB (CNRS project CO-CONPAC).
- A second part focuses on the validation and parameterization of models proposed for the electrolyzer. Two new techniques have been proposed and tested: the first one is a multispectral impedance approach and the second one a low frequencies multi sweep approach.
- The third part describes the test facilities that have been designed and implemented in this thesis leading to a significant test platform dedicated to hydrogen on INPT site (Toulouse Labège).

Keywords :

Fuel cell, Electrolyzer, PEM technology

Benches and tests facilities

Modelling and Characterization

Signatures of early defaults

Aging by current harmonics

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été menés au Laboratoire PLASMA et Conversion d'Énergie (LAPLACE) à l'École Nationale Supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique, d'Informatique, d'Hydraulique et des Télécommunications (ENSEEIH) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, au sein du Groupe de recherche en Énergie Électrique et SYStémique (GENESYS).

Mes premiers remerciements iront à M. Maurice FADEL, directeur Adjoint du LAPLACE, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir fait confiance en acceptant l'aventure d'une thèse autofinancée en parallèle de mes activités professionnelles (Ingénieur de Maintenance chez Freescale Semi-conducteurs). Je remercie également Monsieur Xavier ROBOAM, responsable du groupe GENESYS, pour son accueil et toute l'attention qu'il a porté à mes différentes demandes (d'achats en particulier).

Je voudrais également remercier tous les membres du jury :

- Monsieur Kodjo AGBOSSOU, Directeur de l'école d'ingénierie et professeur titulaire du département de Génie électrique et génie informatique à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), responsable à l'institut de recherche sur l'hydrogène de l'UQTR des projets dans le domaine de Systèmes de production décentralisée et d'énergies renouvelables basées sur l'hydrogène et aussi des projets sur les véhicules électriques et à hydrogène, pour m'avoir fait l'immense honneur de présider le jury.
- Madame Delphine RIU, Maître de Conférences au G2ELAB de Grenoble et Monsieur François LAPICQUE, Directeur de recherche au LRGP de Nancy d'avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux. Merci de l'intérêt qu'ils ont accordé à notre travail et de leurs remarques très constructives.
- Monsieur Daniel HISSEL, Professeur au FEMTO-ST/FCLAB de Belfort pour ses questions pertinentes et sa coopération lors des projets CONPAC et CO-CONPAC. J'espère que ce type de collaboration pourra se poursuivre dans l'avenir.
- Monsieur Nicolas Guillet, Docteur Ingénieur au CEA à Grenoble, d'avoir accepté d'être membre du jury. Merci pour ses différentes remarques tout au long du manuscrit. Merci aussi pour ces passionnantes discussions au cours du projet AIRELLES concernant l'électrolyse PEM.
- Monsieur Christophe Bidault, Ingénieur chez Hélium Hydrogen Power à Aix-en-Provence pour sa collaboration sur les travaux autour de l'électrolyse PEM. Merci de sa confiance lors des essais effectués chez Hélium.

- Monsieur Stephan ASTIER, professeur à l'ENSEEIH, d'avoir co-encadré ces travaux. Merci pour toutes ces discussions sur les énergies renouvelables et notamment de m'avoir permis de l'accompagner au Vietnam pour encadrer un séminaire de formateurs. Merci pour sa bonne humeur et sa connaissance dans tous les domaines.
- Monsieur Christophe TURPIN, Chargé de recherche au CNRS, qui a encadré ces travaux mais aussi les précédents. En effet, il faut maintenant remonter à Février 2004, date de notre première rencontre au cours de laquelle Christophe m'a donné la possibilité d'effectuer mon mémoire de probatoire CNAM à ses côtés, puis nous avons continué ensemble sur un mémoire d'ingénieur CNAM en électrotechnique puis un Master2 en Génie électrique – système électrique pour enfin arriver à la thèse. Au cours de ce long périple, il a su être présent, il a su guider, tel un chef d'orchestre les différentes directions à suivre. Merci pour la rigueur qu'il impose à tous ces travaux et de ce fait la qualité à laquelle il les amène. Je voudrais ici lui exprimer mes plus profonds remerciements. J'espère que nous arriverons à travailler ensemble encore de longues années.

Je tiens aussi à remercier, ce que j'appellerai le cœur du laboratoire avec les différents personnels administratifs qui le compose : Carine BASTIE pour sa bonne humeur et le montage des différentes missions, Cécile DAGUILLANES sans qui la bibliothèque n'existerait plus, Valérie SCHWARZ et Catherine MOLL MAZELLA à qui j'ai fait passer plus de factures que tout le laboratoire réuni mais qui m'accueille malgré tout avec le sourire. Je ne pourrai dire qu'une chose sur la qualité du service administratif « Surtout ne changez rien ».

Mes remerciements s'adressent également au personnel technique du laboratoire : Jean-Marc Blaquièrre, Didier Ginibrièrre, Franck MOSSER, Sébastien VINNAC et Robert LARROCHE, pour leur aide et leurs précieux conseils dans de nombreux domaines.

J'adresse un immense Merci à mes compagnons de bureau mais aussi chez FREESCALE, Eric BRU et Didier FLUMIAN avec qui nous avons partagé et continuons de partager une aventure extraordinaire au sein du laboratoire. L'avenir seul pourra nous dire si celle-ci continuera au sein du laboratoire mais il est sûr qu'elle continuera à l'extérieur.

Je remercie tous les doctorants et permanents que j'ai pu côtoyer mais je ne peux hélas pas tous les citer tellement la liste est longue.

Et pour terminer, je voudrai remercier mes parents qui ont toujours cru en moi, mais plus particulièrement mon épouse Audrey qui a enduré une dizaine d'années de double vie en m'encourageant dans toutes mes démarches et qui a su gérer le quotidien afin de me laisser vivre ma passion. Merci, bien évidemment à mes deux Fils, Grégoire et Guillaume qui ont certainement souffert de la vie décalé de leur père par son travail à n'importe quelle heure du jour et de la nuit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	- 1 -
CHAPITRE I	- 7 -
I.1. Approche générique pour la modélisation d'une pile à combustible et d'un électrolyseur PEM	- 9 -
I.1.1. Principe de fonctionnement et structure interne supposée du composant de type PEM	- 10 -
I.1.2. Hypothèses de modélisation	- 11 -
I.1.3. Tension réversible du composant	- 12 -
I.1.3.1. Une source de tension théoriquement parfaite	- 12 -
I.1.3.2. Considérations thermodynamiques	- 12 -
I.1.3.3. Dépendance aux pressions et température de fonctionnement de la tension réversible	- 13 -
I.1.4. Tension réelle du composant	- 14 -
I.1.5. Phénomènes d'activation et de double couche électrochimique	- 14 -
I.1.5.1. Loi de Butler-Volmer	- 15 -
I.1.5.2. Loi de Tafel	- 15 -
I.1.5.3. Phénomènes de double couche électrochimique	- 16 -
I.1.5.4. Couplage phénomènes d'activation et de double couche électrochimique	- 16 -
I.1.6. Phénomènes de transport des espèces	- 17 -
I.1.6.1. Approche de la problématique espèce par espèce	- 18 -
I.1.6.2. Prise en compte des phénomènes de transport des espèces dans la loi de Butler-Volmer – Découplage et simplification.	- 23 -
I.1.6.3. Expression des pertes par diffusion au sein du composant en quasi-statique	- 24 -
I.1.6.4. Attribution d'une dynamique aux phénomènes de diffusion	- 27 -
I.1.7. Phénomènes ohmiques	- 31 -
I.1.8. Phénomènes de perméation des gaz	- 31 -
I.1.9. Modèle de la courbe de polarisation	- 33 -
I.1.10. Modèle dynamique fort signal	- 35 -
I.1.11. Modèle dynamique petit signal	- 36 -
I.2. Approche générique pour la caractérisation d'une pile à combustible et d'un électrolyseur PEM	- 39 -
I.2.1. Courbes de polarisation	- 40 -
I.2.1.1. Escaliers de courant	- 40 -
I.2.1.2. Balayages en courant TBF	- 41 -
I.2.1.3. Comparaison des deux techniques	- 41 -
I.2.2. Caractérisation dynamique petit signal	- 42 -
I.2.2.1. Spectroscopies d'impédance	- 42 -
I.2.2.2. Echelons de courant	- 44 -
I.2.3. Caractérisation dynamique fort signal par balayages en courant	- 44 -
I.2.4. Superposition de caractérisations	- 45 -
I.2.4.1. Escaliers de courant et spectroscopies d'impédance	- 45 -
I.2.4.2. Spectroscopies d'impédance ciblées et petits échelons de courant	- 45 -
I.2.4.3. Balayages en courant et spectroscopies d'impédance ciblées	- 46 -
I.2.5. Motifs proposés pour des caractérisations automatisées et complètes	- 46 -
I.3. Procédés de paramétrisation de la modélisation proposée	-48 -
I.3.1. Approche combinatoire minimale des caractérisations expérimentales	- 48 -
I.3.2. Approche multi spectres d'impédance	- 48 -
I.3.3. Approche multi balayages basses fréquences	- 50 -
I.3.4. Vers une exploitation combinatoire optimale et systématique des caractérisations expérimentales	- 50 -
I.4. Suivi des paramètres de la modélisation ou de grandeurs reconstituées pour nos analyses	- 51 -

I.5. Conclusion	- 52 -
CHAPITRE II	- 53 -
II.1. Etat de l'art	- 55 -
II.2. Expérimentations d'engorgements et assèchements	- 60 -
II.2.1. Caractéristiques du stack testé	- 60 -
II.2.2. Protocole de tests utilisé	- 60 -
II.2.2.1. Motif « SOH »	- 61 -
II.2.2.2. Motif « HFBFTBF »	- 63 -
II.2.2.3. Motif « profil SI »	- 63 -
II.2.3. Réalisation des essais	- 64 -
II.2.3.1. Assèchement anodique	- 65 -
II.2.3.2. Assèchement cathodique	- 65 -
II.2.3.3. Engorgement anodique	- 65 -
II.2.3.4. Engorgement cathodique	- 65 -
II.3. Analyse des spectroscopies d'impédance	- 66 -
II.3.1. Modèle utilisé	- 66 -
II.3.2. Estimation de la résistance électrique par différentes méthodes	- 67 -
II.3.2.1. Estimation à partir de spectroscopies d'impédance	- 67 -
II.3.2.2. Estimation à partir d'échelons de courant	- 69 -
II.3.3. Analyse des campagnes par deux méthodes	- 71 -
II.3.3.1. Méthode 1 : diagnostic basé grandeurs mesurées (profil SI)	- 72 -
II.3.3.2. Méthode 2 : diagnostic basé modèle (profil HFBFTBF)	- 78 -
II.3.3.3. Comparaison des analyses H ₂ /Air et H ₂ /O ₂	- 86 -
II.3.3.4. Perspectives en termes de diagnostic	- 86 -
II.4. Analyse des balayages	- 87 -
II.4.1. Introduction	- 87 -
II.4.2. Evolution de R _{coupure} au cours des balayages	- 88 -
II.4.3. Visualisation des différents balayages	- 88 -
II.5. Conclusion et perspectives	- 93 -
CHAPITRE III	- 95 -
III.1. etat de l'art	- 98 -
III.1.1. Interactions cœur PAC/convertisseurs statiques	- 98 -
III.1.2. Exploitation de ces interactions	- 101 -
III.2. Etat des lieux au début du projet co-conpac	- 104 -
III.3. Expérimentations réalisées	- 105 -
III.3.1. Protocoles expérimentaux pour les caractérisations	- 107 -
III.3.2. Moyens d'essais	- 108 -
III.3.2.1. Caractéristiques des piles testées	- 108 -
III.3.2.2. Les bancs d'essais	- 110 -
III.3.2.3. De la cohérence des caractérisations effectuées au LAPLACE et au FEMTO-ST/FCLAB	- 113 -
III.4. Analyses	- 116 -
III.4.1. Analyse des caractérisations effectuées au LAPLACE	- 116 -
III.4.1.1. Extraction de la résistance électrique	- 117 -
III.4.1.2. Comparaison des différentes techniques pour tracer les courbes de polarisation	- 120 -

III.4.1.3. Modélisation utilisée pour l'analyse des courbes de polarisation	- 122 -
III.4.1.4. Modélisation des courbes de polarisation issues des balayages en courant à 10mHz	- 122 -
III.4.1.5. Modélisation des courbes de polarisation tracées en escalier (équivalent à 0.278mHz)	- 128 -
III.4.1.6. Conclusion sur l'analyse des caractérisations effectuées au LAPLACE	- 132 -
III.4.2. Analyse des caractérisations effectuées au FEMTO-ST/ FCLAB	- 132 -
III.4.2.1. Comparaison préliminaire des piles avant et après le vieillissement	- 132 -
III.4.2.2. Première approche : suivi temporel de grandeurs mesurées	- 133 -
III.4.2.3. Deuxième approche : suivi temporel de paramètres de modèles identifiés	- 138 -
III.4.2.4. Vérification de l'effet de la capacité de double couche	- 150 -
III.5. vers l'étude des interactions Convertisseurs statiques/ Electrolyseurs	- 151 -
III.6. Conclusion	- 153 -
CHAPITRE IV	- 157 -
IV.1. Etat de l'art	- 159 -
IV.1.1. Etat de l'art sur les technologies des électrolyseurs d'eau	- 159 -
IV.1.2. Etat de l'art sur la modélisation des électrolyseurs PEM	- 162 -
IV.2. Expérimentations réalisées	- 166 -
IV.2.1. Caractéristiques de la monocellule testée	- 166 -
IV.2.2. Protocole d'essais	- 167 -
IV.2.2.1. Séquence 1	- 167 -
IV.2.2.2. Séquence 2	- 168 -
IV.2.2.3. Essais réalisés	- 168 -
IV.3. Comparaison de deux méthodes pour tracer la courbe de polarisation	- 169 -
IV.4. Approche qualitative des balayages	- 172 -
IV.4.1. Balayages en courant d'amplitudes 0.5 A/cm ²	- 173 -
IV.4.2. Balayages en courant : 1 A/cm ²	- 177 -
IV.4.3. Balayages en courant : 2 A/cm ²	- 178 -
IV.5. Validation de notre modèle d'impédance pour l'électrolyseur	- 179 -
IV.5.1. Spectres d'impédance expérimentaux	- 180 -
IV.5.2. Premier modèle testé de 0 à 0.5 A/cm ²	- 183 -
IV.5.3. Deuxième modèle testé de 0 à 0.5 A/cm ²	- 184 -
IV.5.4. Comportement du deuxième modèle avec de plus fortes densités de courant de 0.6 à 0.8 A/cm ²	- 187 -
IV.5.5. Comportement du deuxième modèle testé avec les spectres des densités de courant croissantes	- 189 -
IV.5.6. Troisième modèle testé de 0 à 1.1 A/cm ² : notre modèle final	- 191 -
IV.6. Exploitation combinatoire de l'approche multi spectres d'impédance et de la courbe de polarisation	- 193 -
IV.6.1. Application du procédé à la courbe 40°C 5 barg	- 193 -
IV.6.2. Comparaison des résultats avec une approche classique ne dissociant pas les différentes pertes par diffusion	- 194 -
IV.6.3. Récapitulatif des résultats pour la courbe de polarisation à 40°C et 5 barg.	- 195 -
IV.6.4. Application du procédé aux courbes à 40°C, 50°C, 60°C et 70 °C (0 ; 0.5 A/cm ²)	- 198 -
IV.6.5. Conclusion	- 200 -
IV.7. Exploitation combinatoire multi spectres d'impédance/ courbe de polarisation/ balayages en courant basses fréquences	- 201 -
IV.8. Approche Multi balayages	- 205 -

IV.9. Conclusion	- 206 -
CHAPITRE V	- 209 -
V.1. LES BANCS PAC	- 210 -
V.1.1. Cahier des charges	- 211 -
V.1.2. Les châssis des bancs	- 211 -
V.1.3. Eléments dimensionnants des bancs	- 212 -
V.1.3.1. Choix des débitmètres	- 213 -
V.1.3.2. Choix des vannes de régulation	- 214 -
V.1.3.3. Choix des transmetteurs de pression	- 215 -
V.1.3.4. Les régulateurs	- 216 -
V.1.3.5. La centrale de supervision	- 217 -
V.1.3.6. Partie puissance électrique de la PAC	- 218 -
V.1.4. Le groupe de régulation thermique	- 220 -
V.1.5. Les mesures électriques	- 221 -
V.1.5.1. Les tensions cellules et stack	- 221 -
V.1.5.2. Mesure du courant	- 222 -
V.1.5.3. Influence des différentes bandes passantes sur la mesure	- 223 -
V.1.6. Les parties fluidiques	- 223 -
V.1.7. Parties électriques des bancs	- 224 -
V.1.8. Sécurité Gaz	- 225 -
V.1.9. Bilan des plages de fonctionnement couvertes	- 226 -
V.1.10. Photos des bancs PAC du LAPLACE	- 226 -
V.2. Développement d'une nouvelle plateforme d'essais dédiée hydrogène	- 227 -
V.2.1. Une problématique multidisciplinaire	- 228 -
V.2.2. Aménagement extérieur	- 230 -
V.2.3. La sécurité	- 231 -
V.2.4. Photos de la plateforme	- 233 -
V.3. Conclusion	- 236 -
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	- 239 -
ANNEXE A	- 245 -
A.1. Diffusion au sein d'une seule couche	- 247 -
A.2. Diffusion au sein de deux couches	- 252 -
A.3. Du transport des protons	- 260 -
A.4. Loi de Butler-Volmer « globalisée »	- 265 -
ANNEXE B	- 269 -
B.1. Relevés à 40°C et 5barg	- 271 -
B.2. Relevés à 50°C et 5barg	- 273 -
B.3. Relevés à 60°C et 5barg	- 275 -
B.4. Relevés à 70°C et 5barg	- 277 -

Introduction générale

L'hydrogène est un vecteur énergétique appelé à jouer un rôle important dans un paysage énergétique en plein renouvellement. La pénétration des énergies renouvelables (éolien, photovoltaïque...), qui semble à présent inéluctable, pourrait d'ailleurs accélérer son déploiement. Effectivement, l'intermittence de ces énergies renouvelables nécessitera tôt ou tard des solutions de stockage massives au-delà d'un certain de taux de pénétration sur les grands réseaux électriques, taux de pénétration dont la valeur est d'ailleurs mal connue à ce jour. Les capacités des réseaux filaires à accepter cette pénétration sont en revanche beaucoup plus limitées et il est impossible d'envisager un déploiement massif des énergies renouvelables, pour tendre pourquoi pas vers l'autonomie énergétique de ces îles, sans l'associer à des solutions de stockage d'énergie électrique. Ainsi, les réseaux filaires pourraient constituer les premiers débouchés industriels pour le stockage d'énergie via l'hydrogène. Rappelons que cette solution de stockage consiste à associer un tandem pile à combustible/ électrolyseur à des réservoirs de gaz, l'ensemble constituant ce que nous pouvons appeler une « batterie à hydrogène ». Les principaux concurrents sont la batterie sodium/soufre et la batterie redox-flow. Si les applications automobiles sont les plus médiatisées et celles qui font l'objet des investissements de développement les plus massifs, il ne faut pas donc perdre de vue les applications stationnaires qui pourraient être les premières à se concrétiser industriellement. D'ailleurs, les marchés des technologies de l'hydrogène, qui semblent se présenter à court terme, sont ceux de la production de l'hydrogène par voie électrolytique.

Les technologies des piles à combustible sont variées, mais les plus prometteuses sont sans doute la technologie à membranes échangeuses de protons (PEM-FC) et celle à oxydes solides (SO-FC). Jusqu'à présent, les premières fonctionnent à basse température (<80°C) et les secondes à hautes températures (>600°C). Mais depuis ces dernières années, nous voyons apparaître de nouvelles catégories de piles fonctionnant sur une gamme de températures intermédiaires. Ces derniers développements sont principalement motivés par les besoins des applications automobiles en composants fonctionnant à une température suffisamment élevée pour ne pas conduire à des solutions de refroidissement trop lourdes et volumineuses. Malgré tout, la technologie PEM reste de loin la plus mature et la plus proche de l'industrialisation.

Les technologies des électrolyseurs sont moins variées, sans doute parce que les développements sont jusqu'à présent nettement moins importants que ceux des piles à combustible. Trois technologies se détachent très nettement : la technologie alcaline (A-E), celle à membranes échangeuses de protons (PEM-E) et celle à oxydes solides (SO-E). La technologie alcaline est une solution industrielle depuis des dizaines d'années et constitue la quasi-totalité des électrolyseurs actuellement implantés à travers le monde. La technologie PEM-E semble un peu plus mûre que pour les cas des piles PEM-FC et semble être prédestinée à détrôner à terme la technologie alcaline, dont les problèmes de maintenance sont importants. La technologie SO-E n'en est en revanche encore qu'à l'étape de recherche, comme la SO-FC.

Concentrons-nous à présent sur la technologie PEM, une des plus prometteuses sur le court/moyen terme, aussi bien pour les piles à combustible que pour les électrolyseurs comme nous l'avons vu juste avant. Leur faisabilité n'est plus à prouver à ce jour. Pour les piles à combustible PEM-FC, les verrous restent à ce jour leur coût et leur durée de vie, dont les optimisations respectives ne vont malheureusement dans le même sens. Pour les électrolyseurs PEM-E, le verrou principal est le coût car la durée de vie est a priori (très) élevée : ce coût est à mettre au regard de la solution industrielle actuelle, à savoir la technologie alcaline.

Introduction générale

Les travaux du LAPLACE sur les composants de type PEM ont commencé en 1999 par les piles à combustible PEM-FC pour s'étendre aux électrolyseurs PEM-E à partir de 2004. Plus exactement, les travaux se sont concentrés sur la technologie H₂/O₂ pour les piles à combustible PEM-FC conduisant peu à peu le LAPLACE à s'interroger sur leurs capacités à fonctionner en mode inverse, pour aboutir à des travaux plus spécifiques sur l'électrolyseur PEM-E. Les travaux allant vers l'étude de la réversibilité des piles à combustible ont ainsi été momentanément suspendus pour bien comprendre toutes les spécificités d'un électrolyseur PEM-E au regard d'une pile à combustible PEM-E. Ces travaux sur la réversibilité ont depuis été relancés en 2010.

Au fil des études, il nous est apparu progressivement qu'une pile à combustible optimisée n'était pas un bon électrolyseur et réciproquement. Par exemple, les matériaux utilisés pour un électrolyseur, particulièrement pour l'électrode positive, sont différents de ceux d'une pile à combustible car travailler au dessus de 1.23V est problématique pour le carbone et le platine. De plus, les procédés à mettre en œuvre autour des composants diffèrent assez sensiblement, notamment lorsqu'il s'agit de monter la pression de fonctionnement de l'électrolyseur.

Malgré ces différences constitutives et de mises en œuvre, il nous est apparu, également progressivement, que les phénomènes physico-chimiques impliqués dans ces deux composants étaient de mêmes natures, et de ce fait qu'il était sans doute envisageable de les appréhender similairement.

La modélisation des piles à combustible PEM H₂/O₂ a débuté en 2000 avec le DRU de Julian van der MERWE [MER-2002], s'est développée lors de la thèse de Rémi SAISSET [SAI-2004], a été clairement assise dans la thèse de Guillaume FONTES [FON-2005] et a été étendue à celle des piles à combustible PEM H₂/air dans la thèse de Marwan ZEIDAN [ZEI-2011]. Celle des électrolyseurs PEM a débutée en 2004 avec la thèse de Samer RABIH [RAB-2008].

La caractérisation et la modélisation des piles à combustible et des électrolyseurs PEM a donc constitué très clairement un des fils conducteur des travaux du LAPLACE au cours de la dernière décennie. Les travaux de notre thèse ont hérité des résultats des nombreuses études menées sur cette thématique au LAPLACE. Ils visent à les confirmer et surtout à les affiner.

Dans son Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) [TUR-2008], Christophe TURPIN avait postulé pour un modèle générique de pile à combustible réversible PEM (ou encore d'électrolyseur réversible). Dans notre thèse, nous n'aborderons pas la notion de réversibilité. Mais, nous resterons sur « une approche générique » de la caractérisation et la modélisation des piles à combustible et des électrolyseurs PEM, « généricité » signifiant les recours à des outils communs.

Ainsi, cette thèse a eu pour ligne directrice une approche commune pour la caractérisation et la modélisation des piles à combustible et des électrolyseurs PEM.

La validation de la modélisation peut être soit directe comme c'est le cas dans le chapitre IV dont l'objectif est de valider le modèle proposé pour l'électrolyseur PEM, soit indirecte par l'utilisation du modèle proposé pour des analyses fines de campagnes d'essais autour de piles à combustible PEM alimentées en H₂/air comme c'est le cas dans les chapitres II et III.

Tous ces travaux visent également clairement à éprouver les caractérisations communes que

nous proposons pour la pile et l'électrolyseur, ainsi que de développer des méthodologies d'exploitation associées, afin de paramétrer avec un indice de confiance le plus élevé possible les modèles.

Une des grandes motivations de la modélisation dans cette thèse est clairement la quantification des différentes pertes (activation, diffusion, ohmiques) au sein du composant lors des différentes situations vécues. Avec ces lignes directrices, nous avons repris plusieurs questions soulevées dans nos précédents travaux (thèse G. FONTES [FON-2005], thèse S. RABIH [RAB-2008], thèse V. PHLIPPOTEAU [PHL-2009]) et avons essayé d'apporter de nouveaux éclairages.

Notre manuscrit se décompose en cinq chapitres :

- Chapitre I : Approche générique pour la caractérisation et la modélisation des piles à combustible et des électrolyseurs PEM
- Chapitre II : Analyses d'assèchements et d'engorgements d'une PAC H₂/air
- Chapitre III : Interactions convertisseurs statiques et piles à combustible
- Chapitre IV : Validation de la modélisation proposée d'un électrolyseur PEM
- Chapitre V : Développements de moyens d'essais dédiés hydrogène pour le LAPLACE

Dans le chapitre I est tout d'abord explicitée l'approche générique de modélisation d'une pile à combustible et d'un électrolyseur PEM. La modélisation est déclinée en régimes quasi-statique, dynamique fort signal et dynamique petit signal en veillant à garder la cohérence globale. Le même phénomène est ainsi regardé via différentes fenêtres fréquentielles. Pour ces développements, nous avons opté pour une représentation graphique avec des circuits électriques comme cela avait été initié dans la thèse de G. FONTES [FON-2005]. Une seconde partie porte ensuite sur les caractérisations expérimentales que nous prescrivons pour paramétrer cette modélisation. Balayages sinusoïdaux en courant basses fréquences, marches d'escalier (échelons de courant), spectroscopies d'impédance entrelacées, combinaison de ces signaux sont ainsi décrits. Une troisième partie traite de l'exploitation de ces données expérimentales pour la paramétrisation de la modélisation : une exploitation combinatoire des différentes caractérisations est proposée dans l'objectif d'augmenter l'efficacité, la rapidité et l'indice de confiance de la paramétrisation.

Les chapitres II et III s'intéressent au comportement d'une PAC H₂/air dans différentes situations : assèchements/engorgements et confrontation à des ondulations de courant hautes fréquences. Ces études ont constitué un très bon cadre pour éprouver notre caractérisation et notre modélisation sur des piles alimentées en H₂/air alors que nos travaux avaient porté jusqu'ici essentiellement sur des piles alimentées en H₂/O₂.

Le chapitre II vise à rechercher des signatures d'engorgements et d'assèchements anodiques ou cathodiques. Il est introduit par un état de l'art sur l'analyse de ces phénomènes. Il se poursuit par des analyses d'essais menés sur une pile à combustible H₂/air de la société HELION Hydrogen Power. L'objectif est de tenter de faire ressortir des signatures d'engorgements et d'assèchements, idéalement de les localiser (anode ou cathode) avec des caractérisations et des extractions les plus simples possibles en vue d'une exploitation industrielle. Ces travaux font suite à ceux menés dans la thèse de V. PHLIPPOTEAU [PHL-

2009] qui visait les mêmes objectifs dans le cas d'une pile alimentée en H_2/O_2 . Une comparaison finale des conclusions de ces deux études est ainsi proposée.

Le chapitre III porte sur les interactions convertisseurs statiques/ cœurs de piles à combustible. Plus exactement, l'objectif est d'apporter des éléments de réponse à la question de l'impact ou non des harmoniques de courant, générées par principe de fonctionnement par les convertisseurs statiques, sur le vieillissement d'un cœur de pile à combustible H_2 /air. Ces travaux font suite au LAPLACE à ceux menés dans la thèse de G. FONTES [FON-2005] où il avait été mis en évidence le rôle fondamental des phénomènes de double couche dans ces interactions. Les travaux de notre thèse ont été menés en étroite collaboration avec FEMTO-ST/FCLAB de Belfort où se sont déroulées les deux campagnes de vieillissement de 1000h avec et sans ondulations de courant dans le cadre du projet CNRS « CO-CONPAC ». Les ondulations de courant appliquées sont celles typiques d'un convertisseur élévateur de tension (boost). Après un état de l'art des études effectuées sur ces interactions convertisseurs/piles, différentes analyses, poussées aussi loin que possible, sont menées à partir des nombreuses caractérisations qui ont été menées au LAPLACE (avant et après les campagnes de vieillissement) et au FEMTO-ST/FCLAB (avant, pendant et après les campagnes) pour comprendre ces interactions et tenter de quantifier leurs impacts sur les différents phénomènes (activation, diffusion, ohmiques) qui prennent place au sein d'une pile à combustible.

Le chapitre IV est, quant à lui, consacré à la validation de notre modélisation d'un électrolyseur PEM proposée dans le chapitre I. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de la thèse de S. RABIH [RAB-2008] qui avait commencé à valider certains aspects de cette modélisation, mais avec un électrolyseur commercial de toute petite puissance destiné à des applications pédagogiques. Ils se positionnent dans le cadre du projet ANR « AIRELLES » qui visait à faire émerger de nouveaux matériaux pour l'électrolyseur PEM. Ce chapitre débute par deux rapides états de l'art respectivement sur les développements technologiques des électrolyseurs et sur la modélisation d'un électrolyseur PEM. Après avoir présenté les campagnes de caractérisation menées sur un électrolyseur fabriqué par la société HELION Hydrogen Power et fonctionnant sous pression, s'ensuivent alors nos cheminements pour valider notre modélisation : approche multi spectres d'impédance, couplage de cette approche avec la courbe de polarisation, couplage avec les balayages en courant sinusoïdaux basses fréquences et enfin approche multi balayages.

Pour terminer, le chapitre V porte sur notre contribution au cours de cette thèse au développement de moyens d'essais dédiés à l'hydrogène pour le LAPLACE. Premièrement sont décrits les deux bancs de tests de piles à combustible mis en place. Deuxièmement sont explicitées les différentes étapes de la réalisation de la nouvelle plateforme hydrogène du LAPLACE. Ces travaux ont constitué une part très importante de cette thèse.

CHAPITRE I

APPROCHE GÉNÉRIQUE POUR LA CARACTÉRISATION ET LA MODÉLISATION DES PILES À COMBUSTIBLE ET ÉLECTROLYSEURS DE TYPE PEM

INTRODUCTION

Depuis le début de ses travaux autour de l'hydrogène en 1999, le LAPLACE a pour fil conducteur la caractérisation et la modélisation des piles à combustible PEM et celles des électrolyseurs PEM. La modélisation des piles à combustible PEM H_2/O_2 a débuté en 2000 avec le DRU de Julian van der MERWE [MER-2002], s'est développée lors de la thèse de Rémi SAISSET [SAI-2004] et a été clairement assise dans la thèse de Guillaume FONTES [FON-2005]. Celle des électrolyseurs PEM a débuté en 2004 avec la thèse de Samer RABIH [RAB-2008]. Nos travaux se positionnent donc dans la suite de tous ces travaux : ils visent à les confirmer toujours plus et surtout à les affiner.

Dans l'HDR de Christophe TURPIN [TUR-2008], l'auteur avait postulé pour un modèle générique de pile à combustible réversible PEM (ou encore d'électrolyseur réversible). Dans notre thèse, nous n'aborderons pas la notion de réversibilité. Mais, nous resterons sur une « approche générique » de la caractérisation et la modélisation des piles à combustible et des électrolyseurs PEM. Nous entendons par « générique » pour la caractérisation, l'utilisation des mêmes types de signaux d'excitation. La « généralité » côté modélisation signifie que les mêmes types de phénomènes sont mis en jeu au sein de ces composants et qu'ils vont être modélisés par des lois formellement identiques. Les mêmes outils et procédés vont donc pouvoir être déclinés pour la paramétrisation de la modélisation.

L'apport des travaux de notre thèse *côté pile à combustible* réside dans la **validation de la modélisation dans le cas d'une alimentation H_2 /air jusqu'ici validée en H_2/O_2** . Plusieurs validations de la modélisation sont proposées au cours des chapitres II et III via son exploitation pour l'analyse d'essais expérimentaux. Soulignons que nos travaux se sont déroulés en parallèle de ceux de Marwan ZEIDAN [ZEI-2010] qui portaient sur la modélisation d'une micro-pile à combustible à respiration. Dans ces travaux, l'approche générique exposée dans ce chapitre n'a pas été remise en cause, bien au contraire : ces travaux ont même montré qu'il était possible d'y coupler un modèle du contenu en eau d'une pile à combustible.

Côté électrolyseur, les bases de la modélisation que nous utilisons ont été posées dans l'HDR de Christophe TURPIN [TUR-2008] et reprises dans la thèse de Samer RABIH [RAB-2008]. Nous les reprenons ici en y apportant **plusieurs éclaircissements et approfondissements sur le transport des espèces**. Le chapitre IV sera consacré à la **validation expérimentale de cette modélisation**.

Le présent chapitre sera décomposé en trois parties : la première expose l'approche générique de modélisation, la seconde est consacrée à celle de la caractérisation et la troisième à celle des procédés de paramétrisation.

Les sigles PAC et ELYZ désigneront respectivement une pile à combustible et un électrolyseur. Nous parlerons de « composant » pour désigner indifféremment une pile à combustible ou un électrolyseur.

I.1. APPROCHE GÉNÉRIQUE POUR LA MODÉLISATION D'UNE PILE À COMBUSTIBLE ET D'UN ÉLECTROLYSEUR PEM

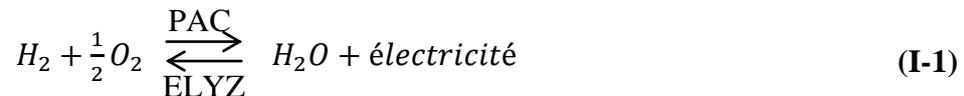
La modélisation qui va être exposée dans cette partie vise essentiellement à décrire la réponse en tension d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur à une excitation en courant. C'est pourquoi nous opterons pour un formalisme de type « circuits électriques » dans la continuité

de la thèse de Guillaume FONTES [FON-2005].

La modélisation présentée ici ne permet pas en revanche de décrire le comportement des composants lors de changements de conditions opératoires : échelon de pression ou de débit, montée en température du composant... Dans [RAB-2008], certaines bases ont été lancées au LAPLACE, mais n'ont pas pu être reprises dans nos travaux par manque de temps. Les conditions opératoires seront donc supposées constantes et maîtrisées.

I.1.1. Principe de fonctionnement et structure interne supposée du composant de type PEM

La réaction globale mise en jeu pour les deux composants s'exprime par :



Comme dans tout composant électrochimique, ce sont en fait deux demi-réactions qui prennent place au sein du composant de type PEM :

Electrode négative :



Electrode positive :



Les protons vont traverser la membrane séparant les deux électrodes et les électrons, après avoir transité dans une électrode, rejoindront l'autre électrode via un circuit électrique extérieur au composant (Figure I-1). Ces deux demi-réactions nécessitent l'intervention d'un catalyseur : typiquement le platine à l'électrode négative ; concernant l'électrode positive, ce sera également typiquement du platine dans le cas d'une pile à combustible et typiquement de l'oxyde d'iridium pour l'électrolyseur. Des alternatives (alliages bi ou tri métalliques...) à ces catalyseurs typiques font l'objet d'importantes recherches depuis de nombreuses années.

Nous préférons adopter les termes d' « électrode négative » et d' « électrode positive » car les rôles d'anode et de cathode dépendent du composant : l'anode (lieu d'une oxydation) est l'électrode négative pour une pile à combustible et l'électrode positive pour un électrolyseur ; la cathode (lieu d'une réduction) est l'électrode positive pour une pile à combustible et l'électrode négative pour un électrolyseur.

Sur la Figure I-1 est représentée la structure interne typique d'une cellule d'un composant de type PEM. Nous y retrouvons les deux électrodes séparées par l'électrolyte. Chaque électrode est composée d'une couche catalytique ou active (AL = Active Layer) où est localisé le catalyseur et d'une « zone diffusive ». Cette zone diffusive peut être une classique couche de diffusion (GDL = Gas Diffusion Layer) pour une pile à combustible, un poreux seul pour un

électrolyseur ou encore une combinaison couche de diffusion GDL et poreux pour un électrolyseur. Le rôle de cette zone diffusive est d'homogénéiser la répartition des réactifs sur la surface du composant.

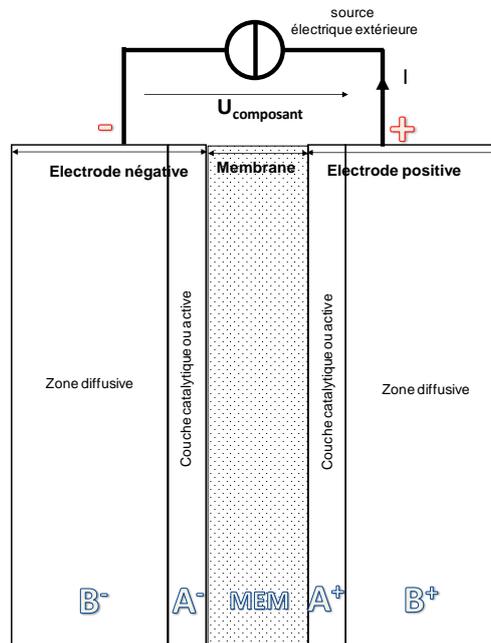


Figure I-1 : Schéma de la structure interne typique d'une cellule d'un composant de type PEM

Comme nous allons le détailler dans la suite, la réaction va s'accompagner de plusieurs pertes irréversibles :

- les pertes liées au transport des différentes espèces dans les électrodes (amenée des réactifs ou évacuation des produits de la réaction).
- les pertes d'activation liées aux cinétiques de réaction dans les couches actives.
- les pertes liées au transport de charges (pertes ohmiques) dans la membrane (protons) et les électrodes (électrons).

Nous pouvons remarquer que nous n'avons pas fait apparaître la chaleur dans la réaction globale (I-1), aspect fondamental dans les composants électrochimiques. D'un point de vue théorique, une pile à combustible met en jeu une réaction exothermique et un électrolyseur une réaction endothermique. En pratique, les deux réactions seront exothermiques au sein d'un composant de type PEM à cause des différentes pertes que nous venons de décrire et il faudra refroidir le composant afin notamment de ne pas détruire les membranes actuelles qui ne supportent pas des températures supérieures à 90°C.

I.1.2. Hypothèses de modélisation

Les hypothèses de haut niveau que nous posons sont les suivantes :

- Température et pression de fonctionnement du composant constantes.
- Les réactifs, supposés sans impureté, sont amenés en quantités suffisantes (H_2 et O_2 /air pour la PAC ; eau pour l'ELYZ).
- Les produits des réactions (eau pour la PAC ; H_2 et O_2 pour l'ELYZ) sont évacués continûment.
- Pas de phénomènes parasites considérés à l'exception de la perméation des gaz (crossover).

- Le vieillissement n'est pas modélisé.

Certaines autres hypothèses, plus fines, seront posées au fil du développement.

Nous ne séparerons pas la contribution des électrodes (modélisation à « électrodes combinées »), mais nous garderons en tête pour les interprétations physiques :

- que les pertes d'activation sont très nettement supérieures au niveau de l'électrode positive (lieu de la consommation ou de la création d'oxygène suivant le composant) comparativement à celles au niveau de l'électrode négative (lieu de la consommation ou de la création d'hydrogène suivant le composant).
- que les pertes dues au transport des espèces sont, elles aussi, très nettement supérieures à l'électrode négative là où a lieu la production ou la consommation d'eau suivant le composant.

Nous adopterons la convention « générateur » pour tout notre développement, c'est-à-dire que le courant est positif pour une pile à combustible et négatif pour un électrolyseur. Cela peut rajouter une petite difficulté de compréhension en ce qui concerne l'électrolyseur, notamment par rapport à la littérature où la convention « récepteur » est généralement retenue (le courant traité est alors positif). Mais, nous n'avons en fait pas vraiment le choix dans notre démarche qui se veut générique.

I.1.3. Tension réversible du composant

I.1.3.1. Une source de tension théoriquement parfaite

La tension « réversible », encore appelée « potentiel réversible » ou « potentiel théorique » par certains, aux bornes d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur est donnée par :

$$E_{rev} = \frac{|\Delta G|}{2F} \quad (\text{I-4})$$

où :

- ΔG est l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs de la réaction ($\approx \pm 235$ kJ/mol à 25°C et à 1 bar).
- F est la constante de Faraday (96485 C/mol).
- $n=2$ correspond à la quantité d'électrons échangée lors de la réaction.

D'un point de vue théorique, une pile à combustible ou un électrolyseur est une source de tension parfaite qui peut respectivement générer ou recevoir de l'énergie sans pertes. Le cœur de notre modélisation sera donc une source de tension parfaite imposant E_{rev} .

I.1.3.2. Considérations thermodynamiques

Comme dans tout composant électrochimique, seule l'énergie libre de la réaction ΔG peut se transformer en électricité (PAC) ou réciproquement (ELYZ) comme le traduit mathématiquement l'équation (I-4). La différence d'énergie est échangée sous forme de chaleur avec l'environnement.

Dans le cas de la pile à combustible, la chaleur ($T\Delta S < 0$) est donnée à l'environnement :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I-5})$$

Où :

- ΔH est l'enthalpie de la réaction (≈ -285 kJ/mol à 25°C et à 1 bar), chaleur dégagée lors de la dissociation des gaz.
- ΔS est l'entropie de la réaction (≈ -167 J/mol/K), chaleur dégagée (réaction exothermique).
- T est la température de fonctionnement du composant (K).

Dans le cas de l'électrolyseur, la chaleur est prélevée à l'environnement ($T\Delta S > 0$). Autrement dit, une partie de l'énergie nécessaire à la réaction (ΔH) vient de la transformation d'énergie électrique en énergie chimique (ΔG) et de la chaleur environnante ($T\Delta S$); cette dernière énergie ne peut pas être directement apportée par l'énergie électrique :

$$\Delta G + T\Delta S = \Delta H \quad (\text{I-6})$$

Où :

- ΔH est l'enthalpie de la réaction (≈ 285 kJ/mol à 25°C et à 1 bar), chaleur reçue pour la création des gaz.
- ΔS est l'entropie de la réaction (≈ 167 J/mol/K), chaleur reçue (réaction endothermique).
- T est la température de fonctionnement du composant (K).

Le terme de « réversible » est un terme issu du monde de la thermodynamique qui signifie qu'il est possible théoriquement de suivre un chemin réversible pour passer d'un mode de fonctionnement à l'autre en échangeant de la chaleur avec l'environnement de manière bidirectionnelle.

En pratique, comme nous l'avons déjà dit, l'existence de pertes, cette fois irréversibles, va rendre les réactions exothermiques. Ces pertes sont en fait de l'électricité transformée en chaleur.

Dans le cas de la pile à combustible, la réaction sera encore plus exothermique.

Dans le cas de l'électrolyseur, ces pertes irréversibles vont auto-alimenter le composant pour les besoins en chaleur de la réaction. Notons que le point de tension particulier égal à $\frac{|\Delta H|}{2F}$ ($\approx 1,48\text{V}$ à 25°C et à 1 bar) est appelé « potentiel thermoneutre » : il correspond au cas limite où toutes les pertes irréversibles couvrent exactement les besoins en chaleur de la réaction. Au-delà de ce point, il y a un surplus de chaleur qui doit être dégagé vers l'extérieur du composant.

Remarque : dans un électrolyseur fonctionnant à haute température (SO-E), les besoins en chaleur de la réaction ($T\Delta S$) sont plus élevés (jusqu'à 3 à 4 fois plus) et il peut alors être nécessaire/intéressant d'amener cette chaleur par une source extérieure.

I.1.3.3. Dépendance aux pressions et température de fonctionnement de la tension réversible

La tension réversible dépend en pratique des pressions et de la température de fonctionnement. Il s'agit de la loi de Nernst :

$$E_{rev} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (\text{I-7})$$

Où :

- $E^\circ = \frac{|\Delta G^0|}{2F} \approx 1.23\text{V}$ est la tension (le « potentiel ») standard, calculé à partir de l'enthalpie

libre standard définie pour 25°C et à 1 bar.

- P_{O_2} et P_{H_2} sont respectivement les pressions relatives (bars) des gaz oxygène et hydrogène ; en H_2/O_2 (PAC et ELYZ) : $P_{O_2} = P_{H_2}$; en H_2/air (PAC) : $P_{O_2} \approx 0,2 \cdot P_{H_2}$. Les puissances affectées à ces pressions sont les coefficients stœchiométriques de l'équation (I-1).
- a_{H_2O} est l'activité de l'eau. Nous considérons que l'eau créée ou consommée est sous forme liquide, donc $a_{H_2O} = 1$. Dans un cas contraire, il faut considérer P_{H_2O} .
- T est la température de fonctionnement du composant (K).
- R la constante des gaz parfaits (8,314J/K/mol).
- n=2 correspond à la quantité d'électrons échangée lors de la réaction.
- F est la constante de Faraday (96485 C/mol).

I.1.4. Tension réelle du composant

D'un point de vue théorique, le cœur de notre modélisation sera une source de tension parfaite imposant E_{rev} pouvant générer (PAC) ou recevoir (ELYZ) de l'énergie sans pertes.

Malheureusement, la réalité est différente et le composant sera le siège de *pertes (activation, transport des espèces, transport des charges) qui vont se manifester par des chutes de tension dans le cas de la pile à combustible, et des surtensions dans le cas de l'électrolyseur qui vont altérer la tension réversible E_{rev}* .

Nous définirons la tension réelle aux bornes du composant $U_{composant}$ comme suit :

$$U_{composant} = E_{rev} - \eta_{activation} - \eta_{transport\ espèces} - \eta_{transport\ charges} \quad (I-8)$$

Où $\eta_{activation}$, $\eta_{transport\ espèces}$ et $\eta_{transport\ charges}$ seront positives pour une pile à combustible, et négatives pour un électrolyseur.

Dans la suite du développement, nous allons détailler chacun de ses phénomènes aussi bien sur le plan statique que dynamique.

I.1.5. Phénomènes d'activation et de double couche électrochimique

De ce que nous avons compris de la théorie du complexe activé, il ressort que, si deux réactifs A et B réagissent ensemble pour former l'espèce AB, la réaction passera par un intermédiaire AB^* dont l'énergie est supérieure à celle de AB. Cet intermédiaire, appelé « complexe activé », a généralement une durée de vie extrêmement courte. Le différentiel d'énergie entre AB^* et AB s'appelle l' « énergie d'activation ». Elle sera prélevée à l'énergie potentielle véhiculée par les réactifs A et B et sera perdue de manière irréversible sous forme de chaleur. Cette vision a le mérite de nous permettre d'appréhender, avec une vision énergétique, les pertes dites d'activation que l'on peut également introduire par la théorie de la cinétique des réactions. Les phénomènes d'activation peuvent aussi être abordés sous l'angle des transferts de charges (gaz/ions/électrons/eau).

Cette chaleur perdue s'écrira en se positionnant dans le domaine électrique, plus facile à appréhender pour nous :

$$Q_{activation} = -\eta_{activation} \cdot I < 0 \quad (I-9)$$

Où :

- $\eta_{\text{activation}}$ (V) est la chute de tension (PAC) ou la surtension (ELYZ) d'activation ; par convention (I-8), $\eta_{\text{activation}} > 0$ pour une PAC et $\eta_{\text{activation}} < 0$ pour un ELYZ.
- I (A) est le courant du composant : $I > 0$ (PAC) et $I < 0$ (ELYZ).

I.1.5.1. Loi de Butler-Volmer

Au sein d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur, les réactions dans les deux sens sont théoriquement toujours possibles (en pratique, cela s'avère bien plus délicat car les matériaux sont sélectionnés pour le sens premier de fonctionnement). C'est ce que traduit la loi de Butler-Volmer [LEF-2009] en reliant le courant I du composant à $\eta_{\text{activation}}$ notée η_{act} (par souci de légèreté) :

$$I = I_0^{PAC} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (\text{I-10})$$

Où :

- I_0^{PAC} est le courant d'activation (A) de la réaction relative à un courant positif débité par le composant (fonctionnement PAC).
- I_0^{ELYZ} est le courant d'activation (A) de la réaction relative à un courant négatif reçu par le composant (fonctionnement ELYZ).
- α est le coefficient de transfert de la réaction relative à un courant positif débité par le composant (fonctionnement PAC).
- β est le coefficient de transfert de la réaction relative à un courant négatif reçu par le composant (fonctionnement ELYZ).
- T est la température de fonctionnement du composant (K).
- R la constante des gaz parfaits (8,314J/K/mol).
- $n=2$ correspond à la quantité d'électrons échangée lors de la réaction.
- F est la constante de Faraday (96485 C/mol).

Cette formulation suppose qu'il n'y a aucun problème de transport d'espèces. Nous remettons en cause cette hypothèse au paragraphe I.1.6.2.

La loi de Butler-Volmer est définie pour un courant nul : les pertes d'activation sont alors nulles. En revanche, cette formule n'est pas inversable formellement en l'état pour obtenir η_{act} en fonction de I , comme le demande la formule (I-8) par exemple.

Le paragraphe suivant va permettre de comprendre comment se comporte la loi de Bulter-Volmer en fonction de la valeur et du signe du courant et permettre son inversion.

I.1.5.2. Loi de Tafel

Pour inverser la formule (I-10), il faut émettre l'hypothèse que le courant I dans le composant est très supérieur (en valeur absolue) au courant d'activation I_0 ; ce qui est rapidement vrai car I_0 est très petit en général (qq μA à qq $10\mu\text{A}$ pour fixer un ordre de grandeur). Cette hypothèse est appelée hypothèse de Tafel et permet de négliger un terme exponentiel devant l'autre suivant le signe du courant, et ainsi d'inverser la formule.

Dans le cas d'une pile à combustible ($I > 0$) :

$$I = I_0^{PAC} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \approx I_0^{PAC} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} \quad \text{si } I \gg I_0^{PAC} \quad (\text{I-11})$$

D'où :

$$\eta_{actPAC} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{PAC}}\right) > 0 \quad \text{si } I \gg I_0^{PAC} \quad (\text{I-12})$$

Dans le cas d'un électrolyseur ($I < 0$) :

$$I = I_0^{PAC} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \approx -I_0^{ELYZ} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad \text{si } |I| \gg I_0^{ELYZ} \quad (\text{I-13})$$

D'où :

$$\eta_{actELYZ} = -\frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{-I}{I_0^{ELYZ}}\right) < 0 \quad \text{si } |I| \gg I_0^{ELYZ} \quad (\text{I-14})$$

Nous obtenons bien une chute de tension ($E_{rev} - \eta_{actPAC} = E_{rev} - |\eta_{actPAC}|$) pour le cas d'une pile à combustible et une surtension ($E_{rev} - \eta_{actELYZ} = E_{rev} + |\eta_{actELYZ}|$) pour le cas de l'électrolyseur.

Ces formules (I-12) et (I-14) sont appelées loi(s) de Tafel. Elles présentent l'avantage de décrire explicitement les pertes d'activation en fonction du courant, mais l'inconvénient de ne pas être définies pour $|I| \ll I_0^{PAC,ELYZ}$ et notamment pour $I=0$. Nous verrons au paragraphe I.1.8 comment ce problème peut être contourné.

I.1.5.3. Phénomènes de double couche électrochimique

Les phénomènes de double couche électrochimique se manifestent à chaque interface électrode/ électrolyte. Au niveau de chacune de ces deux interfaces vont spontanément s'accumuler des charges de signes opposés de chaque côté de l'interface. Ce sont ces phénomènes qui sont exploités et maximisés dans les supercondensateurs [CON-1999].

Ces phénomènes de double couche électrochimique sont équivalents à un véritable condensateur au sens électrostatique du terme. Nous les modéliserons par un seul condensateur équivalent noté C_{dc} puisque nous ne séparons pas la contribution de chaque électrode.

Ces phénomènes jouent un rôle fondamental dans les interactions avec les convertisseurs statiques comme cela avait été montré dans [FON-2005] et comme cela sera repris dans le chapitre III. Ils proposent un filtrage interne des ondulations de courant hautes fréquences. Plus généralement, les phénomènes de double couche électrochimique vont constituer une véritable inertie électrostatique au niveau de chaque électrode empêchant le potentiel de varier instantanément.

I.1.5.4. Couplage phénomènes d'activation et de double couche électrochimique

Les phénomènes de double couche électrochimique sont en fait logiquement directement couplés avec les phénomènes de transfert de charge, c'est-à-dire les phénomènes d'activation, à chaque interface électrode/électrolyte. Ils vont constituer de véritables réservoirs de charges qui vont se vider ou se remplir au gré des variations du point de fonctionnement du composant, imposant de la sorte la dynamique de variation des phénomènes d'activation.

Ce couplage fort peut être modélisé par une mise en parallèle électrique des phénomènes

d'activation et de double couche électrochimique :

$$I = I_f + I_{dc} \quad (\text{I-15})$$

Où :

- I_f (A) est appelé courant faradique ; il est donné par la formule de Butler-Volmer (I-10) :

$$I_f = I_0^{PAC} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}}$$

- I_{dc} (A) est le courant délivré les phénomènes de double couche : $I_{dc} = C_{dc} \frac{dV_{dc}}{dt}$ et V_{dc} (V) est la tension aux bornes du condensateur C_{dc} .

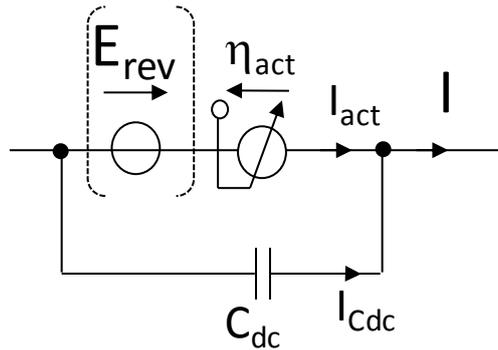


Figure I-2 : Modèle circuit du couplage phénomènes d'activation et de double couche ($\eta_{act} > 0$ pour une PAC et $\eta_{act} < 0$ pour un ELYZ)

I.1.6. Phénomènes de transport des espèces

Les phénomènes de transport sont complexes et sont fortement couplés aux phénomènes d'activation comme nous le verrons en détails. La complexité réside principalement à l'électrode positive où le réactif (eau/oxygène) et le produit (oxygène/eau) vont circuler dans des sens opposés et la plupart du temps en conditions diphasiques pour l'eau au regard des températures de fonctionnement pour les composants de type PEM (<80°C). Pour résoudre ce genre de problématique, l'équation de Stefan-Maxwell est a priori bien adaptée. Cependant cette loi est délicate à résoudre dans un contexte d'approche circuit, aussi adopterons-nous plutôt une approche de type Fick pour le réactif avec un coefficient de diffusion effectif qui prendra en compte le produit qui circule en sens opposé. Ce sont ces phénomènes de diffusion qui nous ont le plus questionnés et le plus demandé d'énergie lorsque nous sommes passés du modèle développé pour une pile à combustible [FON-2005] à celui d'un électrolyseur. Nous allons tenter de retranscrire le plus pédagogiquement possible notre cheminement. La plupart des calculs ont été délocalisés dans l'ANNEXE A.

Le transport des espèces va s'accompagner de pertes sous forme de chaleur. En se positionnant dans le domaine électrique, elles s'écrivent :

$$Q_{transport\ espèces} = -\eta_{transport\ espèces} \cdot I < 0 \quad (\text{I-16})$$

Où :

- $\eta_{transport\ espèces}$ (V) est la chute de tension (PAC) ou la surtension (ELYZ) liée aux phénomènes de transport des espèces ; par convention (I-8), $\eta_{transport\ espèces} > 0$ pour une PAC et $\eta_{transport\ espèces} < 0$ pour un ELYZ.

- I (A) est le courant du composant : $I > 0$ (PAC) et $I < 0$ (ELYZ).

I.1.6.1. Approche de la problématique espèce par espèce

Dans cette partie, nous allons tenter de nous représenter les phénomènes de transport au sein du composant espèce par espèce. Pour cela, nous allons raisonner avec un composant fictif supposé pouvoir fonctionner dans les deux modes et symétriquement sur le plan électrochimique. C'est donc plutôt un composant mettant en œuvre des gaz purs H_2/O_2 .

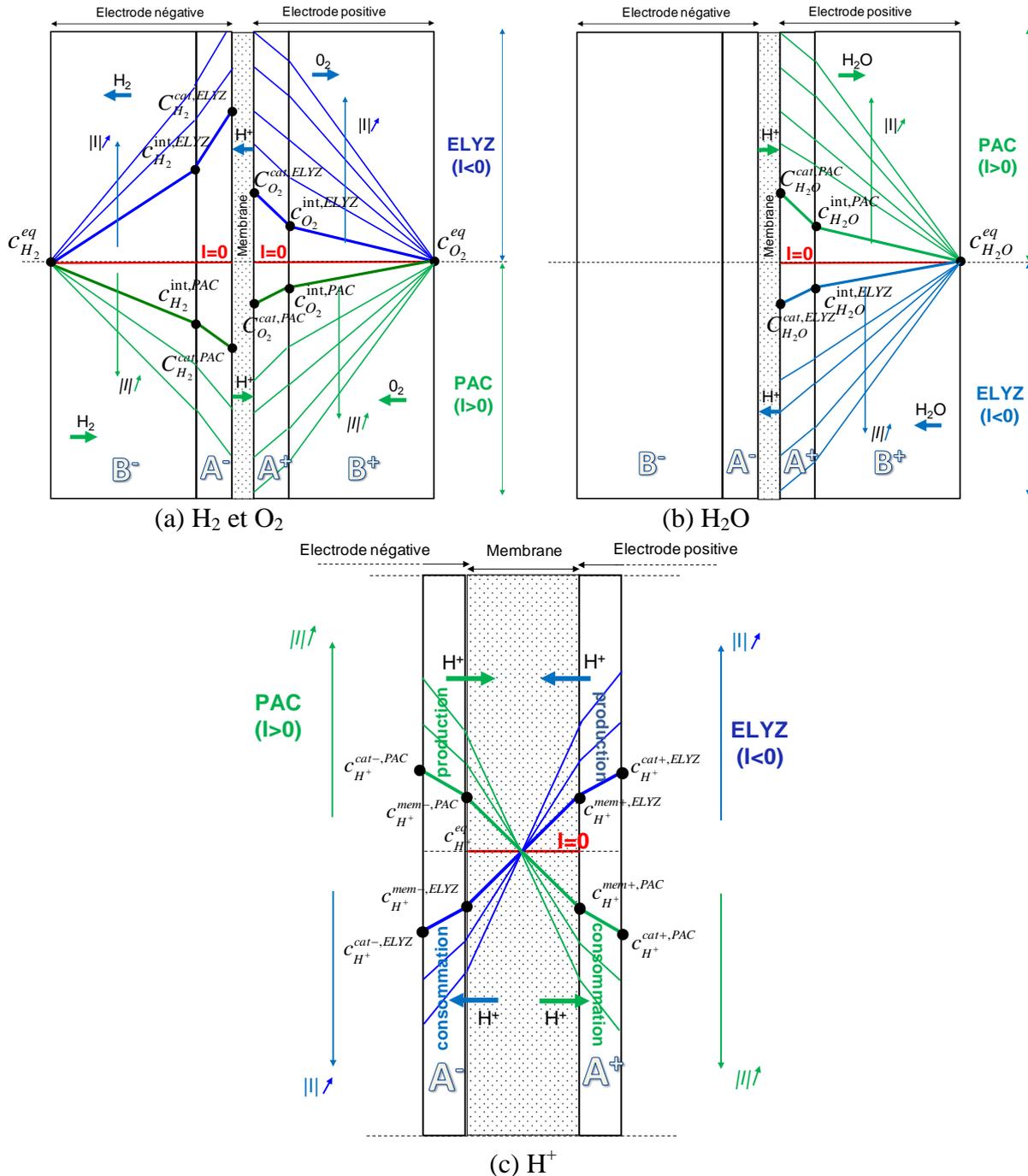


Figure I-3 : Phénomènes de transport d'espèces au sein d'un composant pile à combustible ou électrolyseur (A et B désignent respectivement une couche d'activation et B une zone diffusive, + et - la localisation au niveau de l'électrode positive et négative)

La Figure I-3 illustre comment les gradients de concentration s'inversent suivant le fonctionnement pour chacune des espèces. Sur cette figure, une vue séparée des différentes espèces est proposée pour faciliter la visualisation, mais tout se passe simultanément notamment pour les transports d'eau et d'oxygène à l'électrode positive.

L'équation de Stefan-Maxwell permet de résoudre la diffusion simultanée d'espèces différentes dans un même volume en tenant compte des interactions. Malgré tout, pour des raisons de simplification, nous résoudrons une équation de Fick en monodimensionnel et en régime quasi-stationnaire :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D^{eff} \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{I-17})$$

Où :

- $c(x, t)$ est la concentration de l'espèce (mol/m^3) en x et au temps t .
- D^{eff} est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce (m^2/s). « Effectif » signifie en tenant compte de la circulation d'espèces en sens opposé.
- x est la coordonnée (m) sur l'axe [O, x].
- t : temps (s).

Nous avons distingué le cas où l'espèce est produite et évacuée du composant (H_2O pour la pile à combustible, H_2 et O_2 pour l'électrolyseur), de celui où l'espèce est amenée et consommée au sein du composant (H_2 et O_2 pour la pile à combustible, H_2O pour l'électrolyseur). Le cas des protons sera traité à part car c'est une espèce très particulière.

Les calculs sont détaillés dans l' ANNEXE A, nous ne présenterons ici que les résultats finaux.

Cas d'une espèce X produite et évacuée du composant (H_2O pour la pile à combustible, H_2 et O_2 pour l'électrolyseur) (LOI 1) :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{eq}} = \frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} \frac{c_X^{int}}{c_X^{eq}} = \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{AX}}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}}\right) \quad (\text{I-18})$$

Avec :

$$I_{lim_{AX}} = I_{lim_{AX}}^{pur} \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}}\right) \quad (\text{I-19})$$

$$I_{lim_{AX}}^{pur} = \frac{2FSD_{AX}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_A} \quad (\text{I-20})$$

$$I_{lim_{BX}} = \frac{2FSD_{BX}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_B} \quad (\text{I-21})$$

Où :

- c_X^{cat} et c_X^{int} sont respectivement les concentrations (mol/m^3) de l'espèce X au niveau des sites catalytiques et au niveau de l'interface zone A/ zone B.
- c_X^{eq} est la concentration (mol/m^3) au repos au niveau de la sortie/entrée du composant. C'est

une grandeur régulée et supposée maintenue constante.

- I est le courant du composant (A).

- $I_{lim_{AX}}$ et $I_{lim_{BX}}$ sont les courants limites de diffusion (A) effectifs respectivement dans les zones A et B dans le cas du fonctionnement du composant dans le mode opposé. Nous constatons que ces deux courants sont logiquement couplés, par un couplage fonction du point de fonctionnement.

- $I_{lim_{AX}}^{pur}$ est le courant limite de diffusion (A) effectif dans la zone A dans le cas du fonctionnement du composant dans le mode opposé s'il n'y avait qu'une seule zone.

- D_{AX}^{eff} et D_{BX}^{eff} sont les coefficients de diffusion (m²/s) effectifs respectivement pour les zones A et B.

- δ_A et δ_B sont respectivement les épaisseurs (m) des zones A et B.

- ξ_X est le coefficient stœchiométrique de l'espèce X ($\xi_{H_2} = \xi_{H_2O} = 1$; $\xi_{O_2} = \frac{1}{2}$).

- S est la surface (m²) du composant.

- F est constante de Faraday (96485 C/mol).

La « LOI 1 » (I-19) ne fait pas apparaître de limitation diffusive explicite. Tant que l'espèce est évacuée continûment, il n'y a pas de problème. Les courants limites qui apparaissent sont les limitations diffusives qui apparaîtraient dans le cas où le composant fonctionnerait dans le mode opposé. Par exemple, pour le cas de l'oxygène produit en mode électrolyseur, ce courant limite correspond à celui en mode pile à combustible. Cette loi est a priori peu connue.

Cas d'une espèce Y amenée et consommée au sein du composant (H₂ et O₂ pour la pile à combustible, H₂O pour l'électrolyseur) (LOI 2) :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{eq}} = \frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} \frac{c_Y^{int}}{c_Y^{eq}} = \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}}\right) \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}}\right) \quad (\text{I-22})$$

Avec :

$$I_{lim_{AY}} = I_{lim_{AY}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}}\right) \quad (\text{I-23})$$

$$I_{lim_{AY}}^{pur} = \frac{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_A} \quad (\text{I-24})$$

$$I_{lim_{BY}} = \frac{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_B} \quad (\text{I-25})$$

Où :

- c_Y^{cat} et c_Y^{int} sont respectivement les concentrations (mol/m³) de l'espèce Y au niveau des sites catalytiques et au niveau de l'interface zone A/ zone B.

- c_Y^{eq} est la concentration (mol/m³) au repos au niveau de l'entrée/sortie du composant. C'est une grandeur régulée et supposée maintenue constante.

- I est le courant du composant (A).

- $I_{lim_{AY}}$ et $I_{lim_{BY}}$ sont les courants limites de diffusion (A) effectifs respectivement dans les zones A et B. Nous constatons que ces deux courants sont logiquement couplés, par un couplage fonction du point de fonctionnement.

- $I_{lim_{AY}}^{pur}$ est le courant limite de diffusion (A) effectif dans la zone A s'il n'y avait qu'une seule zone.
- D_{AY}^{eff} et D_{BY}^{eff} sont les coefficients de diffusion (m^2/s) effectifs respectivement pour les zones A et B.
- δ_A et δ_B sont respectivement les épaisseurs (m) des zones A et B.
- ξ_Y est le coefficient stœchiométrique de l'espèce Y ($\xi_{H_2} = \xi_{H_2O} = 1$; $\xi_{O_2} = \frac{1}{2}$).
- S est la surface (m^2) du composant.
- F est constante de Faraday (96485 C/mol).

La « LOI 2 » (I-23) fait apparaître explicitement une limitation diffusive. Elle suppose que l'espèce est amenée continûment. C'est une loi très connue pour une pile à combustible.

Cas des protons (LOI 3) :

Le cas des protons, délicat, est discuté en détails dans l'ANNEXE A. D'une part les protons sont des ions aux propriétés très particulières qui les distinguent des autres ions. D'autre part, il y a une production, un transport (d'une zone catalytique à une autre en traversant la membrane) et une consommation des protons au sein même du composant contrairement à toutes les autres espèces (Figure I-3).

Leur transport est globalement très délicat à appréhender.

Au niveau du transport dans la membrane, une étude fine est complexe (électro-osmose, rétrodiffusion de l'eau...). En termes de conséquences, ils sont modélisés en revanche assez simplement par une chute de tension (PAC) ou une surtension (ELYZ) obéissant à une loi d'Ohm comme nous le reverrons plus loin :

$$\eta_{membrane} = R_{membrane} \cdot I \quad \text{(I-26)}$$

Où :

- $R_{membrane}$ est la résistance de la membrane à la conduction protonique (Ω).
- I est le courant du composant (positif en PAC ; négatif en ELYZ).

Dans les zones interfaciales électrode/électrolyte, le problème est également délicat et peu traité. Dans l'ANNEXE A et comme dans [ZEI-2011], nous avons fait l'hypothèse que les protons obéissaient, comme les autres ions, à l'équation de Nernst-Planck, c'est-à-dire que le transport est régi potentiellement par un gradient de concentration (diffusion) et un gradient de potentiel (migration). Nous n'avons finalement considéré que le gradient de concentration comme moteur du transport. En première approximation, nous avons également appliqué cette approche au transport des protons dans la membrane. Le résultat final est complexe et nous avons cherché à le simplifier par des considérations physiques.

Comme dans [ZEI-2011], nous retiendrons, dans nos travaux, la **vision d'une limitation potentielle dans l'approvisionnement en « protons réactifs » sur les lieux de leur consommation**, mais cela est discutable et sera sans doute amené à évoluer dans le futur :

$$\frac{c_{H^+}^{cat,PAC \text{ ou } ELYZ}}{c_{H^+}^{mem,PAC \text{ ou } ELYZ}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{PAC \text{ ou } ELYZ}} \quad \text{(I-27)}$$

Avec :

$$I_{lim_{H^+}^{PAC\ ou\ ELYZ}} = \frac{2FSD_{H^+}^{cat,PAC\ ou\ ELYZ} c_{H^+}^{mem,PAC\ ou\ ELYZ}}{\xi_{H^+} \delta_{H^+}^{PAC\ ou\ ELYZ}} \quad (\text{I-28})$$

Où :

- $c_{H^+}^{cat,PAC\ ou\ ELYZ}$ est la concentration (mol/m³) des protons au niveau des sites catalytiques où ils sont consommés, pour les zones catalytiques A⁺ (PAC) et A⁻ (ELYZ).
- $c_{H^+}^{mem,PAC\ ou\ ELYZ}$ est une concentration (mol/m³) à l'interface électrode/électrolyte respectivement pour les zones catalytiques A⁺ et A⁻. Elle est a priori dépendante du point de fonctionnement.
- I est le courant du composant (A).
- $I_{lim_{H^+}^{PAC\ ou\ ELYZ}}$ est le courant (A) limite de diffusion effectif respectivement pour les zones catalytiques A⁺ et A⁻.
- $D_{H^+}^{cat,PAC\ ou\ ELYZ}$ est le coefficient de diffusion (m²/s) effectif respectivement pour les zones catalytiques A⁺ et A⁻.
- $\delta_{H^+}^{PAC\ ou\ ELYZ}$ est la longueur (m) de diffusion, respectivement δ_{A^+} et δ_{A^-} .
- ξ_{H^+} est le coefficient stœchiométrique des protons ($\xi_{H^+} = 2$).
- S est la surface (m²) du composant.
- F est constante de Faraday (96485 C/mol).

La « LOI 3 » (I-27) fait apparaître explicitement une limitation diffusive. C'est en fait la même loi que la « LOI 2 » qui supprimerait une des deux couches.

Bilan récapitulatif :

X	H ₂	O ₂	H ₂ O	H ⁺
ξ	1	1/2	1	2
ELYZ	Loi 1	Loi 1	Loi 2	Loi 3
PAC	Loi 2	Loi 2	Loi 1	Loi 3

Tableau I-1 : Récapitulatif des lois applicables pour la diffusion de chaque espèce (approche « fickienne » découplée)

« Allure LOI 1 » :

$$\frac{c^{cat}}{c^{eq}} = \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim1}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim2}}\right) \quad (\text{I-29})$$

« Allure LOI 2 » :

$$\frac{c^{cat}}{c^{eq}} = \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim1}}\right) \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim2}}\right) \quad (\text{I-30})$$

« Allure LOI 3 » :

$$\frac{c^{cat}}{c^{eq}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim}} \quad (\text{I-31})$$

Les réactifs obéissent tous logiquement à la LOI 2 bien connue, et les produits à la LOI 1 moins connue. Les protons sont in-fine des réactifs et obéissent à la LOI 3 proche de la LOI 2 dans l'allure.

I.1.6.2. Prise en compte des phénomènes de transport des espèces dans la loi de Butler-Volmer – Découplage et simplification.

Dans le paragraphe I.1.5.1, nous avons rappelé la loi de Butler-Volmer en précisant que l'expression donnée supposait qu'il n'y avait aucun problème de transport des espèces. Comme nous venons de le voir, la réalité n'est pas celle-là.

Nous allons donc repartir d'une « loi de Bulter-Volmer globalisée » couplant phénomènes d'activation et phénomènes de transport d'espèces, le terme « globalisée » rappelant que nous considérons une réponse combinée des deux électrodes (en réalité, il y a une loi de Bulter-Volmer à chaque électrode – cf. ANNEXE A) :

$$I = I_0^{PAC} \left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{H_2}} \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right)^{\gamma_{H^+,PAC}} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{H_2O}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right)^{\gamma_{H^+,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (I-32)$$

Cette formulation « globalisée » de la loi de Butler-Volmer est justifiée dans l'ANNEXE A. Les hypothèses sous-jacentes sont que les pertes d'activation à l'électrode négative sont négligeables devant celles de l'électrode positive et que le couplage activation « pure »/ transport des espèces est non linéaire.

Seules les concentrations des réactifs interviennent au niveau de chaque terme exponentiel. La prise en compte de l'effet des produits de la réaction qui partent dans le sens opposé (vers l'extérieur du composant) est faite à travers le coefficient effectif de diffusion concerné. Par exemple : dans une pile à combustible, le coefficient de diffusion effectif relatif à l'oxygène intégrera l'effet de l'évacuation de l'eau ; dans un électrolyseur, le coefficient effectif relatif à l'eau intégrera l'effet de l'évacuation de l'oxygène. Ces coefficients de diffusion effectifs sont donc fortement dépendants du point de fonctionnement et des conditions opératoires. Dans [ZEI-2011], pour une micro pile à respiration, les coefficients de diffusion effectifs de l'oxygène et des protons ont été formellement couplés à une estimation de la quantité d'eau présente à l'électrode fonction du point de fonctionnement et des conditions opératoires. **Dans notre thèse, nous identifierons expérimentalement ces coefficients de diffusion effectifs dans des conditions opératoires données.**

Nous allons négliger dans la suite les pertes par diffusion liées à l'hydrogène devant celles liées à l'oxygène en mode pile à combustible :

$$I = I_0^{PAC} \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right)^{\gamma_{H^+,PAC}} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{H_2O}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right)^{\gamma_{H^+,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (I-33)$$

Les pertes liées au transport des protons en mode pile à combustible sont généralement négligeables. Malgré tout, dans [ZEI-2011], il a été démontré la nécessité de les considérer dans le cas d'une micro pile à combustible à respiration. Dans nos études sur l'électrolyseur

PEM, nous montrerons au chapitre IV qu'il est nécessaire de les considérer également. En conclusion, nous conserverons les deux termes liés au transport des protons ; ce qui permet de plus de garder une symétrie dans le modèle.

Ce couplage très fort exprimé par (I-33) entre phénomènes d'activation « pure » et phénomènes de transport n'est pas adapté à la modélisation de type circuit que nous recherchons. Il est nécessaire pour nous de découpler artificiellement ces deux phénomènes.

En mode pile à combustible ($I > 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($I \gg I_0^{PAC}$), on obtient à partir de (I-33) :

$$\eta_{act} \approx \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{PAC}}\right) - \frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff} F} \ln\left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\beta_{H^+,PAC}^{diff} F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}}\right) \quad (I-34)$$

En posant :

$$\beta_{O_2}^{diff} = \alpha/\gamma_{O_2} \quad (I-35)$$

$$\beta_{H^+,PAC}^{diff} = \alpha/\gamma_{H^+,PAC} \quad (I-36)$$

En mode électrolyseur ($I < 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^{ELYZ}$), on obtient à partir de (I-33) :

$$\eta_{act} \approx -\frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{-I}{I_0^{ELYZ}}\right) + \frac{RT}{2\beta_{H^+,ELYZ}^{diff} F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}}\right) + \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff} F} \ln\left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}}\right) \quad (I-37)$$

En posant :

$$\beta_{H_2O}^{diff} = \beta/\gamma_{H_2O} \quad (I-38)$$

$$\beta_{H^+,ELYZ}^{diff} = \beta/\gamma_{H^+,ELYZ} \quad (I-39)$$

Nous voyons apparaître distinctement, dans les deux modes de fonctionnement, un terme d'activation « pure » et deux termes liés au transport des espèces réactives. Nous conserverons ce découplage dans la suite, qui est fondé dès que nous sommes éloignés des courants d'activation qui ont des valeurs très faibles (qq μA à qq $10\mu A$).

I.1.6.3. Expression des pertes par diffusion au sein du composant en quasi-statique

En mixant les résultats des paragraphes I.1.6.1 et I.1.6.2, nous obtenons les expressions des pertes par diffusion au sein du composant en réaffectant un coefficient de diffusion pour chacune des zones A⁺, B⁺. Le fait de distinguer un coefficient pour chaque zone reviendrait à exprimer explicitement la diffusion dans chaque zone dans l'expression de Butler-Volmer « globalisée » (I-33) et d'affecter un coefficient γ propre à chaque zone.

En mode pile à combustible (I > 0), les pertes par diffusion auront pour expression :

$$\begin{aligned} \eta_{O_2}^{diff} &= \eta_{O_2}^{diff A^+} + \eta_{O_2}^{diff B^+} \\ &= -\frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff A^+} F} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{A+O_2}}}\right) - \frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff B^+} F} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{B+O_2}}}\right) \quad (I-40) \\ I_{lim_{A+O_2}} &= I_{lim_{A+O_2}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{B+O_2}}}\right) \\ I_{lim_{A+O_2}}^{pur} &= \frac{4FSD_{A+O_2}^{eff} c_{O_2}^{eq}}{\delta_{A+}} \\ I_{lim_{B+O_2}} &= \frac{4FSD_{B+O_2}^{eff} c_{O_2}^{eq}}{\delta_{B+}} \\ c_{O_2}^{eq} &= \frac{P_{O_2}}{RT} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_{H^+,PAC}^{diff A^+} &= -\frac{RT}{2\beta_{H^+,PAC}^{diff A^+} F} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{A+H^+}}^{PAC}}\right) \quad (I-41) \\ I_{lim_{A+H^+}}^{PAC} &= \frac{FSD_{A+H^+}^{eff} c_{H^+}^{mem+,PAC}}{\delta_{A+}} \end{aligned}$$

En fonctionnement électrolyseur (I < 0), les pertes par diffusion auront pour expression :

$$\begin{aligned} \eta_{H_2O}^{diff} &= \eta_{H_2O}^{diff A^+} + \eta_{H_2O}^{diff B^+} \\ &+ \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff A^+} F} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{A+H_2O}}}\right) + \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff B^+} F} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{B+H_2O}}}\right) \quad (I-42) \\ I_{lim_{A+H_2O}} &= I_{lim_{A+H_2O}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{B+H_2O}}}\right) \\ I_{lim_{A+H_2O}}^{pur} &= \frac{2FSD_{A+H_2O}^{eff} c_{H_2O}^{eq}}{\delta_{A+}} \\ I_{lim_{B+H_2O}} &= \frac{2FSD_{B+H_2O}^{eff} c_{H_2O}^{eq}}{\delta_{B+}} \end{aligned}$$

$$\eta_{H^+, ELYZ}^{diff A-} = \frac{RT}{2\beta_{H^+, ELYZ}^{diff A-} F} \ln \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim A-H^+}^{ELYZ}} \right) \quad (I-43)$$

$$I_{lim A-H^+}^{ELYZ} = \frac{FSD_{A-H^+}^{eff} c_{H^+}^{mem-, ELYZ}}{\delta_{A-}}$$

Nous n'avons pas réussi, à ce jour, à trouver une loi pour les phénomènes de diffusion permettant de passer automatiquement d'un fonctionnement à l'autre comme le permet la loi de Butler-Volmer. En découplant les phénomènes d'activation « pure » et de diffusion pour aller vers un formalisme de type circuit, nous avons perdu la réversibilité qui est intrinsèque à la loi de Butler-Volmer. Cela constitue toujours une perspective dans les travaux de modélisation du LAPLACE afin d'aboutir à une modélisation intrinsèquement réversible.

Remarque importante :

En ne considérant que les réactifs dans la loi de Bulter-Volmer ((I-32) et (I-33)) comme cela est fait classiquement et comme nous l'avons fait, nous remarquons qu'il n'est pas possible de faire apparaître un terme en $\ln \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim}} \right)$ au niveau des pertes par diffusion.

C'est notamment la publication [LEB-2009], qui faisait apparaître un tel terme dans le modèle de la courbe de polarisation d'un électrolyseur, qui nous a incités à réfléchir à cette question. Nous pensons à présent qu'il s'agit d'une erreur que nous avons également commise dans notre publication [RAL-2010] au niveau d'une des trois pertes par diffusion en partant d'une loi de Bulter-Volmer « globalisée » erronée. Cela ne remet heureusement qu'assez peu en cause notre publication. Nous prions le lecteur potentiel de cette publication de bien vouloir nous en excuser.

Sur la Figure I-4 sont tracées les deux fonctions $\ln(1+I/I_{lim})$ et $|\ln(1-I/I_{lim})|$. Pour faciliter la comparaison, nous avons imposé les valeurs absolues à la deuxième fonction qui donne un résultat systématiquement négatif. Nous avons également tracé sur ce graphique le développement limité au 1^{er} ordre des deux fonctions. Nous constatons que **tant que le courant reste éloigné du courant limite ($I/I_{lim} \ll 1$), les deux fonctions sont assimilables à leur développement limité au 1^{er} ordre dont l'expression est I/I_{lim} : c'est ce que nous désignons par « comportement linéaire des phénomènes de diffusion ».**

Ainsi, si nous sommes dans des conditions où $I/I_{lim} \ll 1$, utiliser l'une ou l'autre des fonctions est mathématiquement identique. Ces conditions peuvent ainsi conduire à commettre des erreurs d'interprétation.

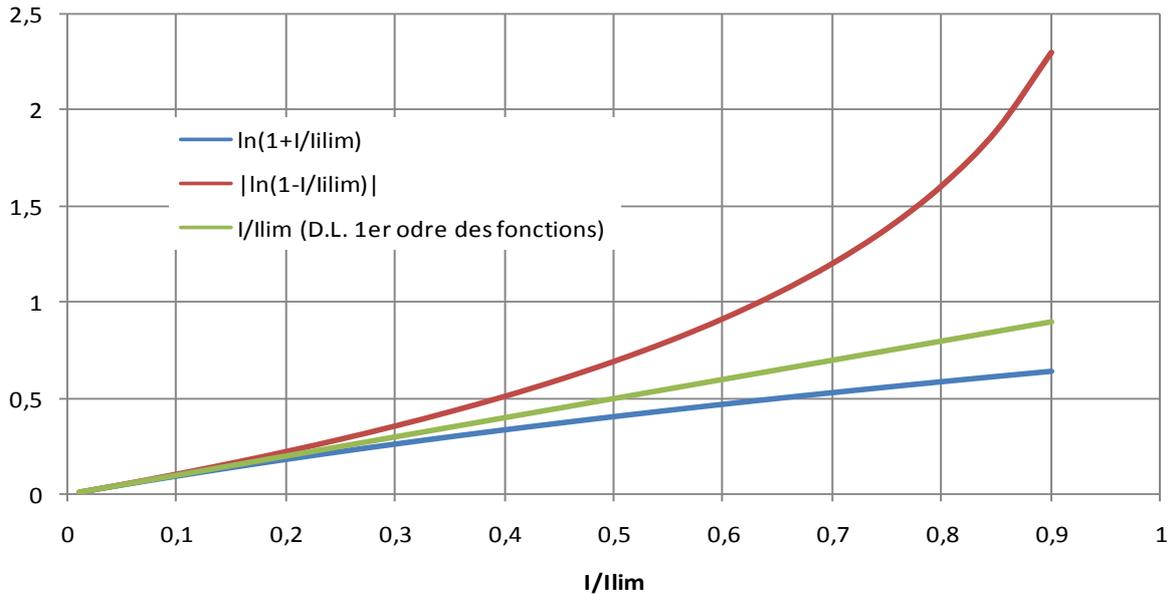


Figure I-4 : Comparaison des fonctions $\ln(1+I/I_{lim})$ et $|\ln(1-I/I_{lim})|$

I.1.6.4. Attribution d'une dynamique aux phénomènes de diffusion

Les expressions précédemment obtenues pour les pertes par diffusion sont issues d'une injection de la résolution monodimensionnelle en régime quasi-statique de la loi de Fick pour les différentes espèces concernées. L'aspect temporel a été perdu. Nous allons maintenant réaffecter une dynamique à tous ces phénomènes de diffusion.

Comme nous le verrons aux chapitres II et III (pile à combustible H_2 /air) et au chapitre IV (électrolyseur), l'analyse par spectroscopie d'impédance du composant fait apparaître très clairement une dynamique lente de diffusion (très basses fréquences), et plus subtilement une dynamique rapide de diffusion (basses/moyennes fréquences). Cela avait déjà été mis en évidence dans [FON-2005] pour une pile à combustible H_2/O_2 et dans [ZEI-2011] pour une micro pile à combustible H_2 /air.

Toujours par une analyse par spectroscopie d'impédance, nous verrons également au chapitre IV apparaître une dynamique très rapide de diffusion (hautes/très hautes fréquences) dans le cas de l'électrolyseur. Cela avait été également bien observé dans [ZEI-2011] pour une micro pile à combustible H_2 /air. En revanche, cela a été peu observé dans le cas de pile à combustible H_2/O_2 , à peine dans [PHL-2009].

Par rapport à tout le développement que nous avons mené jusqu'ici autour des phénomènes de transport des espèces, notre interprétation physique des constats expérimentaux est logiquement d'associer :

- la dynamique lente à la zone diffusive de l'électrode positive (B^+) : diffusion de l'oxygène pour une pile à combustible, diffusion de l'eau pour un électrolyseur.
- la dynamique rapide à la couche catalytique de l'électrode positive (A^+) : diffusion de l'oxygène pour une pile à combustible, diffusion de l'eau pour un électrolyseur.

- la dynamique très rapide à la diffusion des protons dans la couche catalytique de l'électrode positive (A⁺) pour une pile à combustible et couche catalytique de l'électrode négative (A⁻) pour un électrolyseur.

Nous adopterons la même démarche que celle proposée dans [FON-2005] pour associer une dynamique aux phénomènes de diffusion. Pour une pile à combustible, [FON-2005] a montré qu'il était possible de partir de la modélisation d'impédance petit signal d'un phénomène de diffusion [DIA-1999] et de l'« intégrer » pour aboutir à un modèle fort signal. Partant d'un dipôle R_{diff}-C_{diff}, nous aboutissons ainsi à un **dipôle I_{diff}-C_{diff} associant en parallèle une source de courant I_{diff} pilotée en tension à un pseudo-condensateur C_{diff}**. Nous parlons ici d'un pseudo-condensateur car il s'agit d'une analogie fluide/électrique, contrairement au condensateur de double couche qui est un véritable condensateur. **Ce pseudo-condensateur donne en fait une image, dans le domaine électrique, du stockage volumique de l'espèce concernée dans la zone concernée.**

La formulation de I_{diff} est obtenue en inversant la formule de la perte par diffusion concernée dont l'expression est type ln(1-|I|/I_{lim}). Nous repartons des formulations du paragraphe précédent I.1.6.3.

Pour la pile à combustible (courants positifs), nous arrivons aux formulations suivantes :

Pour l'oxygène dans la zone A⁺ ou la zone B⁺ :

$$\begin{aligned}
 I_{O_2}^{diff A+,B+} &= I_{lim_{A+,B+} O_2} \left(1 - e^{-\frac{2\beta_{O_2}^{diff A+,B+} F}{RT} \eta_{O_2}^{diff A+,B+}} \right) & \text{(I-44)} \\
 C_{O_2}^{diff A+,B+} &= \frac{\delta_{A+,B+}^2}{2D_{A+,B+}^{eff} |R_{O_2}^{diff A+,B+}|} \\
 &= \frac{\delta_{A+,B+}^2 \beta_{O_2}^{diff A+,B+} F (I_{lim_{A+,B+} O_2} - |I|)}{RT D_{A+,B+}^{eff}} \\
 |R_{O_2}^{diff A+,B+}| &= \left| \frac{\partial \eta_{O_2}^{diff A+,B+}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff A+,B+} F} \times \frac{1}{I_{lim_{A+,B+} O_2} - |I|}
 \end{aligned}$$

Pour les protons dans couche catalytique de l'électrode positive A⁺ :

$$\begin{aligned}
 I_{H^+,PAC}^{diff A+} &= I_{lim_{A+}^{PAC} H^+} \left(1 - e^{-\frac{2\beta_{H^+,PAC}^{diff A+} F}{RT} \eta_{H^+,PAC}^{diff A+}} \right) & \text{(I-45)} \\
 C_{H^+,PAC}^{diff A+} &= \frac{\delta_{A+}^2}{2D_{A+}^{eff} |R_{H^+,PAC}^{diff A+}|} = \frac{\delta_{A+}^2 \beta_{H^+,PAC}^{diff A+} F (I_{lim_{A+}^{PAC} H^+} - |I|)}{RT D_{A+}^{eff}} \\
 |R_{H^+,PAC}^{diff A+}| &= \left| \frac{\partial \eta_{H^+,PAC}^{diff A+}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2\beta_{H^+,PAC}^{diff A+} F} \times \frac{1}{I_{lim_{A+}^{PAC} H^+} - |I|}
 \end{aligned}$$

Pour l'électrolyseur (courants négatifs), nous arrivons aux formulations suivantes :

Pour l'eau dans la zone A⁺ ou la zone B⁺ :

$$\begin{aligned}
 I_{H_2O}^{diff\ A+,B+} &= -I_{lim_{A+,B+H_2O}} \left(1 - e^{+\frac{2\beta_{H_2O}^{diff\ A+,B+} F}{RT} \eta_{H_2O}^{diff\ A+,B+}} \right) & (I-46) \\
 C_{H_2O}^{diff\ A+,B+} &= \frac{\delta_{A+,B+}^2}{2D_{A+,B+H_2O}^{eff} |R_{H_2O}^{diff\ A+,B+}|} \\
 &= \frac{\delta_{A+,B+}^2 \beta_{H_2O}^{diff\ A+,B+} F \left(I_{lim_{A+,B+H_2O}} - |I| \right)}{RT D_{A+,B+H_2O}^{eff}} \\
 |R_{H_2O}^{diff\ A+,B+}| &= \left| \frac{\partial \eta_{H_2O}^{diff\ A+,B+}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff\ A+,B+} F} \times \frac{1}{I_{lim_{A+,B+H_2O}} - |I|}
 \end{aligned}$$

Pour les protons dans couche catalytique de l'électrode négative A⁻ :

$$\begin{aligned}
 I_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-} &= -I_{lim_{A-H^+}}^{ELYZ} \left(1 - e^{+\frac{2\beta_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-} F}{RT} \eta_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-}} \right) & (I-47) \\
 C_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-} &= \frac{\delta_{A-}^2}{2D_{A-H^+}^{eff} |R_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-}|} = \frac{\delta_{A-}^2 \beta_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-} F \left(I_{lim_{A-H^+}}^{ELYZ} - |I| \right)}{RT D_{A-H^+}^{eff}} \\
 |R_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-}| &= \left| \frac{\partial \eta_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2\beta_{H^+,ELYZ}^{diff\ A-} F} \times \frac{1}{I_{lim_{A-H^+}}^{ELYZ} - |I|}
 \end{aligned}$$

Les C_{diff} dépendent avec cette approche du point de fonctionnement. En général il est possible de les considérer constants. Nous verrons cependant que, dans le chapitre III, nous avons dû recourir à une dépendance au courant du C_{diff} lié aux phénomènes très lents : nous verrons même qu'il décroît avec le courant, ce qui est cohérent avec la formulation précédente.

En termes d'imbrication des modèles circuit des phénomènes de diffusion lente et des phénomènes de diffusion rapide, nous maintenons la proposition faite dans [FON-2005] : à savoir d'imbriquer le dipôle I_{diff_lent}-C_{diff_lent} dans le dipôle I_{diff_rapide}-C_{diff_rapide} qui permet en fait de matérialiser, sur le plan dynamique, le couplage fort entre la diffusion dans les deux zones A⁺ et B⁺ de l'électrode positive, le couplage statique étant exprimé par la relation donnant I_{lim_rapide} en fonction de I_{lim_lent} (formules (I-41) et (I-42)) :

$$I = I_{diff_rap} + I_{C_{diff_rap}} = I_{diff_lent} + I_{C_{diff_lent}} + I_{C_{diff_rap}} \quad (I-48)$$

Une représentation graphique est proposée sur la Figure I-5. Cette approche sera appliquée aussi bien pour la pile à combustible (diffusion de l'oxygène au sein des couches A⁺ et B⁺ de

l'électrode positive) que pour l'électrolyseur (diffusion de l'eau au sein des couches A⁺ et B⁺ de l'électrode positive).

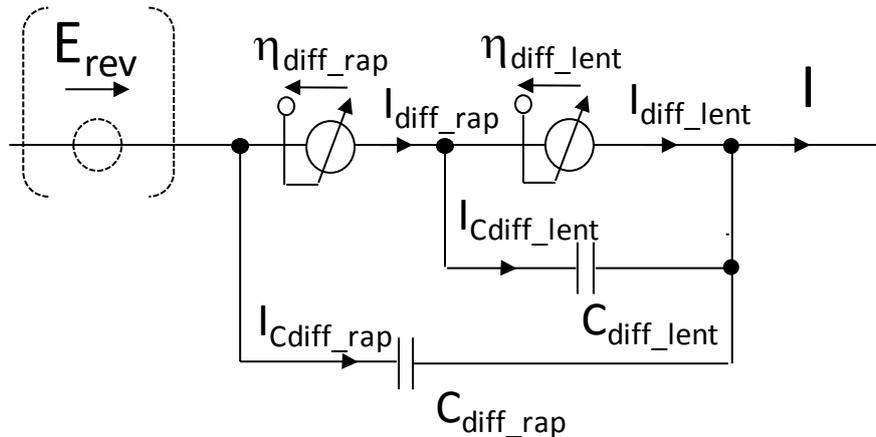


Figure I-5 : Imbrication des modèles circuit de diffusion lente et rapide
($\eta_{diff_O_2} > 0$ pour une PAC et $\eta_{diff_eau} < 0$ pour un ELYZ)

Pour les protons, comme dans [ZEI-2011], nous n'imbriquerons la diffusion protonique avec aucun autre phénomène diffusif, considérant qu'elle s'effectue dans l'interface électrode/électrolyte que nous supposons découplée des autres zones de l'électrode concernée :

$$I = I_{diffH^+} + I_{CdiffH^+} \quad (I-49)$$

La Figure I-6 propose une représentation graphique de cette équation. Cette approche sera appliquée aussi bien pour la pile à combustible que pour l'électrolyseur.

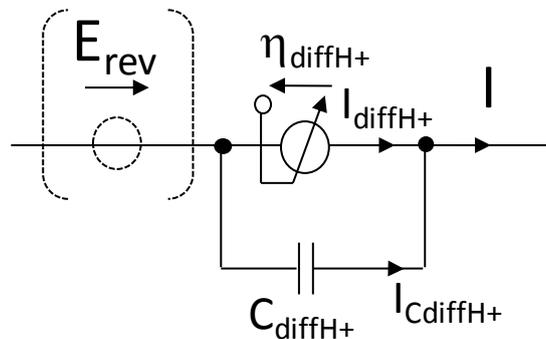


Figure I-6 : Modèle circuit pour la diffusion des protons dans l'interface électrode/électrolyte de l'électrode concernée (électrode positive en PAC : $\eta_{diff} > 0$; électrode négative en ELYZ : $\eta_{diff} < 0$)

En régime permanent, tous les (pseudo-)courants de diffusion seront égaux au courant I du composant.

Nous verrons, lorsque nous présenterons le modèle dynamique fort signal complet, comment nous couplons dynamiquement phénomènes de diffusion lente et rapide avec les phénomènes d'activation. De plus, nous verrons comment nous rompons sur le plan dynamique le couplage entre les phénomènes de diffusion des protons et les phénomènes d'activation, alors que, sur

le plan statique, la loi de Bulter-Volmer les couple.

I.1.7. Phénomènes ohmiques

Les phénomènes ohmiques concernent en fait tous les phénomènes de conduction de charges (protons et électrons) y compris les phénomènes de contact au sein du composant lors de changement de milieu (couche de diffusion/ couche active par exemple).

Ils sont définis par la loi d'Ohm ($I > 0$ en PAC, $I < 0$ en ELYZ) :

$$\eta_{elec} = R_{elec} I \quad (\text{I-50})$$

Avec :

$$R_{elec} = R_{membrane} + \sum_i R_{i\text{ electronique}} + \sum_i R_{i\text{ contact}} \quad (\text{I-51})$$

Pour une pile à combustible, en général la résistance de la membrane $R_{membrane}$, modélisant la difficulté des protons à traverser la membrane, est largement prépondérante. Elle est fortement dépendante de son épaisseur, de sa teneur en eau et de sa température. Les membranes d'électrolyseur sont, à ce jour, beaucoup plus épaisses que celles des piles à combustible pour les tenues à la pression.

En outre, dans le cas d'un électrolyseur PEM, la présence en général d'un poreux rend non négligeable les résistances électroniques et probablement de contact, comme nous le verrons dans le chapitre IV.

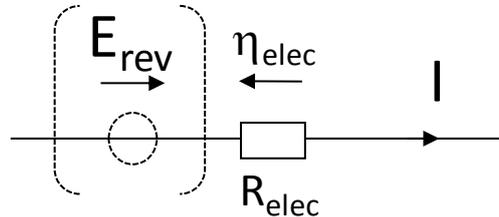


Figure I-7 : Modèle circuit des phénomènes de conduction de charge
 ($\eta_{elec} > 0$ pour une PAC et $\eta_{elec} < 0$ pour un ELYZ)

Nous ne considérons aucune dynamique pour ces phénomènes ohmiques.

I.1.8. Phénomènes de perméation des gaz

Ces phénomènes, que nous appellerons crossover, sont des phénomènes parasites [LAR-2003][INA-2006][SAN-2006]. La membrane est censée être complètement étanche aux électrons et aux gaz. Si l'étanchéité aux électrons est très grande, elle l'est malheureusement moins aux gaz, même s'il faut relativiser car les débits de fuite sont très faibles (quelques mA/cm² au plus en équivalent électrique). Ces phénomènes s'amplifient avec le vieillissement du composant. Le crossover de l'hydrogène est beaucoup plus important que celui de l'oxygène, ou encore que celui de l'azote dans le cas d'une pile à combustible H₂/air, au regard de la taille des deux molécules.

Ces phénomènes de crossover sont a priori maximaux pour les faibles densités de courant. Cela paraît assez logique dans le cas d'une pile à combustible car les concentrations en gaz

diminuent près de la membrane au fur et à mesure que le courant augmente du fait que les gaz sont consommés.

Cela est beaucoup plus délicat à appréhender dans le cas de l'électrolyseur car nous nous attendrions à ce que le courant augmentant, les concentrations en gaz près de la membrane aussi, les phénomènes de crossover soient amplifiés. Ce point reste à éclaircir pour nous. Soulignons que c'est à cause de ces phénomènes de crossover aux basses densités de courant qui peuvent générer des mélanges sous pression dangereux d'oxygène et d'hydrogène dans les auxiliaires, que ces plages de fonctionnement sont quasiment interdites pour l'électrolyseur (entre 5 à 15% de la plage nominale de fonctionnement).

Plusieurs phénomènes peuvent se produire à l'issue du crossover :

- L'hydrogène et l'oxygène se rencontrent au sein de la membrane et réagissent, engendrant la création de radicaux libres au sein de la membrane très agressifs pour elle. [INA-2006]
- L'hydrogène (situation réciproque possible avec l'oxygène, mais moins probable) traverse la membrane et réagit avec l'oxygène au niveau des sites catalytiques de l'électrode positive par « combustion catalytique » pour former de l'eau en générant de la chaleur. Il n'y a aucun captage possible des électrons échangés entre les deux espèces au niveau des sites catalytiques.
- L'hydrogène (situation réciproque possible avec l'oxygène, mais moins probable) traverse la membrane et ne réagit pas avec l'oxygène. Cela peut conduire potentiellement à une accumulation d'hydrogène dans l'oxygène dangereuse principalement en mode électrolyseur. Ceci étant dit, la mise en place du mode recirculant en pile à combustible H_2/O_2 suppose d'étudier attentivement cette question : favorable ou pas vis-à-vis de ces phénomènes ?

Il semblerait que le crossover n'ait un impact sur la tension du composant que lorsque l'hydrogène réagit avec l'oxygène par « combustion catalytique ». Comme déjà dit, le crossover est maximal aux faibles densités de courant, et impacte donc principalement la tension à vide qui pourrait être une bonne image de cette partie du crossover.

La technique de mesure la plus efficace pour estimer cette partie du crossover semble être la voltampérométrie linéaire et dans une moindre mesure la voltampérométrie cyclique. Habituellement uniquement appliquée à une monocellule pile à combustible, cette dernière a été appliquée de façon prometteuse à un stack dans [WAS-2010].

L'autre partie du crossover, qui ne génère pas de réaction entre les deux gaz, semble n'avoir aucun impact sur la tension du composant. Il faut donc installer a priori un capteur dédié à la sortie de l'électrode positive du composant pour l'estimer.

La modélisation précise de l'impact du crossover sur la tension du composant est délicate. Il semblerait que la piste soit du côté des potentiels mixtes.

Dans nos travaux, nous resterons sur la vision proposée dans [LAR-2003], à savoir la considération d'un courant de fuite interne « I_n » équivalent à la partie du crossover impactant la tension du composant :

$$I = I_{act} + I_n \quad (\text{I-52})$$

Remarque : peut-être ce courant de fuite I_n intègre-t-il également l'impact d'autres

phénomènes parasites comme la corrosion du carbone de l'électrode ou encore l'oxydation du catalyseur par exemple ?

Même si, dans cette vision, il est proposé que le courant I_n impacte tous les phénomènes (activation, diffusion, ohmiques), c'est surtout au niveau des phénomènes d'activation que l'impact sera le plus grand :

$$I + I_n = I_0^{PAC} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (\text{I-53})$$

Avec I et I_n positifs dans le cas d'une pile à combustible et négatifs dans d'un électrolyseur.

Pour une pile à combustible, nous obtenons :

$$\eta_{actPAC} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{I + I_n}{I_0^{PAC}}\right) > 0 \quad (\text{I-54})$$

Pour un électrolyseur, nous obtenons :

$$\eta_{actELYZ} = -\frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{-I - I_n}{I_0^{ELYZ}}\right) < 0 \quad (\text{I-55})$$

Cette vision, à défaut d'être parfaite, a le mérite de rendre continu en zéro ces deux fonctions modélisant les pertes d'activation. Cela permet ainsi la modélisation du potentiel à vide du composant comme le verrons dans le paragraphe suivant.

I.1.9. Modèle de la courbe de polarisation

Au début de ce chapitre, nous avons posé pour la tension aux bornes du composant pile à combustible ou électrolyseur :

$$U_{composant} = E_{rev} - \eta_{activation} - \eta_{transport\ esp\`eres} - \eta_{transport\ charges} \quad (\text{I-56})$$

Où $\eta_{activation}$, $\eta_{transport\ esp\`eres}$ et $\eta_{transport\ charges}$ seront positives pour une pile à combustible, et négatives pour un électrolyseur.

Nous sommes maintenant en mesure d'explicitier cette expression pour chaque composant :

$$U_{composant} = E_{rev} - \eta_{act}^{PAC\ ou\ ELYZ} - \left(\eta_{diff_rap}^{PAC\ ou\ ELYZ} + \eta_{diff_lent}^{PAC\ ou\ ELYZ} + \eta_{diffH^+}^{PAC\ ou\ ELYZ} \right) - \eta_{elec}^{PAC\ ou\ ELYZ} \quad (\text{I-57})$$

Nous raisonnerons en valeur absolue pour le courant et les pertes par diffusion afin d'exprimer très explicitement les chutes de tension ou les surtensions.

Dans le cas d'une pile à combustible ($I > 0$), nous avons :

$$U_{PAC} = E_{rev} - \eta_{actPAC} - \left(\eta_{O_2}^{diff\ A^+} + \eta_{O_2}^{diff\ B^+} + \eta_{H^+,PAC}^{diff\ A^+} \right) - \eta_{elec}$$

$$\begin{aligned}
 U_{PAC} = E_{rev} - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{|I + I_{n,PAC}|}{I_0^{PAC}} \right) - \left| \frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff A^+} F} \ln \left(1 - \frac{|I + I_{n,PAC}|}{I_{lim_{A^+O_2}}} \right) \right| \\
 - \left| \frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff B^+} F} \ln \left(1 - \frac{|I + I_{n,PAC}|}{I_{lim_{B^+O_2}}} \right) \right| - \left| \frac{RT}{2\beta_{H^+,PAC}^{diff A^+} F} \ln \left(1 - \frac{|I + I_{n,PAC}|}{I_{lim_{A^+H^+}}} \right) \right| \\
 - R_{elec} |I + I_n|
 \end{aligned} \tag{I-58}$$

Dans le cas d'un électrolyseur ($I > 0$), nous avons :

$$\begin{aligned}
 U_{ELYZ} = E_{rev} + |\eta_{act_{ELYZ}}| + (|\eta_{H_2O}^{diff A^+}| + |\eta_{H_2O}^{diff B^+}| + |\eta_{H^+,ELYZ}^{diff A^-}|) + |\eta_{elec}| \\
 U_{ELYZ} = E_{rev} + \frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{|I + I_{n,ELYZ}|}{I_0^{ELYZ}} \right) + \left| \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff A^+} F} \ln \left(1 - \frac{|I + I_{n,ELYZ}|}{I_{lim_{A^+H_2O}}} \right) \right| \\
 + \left| \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff B^+} F} \ln \left(1 - \frac{|I + I_{n,ELYZ}|}{I_{lim_{B^+H_2O}}} \right) \right| + \left| \frac{RT}{2\beta_{H^+,ELYZ}^{diff A^-} F} \ln \left(1 - \frac{|I + I_{n,ELYZ}|}{I_{lim_{A^-H^+}}} \right) \right| \\
 + R_{elec} |I + I_n|
 \end{aligned} \tag{I-59}$$

Ces deux expressions sont toutes définies en zéro et permettent de donner une modélisation de la tension à vide. En ne considérant que les pertes d'activation largement majoritaires pour les faibles densités de courant, nous obtenons pour la tension à vide :

$$U_{PAC}(0) = E_{rev} - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{|I_{n,PAC}|}{I_0^{PAC}} \right) < 1.23V \tag{I-60}$$

$$U_{ELYZ}(0) = E_{rev} + \frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{|I_{n,ELYZ}|}{I_0^{ELYZ}} \right) > 1.23V \tag{I-61}$$

La Figure I-8 illustre les allures typiques des courbes de polarisation.

Remarque importante :

L'expression des pertes par diffusion peut être simplifiée si nous sommes très éloignés du courant limite (cf. Figure I-4) :

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{2\beta_{diff} F} \ln \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim}} \right) \approx - \frac{RT}{2\beta_{diff} F I_{lim}} |I| \quad \text{si } \frac{|I|}{I_{lim}} \ll 1 \tag{I-62}$$

Dans ces conditions, nous parlerons du « comportement linéaire des pertes par diffusion », ou encore de « pertes par diffusion linéarisées ».

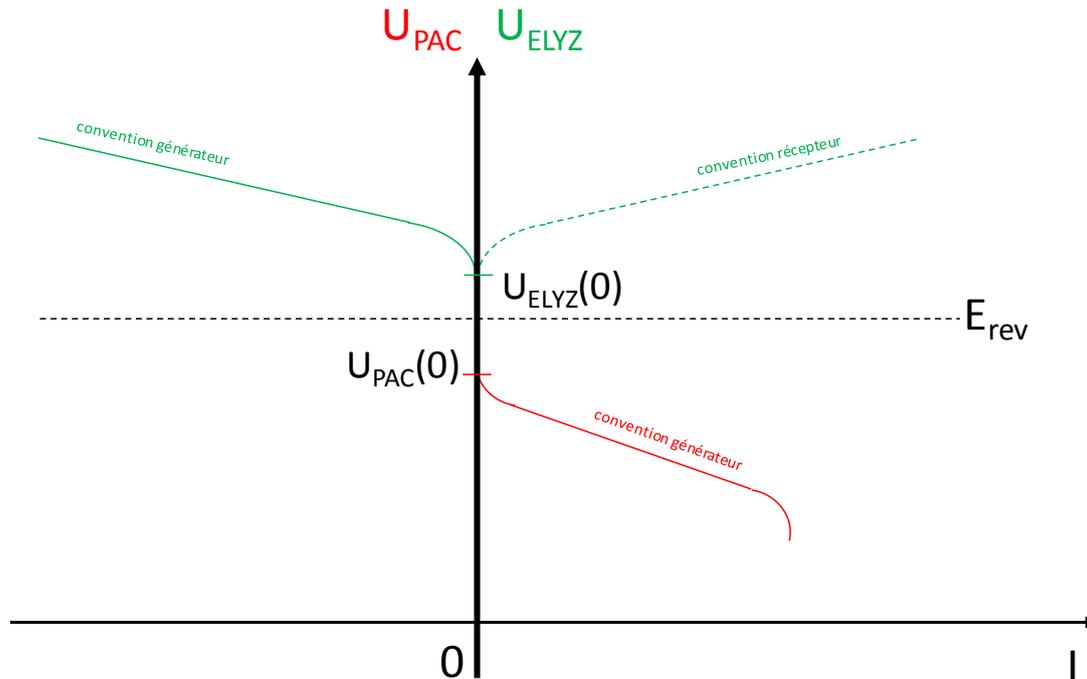


Figure I-8 : Allure typiques des courbes de polarisation d'une pile à combustible et d'un électrolyseur

I.1.10. Modèle dynamique fort signal

Sur la Figure I-9 est représenté le modèle circuit dynamique fort signal que nous proposons pour une pile à combustible ou un électrolyseur.

La tension réversible est donnée par (I-7).

La source de courant I_{act} est donnée par la loi de Butler-Volmer (I-10) qui est, par nature réversible, et qui va permettre de prévoir les pertes d'activation suivant le signe du courant.

De même, les pertes ohmiques données par (I-50) vont s'adapter automatiquement au signe du courant.

En revanche, comme déjà évoqué, nous n'avons pas réussi à trouver, à ce jour, une loi réversible pour les phénomènes de diffusion. Ainsi, nous sommes contraints de distinguer la nature du composant pour ces pertes :

- pour une pile à combustible, la formule (I-44) décrit I_{diff_rap} et I_{diff_lent} , et la formule (I-45) décrit I_{diffH+} qui donnent au final des chutes de tension avec un courant I positif.
- pour un électrolyseur, la formule (I-46) décrit I_{diff_rap} et I_{diff_lent} , et la formule (I-47) décrit I_{diffH+} qui donnent au final des surtensions avec un courant I négatif.

Le courant de crossover I_n est positif pour une pile à combustible et négatif pour un électrolyseur. Nous voyons que cette source de courant I_n est connectée en parallèle de tout le composant, permettant ainsi d'affecter toutes les pertes.

D'un point de vue imbrication des phénomènes, nous avons imbriqué les phénomènes de diffusion rapide et lente au sein du dipôle d'activation, couplant ainsi dynamiquement ces phénomènes comme le fait en statique la loi de Butler-Volmer « généralisée » (I-33) : la dynamique de la diffusion des réactifs est logiquement couplée à celle du transfert de charges.

En revanche, nous avons positionné le dipôle lié à la diffusion des protons à l'extérieur du dipôle d'activation, considérant qu'elle s'effectue dans l'interface électrode/électrolyte que nous supposons découplée des autres zones de l'électrode concernée.

Les pertes ohmiques, a priori affectées par aucun des phénomènes modélisés ici, sont à l'extérieur de toute dynamique. Seul le courant de crossover I_n les affecte.

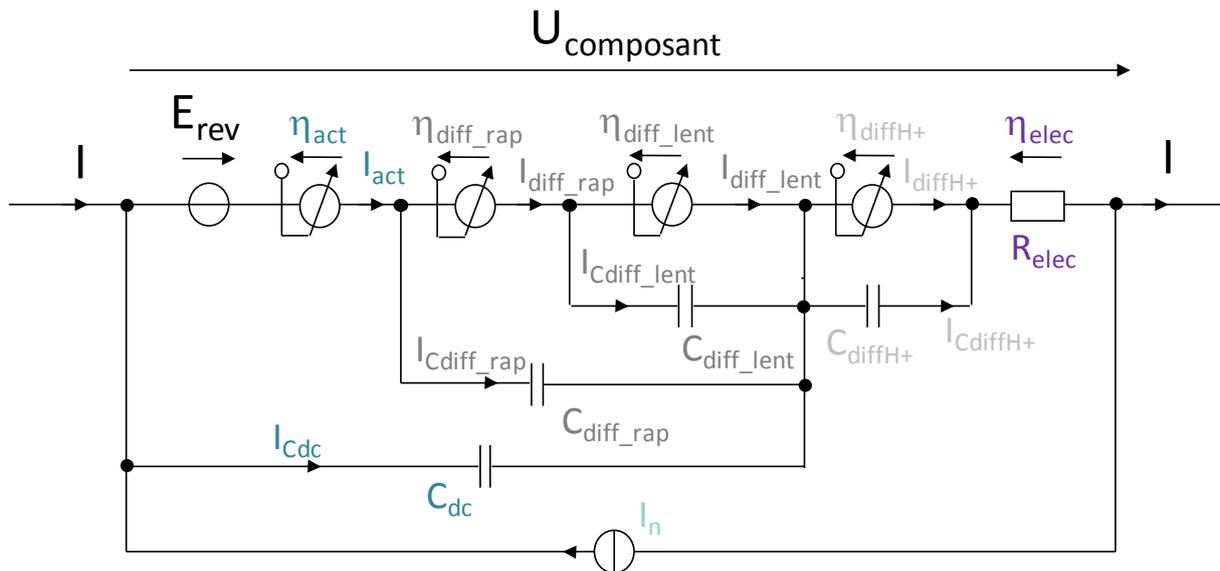


Figure I-9 : Modèle dynamique fort signal d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur

I.1.11. Modèle dynamique petit signal

Le modèle dynamique fort signal est assez complexe à manipuler. Nous avons souvent recours au modèle dynamique petit signal ou modèle d'impédance. Il s'agit en fait de se placer autour d'un point de fonctionnement et d'étudier le comportement tangentiel, ce qui revient à « dériver le modèle dynamique fort signal ».

Si nous nous plaçons autour d'un point de fonctionnement, nous pouvons obtenir, en négligeant tous les termes couplés et du second ordre dans le processus de dérivation, le circuit présenté sur la Figure I-10.

E_{rev} étant indépendante du courant a disparu. Le cas de I_n est moins clair : nous l'avons ici négligé.

Toutes les sources de courant pilotées en tension sont devenues des résistances dont nous allons décrire les expressions. Les imbrications dynamiques restent inchangées, de même que les condensateurs et la résistance électrique.

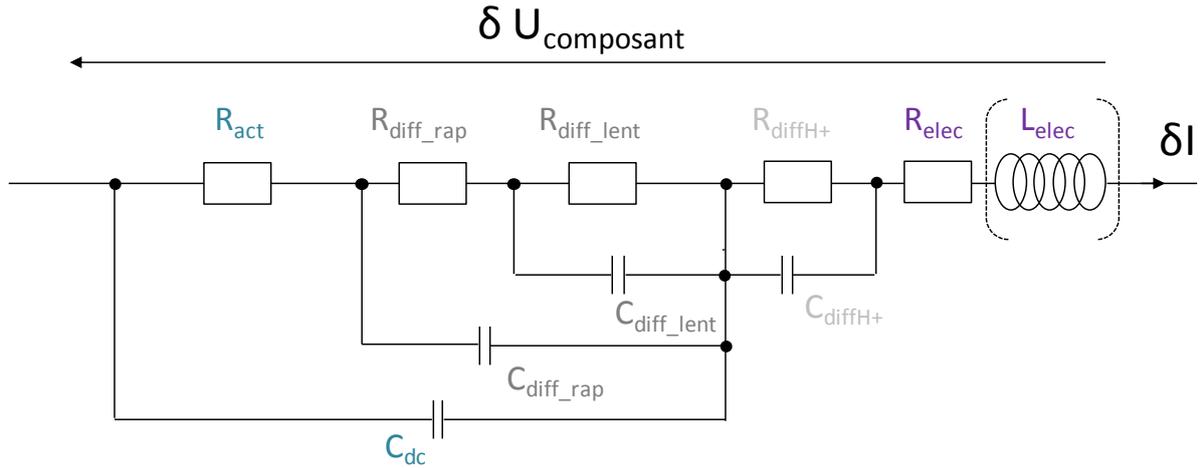


Figure I-10 : Modèle dynamique petit signal d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur issu directement du modèle dynamique fort signal

Nous voyons enfin que nous avons fait apparaître une inductance L_{elec} qui traduit le comportement inductif que l'on retrouve systématiquement aux hautes fréquences lors de mesures d'impédance expérimentales. Son origine est le plus souvent reliée à la manière dont la mesure de la tension aux bornes de composant est effectuée.

Les différentes expressions des résistances sont les suivantes :

$$R_{act}^{PAC,ELYZ} = \left| \frac{\partial \eta_{act}^{PAC,ELYZ}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2(\alpha \text{ ou } \beta)F} \frac{1}{|I|} \quad (\text{I-63})$$

$$R_{diff_rap}^{PAC,ELYZ} = \left| \frac{\partial \eta_{diff_rap}^{PAC,ELYZ}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2\beta_{diff_rap}^{PAC,ELYZ}} \frac{1}{F} \frac{1}{I_{lim}^{PAC,ELYZ} - |I|} \quad (\text{I-64})$$

$$R_{diff_lent}^{PAC,ELYZ} = \left| \frac{\partial \eta_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2\beta_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}} \frac{1}{F} \frac{1}{I_{lim}^{PAC,ELYZ} - |I|} \quad (\text{I-65})$$

$$R_{H^+}^{PAC,ELYZ} = \left| \frac{\partial \eta_{H^+}^{PAC,ELYZ}}{\partial I} \right| = \frac{RT}{2\beta_{H^+}^{PAC,ELYZ}} \frac{1}{F} \frac{1}{I_{lim}^{PAC,ELYZ} - |I|} \quad (\text{I-66})$$

Rappelons que, dans notre approche et notre interprétation, les phénomènes de diffusion lente et de diffusion rapide concernent l'oxygène pour une pile à combustible, et l'eau pour un électrolyseur. La diffusion des protons, quant à elle, est celle dans la couche catalytique de l'électrode positive pour une pile à combustible, et celle dans la couche catalytique de l'électrode négative pour un électrolyseur. Nous invitons le lecteur à consulter le paragraphe I.1.6.3 pour la formulation précise de chaque grandeur.

Si notre approche, aussi bien petit signal que fort signal, développée jusqu'ici est très satisfaisante en dessous des moyennes/basses fréquences, elle ne l'est pas pour les hautes d'un point de vue dynamique. En effet, **les électrodes d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur sont poreuses entraînant des impacts aux hautes fréquences, particulièrement sur les phénomènes de double couche électrochimique [CON-1999] et les phénomènes de diffusion des protons.** Ainsi ces réseaux de pores vont plutôt se

comporter comme une infinité de circuits RC en parallèle comme cela est illustré sur la Figure I-11, plutôt que comme de simples circuits RC comme sur la Figure I-10.

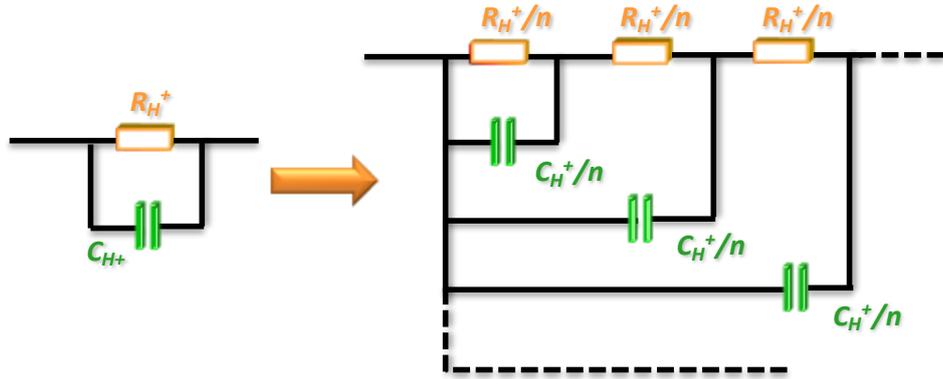


Figure I-11 : Modèle dynamique petit signal d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur avec et sans considération de la porosité des électrodes

L'approche avec des puissances non entières permet de formuler de manière compacte cette infinité de circuit RC [OUS]. Cette approche avait été introduite dans [FON-2005] dans le cas de la pile à combustible H_2/O_2 , et reprise dans [PHL-2009] et [ZEI-2011]. [IFT-2006] et [SAI-2007] font également état d'une telle approche toujours dans le cas de la pile à combustible.

Dans cette thèse, nous l'avons appliquée avec succès à la pile à combustible H_2 /air (chapitre II et chapitre III) et l'électrolyseur PEM (chapitre IV).

L'impédance d'une pile à combustible ou d'un électrolyseur, en introduisant des puissances non entière (pne), s'exprime de la manière suivante en étant le plus général possible :

$$Z^{PAC,ELYZ} = Z_{act}^{PAC,ELYZ} + Z_{diffH^+}^{PAC,ELYZ} + Z_{elec}^{PAC,ELYZ} \quad (I-67)$$

Avec :

$$Z_{act}^{PAC,ELYZ} = \frac{R_{act}^{PAC,ELYZ} + Z_{diff}^{PAC,ELYZ}}{\left[1 + j\left(R_{act}^{PAC,ELYZ} + Z_{diff}^{PAC,ELYZ}\right)C_{dc}^{PAC,ELYZ}\omega\right]^{pne_{act}^{PAC,ELYZ}}} \quad (I-68)$$

$$Z_{diff}^{PAC,ELYZ} = \frac{R_{diff_rap}^{PAC,ELYZ} + Z_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}}{\left[1 + j\left(R_{diff_rap}^{PAC,ELYZ} + Z_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}\right)C_{diff_rap}^{PAC,ELYZ}\omega\right]^{pne_{diff_rap}^{PAC,ELYZ}}} \quad (I-69)$$

$$Z_{diff_lent}^{PAC,ELYZ} = \frac{R_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}}{\left[1 + jR_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}C_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}\omega\right]^{pne_{diff_lent}^{PAC,ELYZ}}} \quad (I-70)$$

$$Z_{diffH^+}^{PAC,ELYZ} = \frac{R_{diffH^+}^{PAC,ELYZ}}{\left[1 + jR_{diffH^+}^{PAC,ELYZ}C_{diffH^+}^{PAC,ELYZ}\omega\right]^{pne_{diffH^+}^{PAC,ELYZ}}} \quad (I-71)$$

$$Z_{elec}^{PAC,ELYZ} = R_{elec}^{PAC,ELYZ} + jL_{elec}^{PAC,ELYZ}\omega \quad (I-72)$$

Pour fixer des ordres de grandeurs :

- pne_diffH+ vaut typiquement 0,5.
- pne_act prend des valeurs entre 0,7 et 1.
- pne_diff_rap vaut typiquement 1.
- pne_diff_lent prendre des valeurs assez variées entre 0,3 et 1.

Ce modèle est très puissant pour analyser les spectres d'impédance expérimentaux. La problématique est ensuite de traduire cela au niveau du modèle fort signal. Il faut alors « décompresser » la puissance non entière par un petit nombre de circuits I-C imbriqués : cela devient très rapidement complexe et cela n'est donc que très rarement effectué. De plus, le modèle fort signal est en général utilisé pour des études au niveau des basses/moyennes fréquences, et faire l'approximation que les puissances sont toutes égales à 1 est peu erroné.

I.2. APPROCHE GÉNÉRIQUE POUR LA CARACTÉRISATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE ET D'UN ELECTROLYSEUR PEM

Toutes les techniques de caractérisation, présentées dans cette partie, sont mises en œuvre à l'aide du montage électrique présenté sur la Figure I-12. Nous venons connecter aux bornes du composant une source active pilotable : en mode électrolyseur, elle fournira de l'énergie électrique au composant ($I < 0$) provenant du réseau EdF ; en mode pile à combustible, elle dissipera sous forme de chaleur l'énergie électrique délivrée par le composant ($I > 0$). Le courant de référence que nous fournissons à la source active pilotable correspond à l'excitation que nous voulons imposer au composant. La tension et le courant du composant sont mesurés et constitueront les données que nous chercherons à exploiter ensuite. Soulignons que les bandes passantes en fréquence des capteurs doivent être adaptées à l'excitation réalisée.

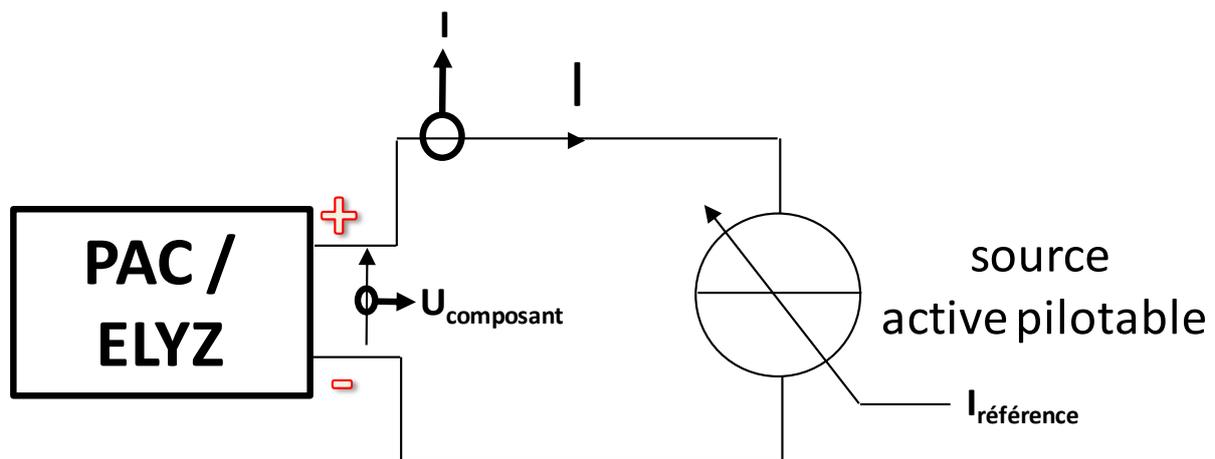


Figure I-12 : Montage type pour nos caractérisations électriques

I.2.1. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation, reliant la tension au courant du composant, est la caractérisation de base que nous réalisons. Nous l'avons longtemps qualifiée de courbe « statique » ou « quasi-statique », mais nous préférons à présent employer le terme courbe « de polarisation » qui nous semble plus général. Effectivement, nous constatons systématiquement une hystérésis au niveau de cette courbe, autrement dit la courbe tracée pour les courants croissants ne se superpose pas à celle des courants décroissants : le régime statique n'est donc pas atteint. Cela n'empêche pas d'être généralement stationnaire, c'est-à-dire que nous repassons systématiquement par les mêmes chemins si nous répétons la caractérisation de manière cyclique.

A notre connaissance, il n'y a pas de normes officielles pour tracer cette courbe de polarisation. Nous avons appris qu'un projet européen avait porté sur cet objectif dans le cas de la pile à combustible. Malgré tout, rien ne s'est imposé à ce jour officiellement. Ainsi, la prudence doit être de mise lorsque nous sommes face aux courbes de polarisation publiées car les auteurs ne prennent pas toujours le soin de préciser les conditions de son obtention, et nous savons, par nos travaux, le fort impact qu'elles ont sur la courbe de polarisation obtenue.

Après avoir été tracée pendant plusieurs années « à la main », une automatisation du tracé de la courbe de polarisation a été mise en place avec des escaliers de courant ou avec un balayage très basse fréquence.

I.2.1.1. Escaliers de courant

La Figure I-13 montre l'allure typique de la caractérisation en escalier que nous imposons au composant. La longueur des marches Δt peut ne pas être identique pour toutes les marches, de même que leur hauteur $|\Delta I|$. Les points indiquent le moment du relevé de la mesure de la tension.

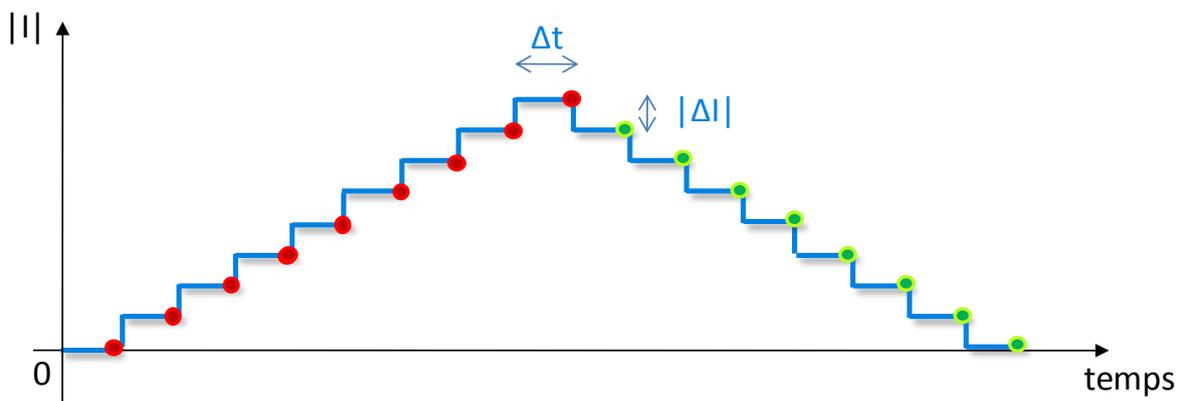


Figure I-13 : Courant d'excitation pour le tracé d'une courbe de polarisation en escalier

Cette technique est en fait l'automatisation directe des tracés dits « à la main », à la différence près que le passage d'un courant à un autre est plus rapide (échelon) et identique pour tous les changements.

Dans le cas de la pile à combustible, les débits de réactifs doivent être modifiés à chaque changement de courant. Pour l'électrolyseur, cela se fait « naturellement » puisque l'eau est toujours généralement en excès.

I.2.1.2. Balayages en courant TBF

Comme l'illustre la Figure I-14, il s'agit d'imposer au composant un courant sinusoïdal à très basse fréquence dont l'amplitude est égale à la plage de courant que l'on souhaite caractériser. A la différence du tracé en escalier, le tracé par balayage est continu.

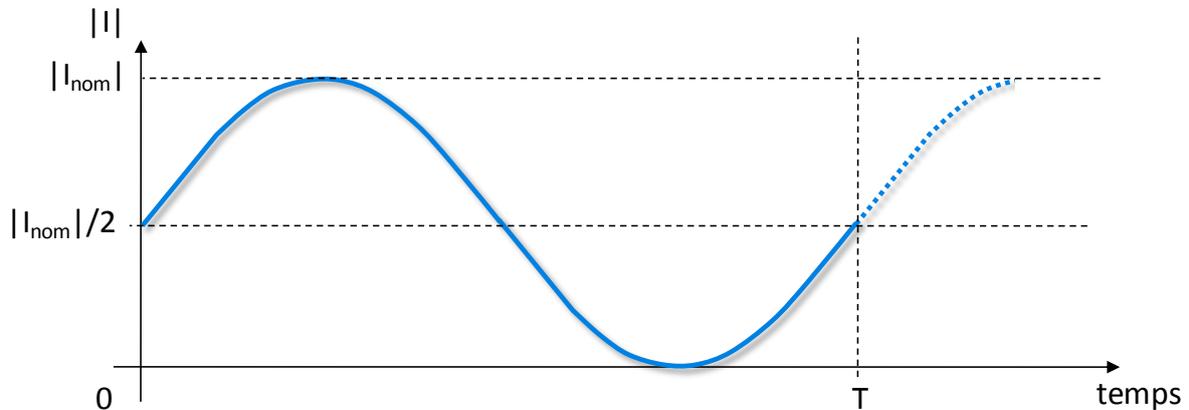


Figure I-14 : Courant d'excitation pour le tracé d'une courbe de polarisation par un balayage en courant à très basse fréquence

Pour une pile à combustible, le choix pour le réglage du débit peut s'avérer délicat. Plus la fréquence de balayage est très basse (quelques mHz), plus le débit devrait suivre l'évolution de la consigne en courant. Pour des fréquences basses (quelques 100mHz), nous optons régulièrement pour le choix d'un débit correspondant au courant nominal, mais nous avons pu constater, dans certains cas, des effets asséchants en pile à combustible.

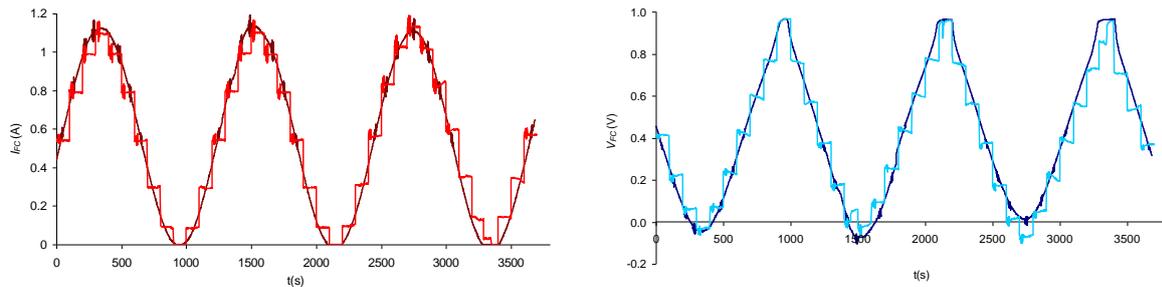
Pour l'électrolyseur, l'adaptation du débit se fait « naturellement » puisque l'eau est généralement fortement en excès.

Remarque :

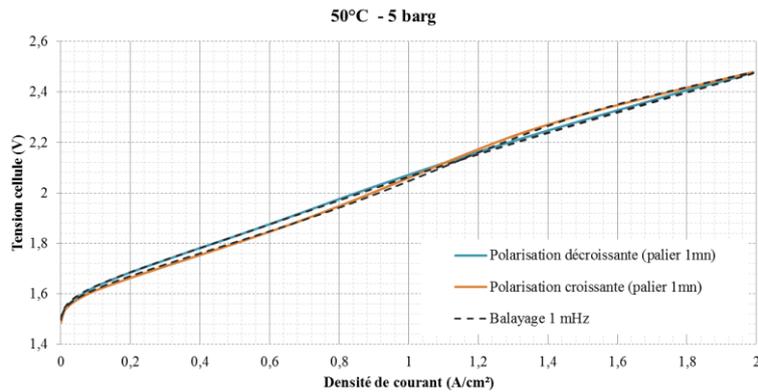
Nos collègues du FEMTO-ST/FCLAB utilisent à ce jour plutôt un courant triangulaire, mais la démarche est très proche. Dans des études précédentes menées au LAPLACE, peu de différences avaient été constatées entre un balayage sinusoïdal et un balayage triangulaire, sauf aux extrémités des plages de courant où le balayage sinusoïdal semblait plus riche en informations car sa vitesse diminue.

I.2.1.3. Comparaison des deux techniques

La Figure I-15 propose une comparaison expérimentale de ces deux techniques dans le cas d'une pile à combustible H₂/air et dans celui d'un électrolyseur PEM. Nous constatons qu'elles donnent des résultats proches pour des fréquences proches.



Evolution temporelle
Pile à combustible PEM H₂/air (balayage 0.4mHz ; escalier à peu près équivalent) [ZEI-2011]



Projection dans le plan V-I
Electrolyseur PEM (balayage 1mHz ; escalier à peu près équivalent à 0.33mHz (25pts aller/ 25pts retour)
Attention, les courbes en escalier ont été lissées à partir des 50 points.

Figure I-15 : Comparaison de nos deux techniques pour tracé une courbe de polarisation (résultats expérimentaux)

I.2.2. Caractérisation dynamique petit signal

Les caractérisations dynamiques en petit signal ont pour objectif de caractériser le composant autour d'un point de fonctionnement fixé, en supposant que, si l'excitation est de faible amplitude, alors la réponse du composant sera quasi-linéaire.

La technique la plus connue et la plus appliquée est la spectroscopie d'impédance, mais les échelons de courant peuvent également être intéressants.

I.2.2.1. Spectroscopies d'impédance

La spectroscopie d'impédance consiste classiquement à imposer des courants de faibles amplitudes (<10%) avec une évolution progressive de la fréquence comme cela est présenté sur la Figure I-16. Le composant répond en tension pour chacune des fréquences, et le rapport \bar{V}/\bar{I} pour chacune des fréquences permet d'obtenir l'impédance pour chaque fréquence. Un spectre d'impédance est finalement obtenu : il est généralement tracé dans le diagramme de Nyquist.

Pour chaque fréquence, un temps d'installation est toujours laissé (typiquement 5 à 10 périodes) pour laisser s'éteindre les transitoires, et la mesure d'impédance se fait ensuite en moyennant les mesures sur plusieurs cycles (typiquement 5 à 10 également).

Le domaine de fréquences balayé s'étend classiquement des très hautes fréquences (qq 10kHz) aux basses fréquences (qq 100mHz), voire aux très basses fréquences (qqmHz). Il est préférable d'aller des hautes fréquences vers les faibles fréquences car, aux faibles fréquences, des petites instabilités peuvent apparaître.

Le domaine de fréquence balayé peut également être réduit à une plage de fréquences spécifiques (nous parlons alors de « spectroscopies d'impédance ciblées »), voire même au cas extrême d'une fréquence unique.

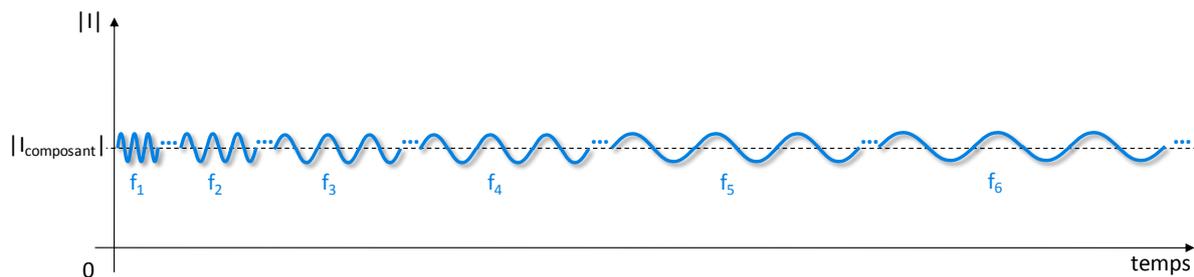


Figure I-16 : Courant d'excitation classique pour le tracé d'un spectre d'impédance ($f_1 > f_2 > f_3 > f_4 > f_5 > f_6 > \dots$)

Depuis la thèse de Vincent Phlippoteau [PHL-2009], nous adoptons systématiquement une nouvelle technique, brevetée avec la société HELION Hydrogen Power (FR2942544 (A1) 2010-08-27), pour le tracé des spectres d'impédance. Il s'agit de la **spectroscopie d'impédance dite « entrelacée »** dont un exemple de réalisation est donné sur la Figure I-17 : l'idée est de mélanger les fréquences en repartant systématiquement des hautes fréquences.

Le principal intérêt de cette technique est de savoir si le composant est resté stable ou non pendant le tracé du spectre d'impédance. La Figure I-18 donne un exemple d'instabilité mise en évidence par cette technique pour un électrolyseur PEM. Nous voyons très bien qu'aux hautes et moyennes fréquences, la trajectoire suivie dans Nyquist est stable ; en revanche, nous voyons également très bien qu'aux basses fréquences, la trajectoire suivie se décale petit à petit vers la droite témoignant d'instabilités. C'est une information très précieuse au moment d'interpréter et de modéliser ces spectres d'impédance.

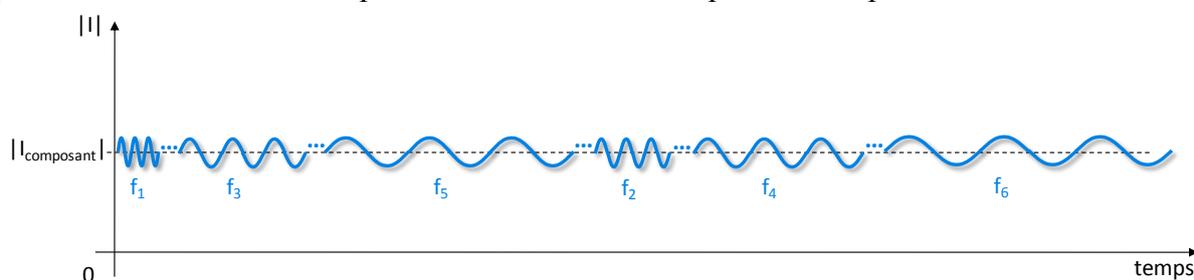


Figure I-17 : Courant d'excitation avec entrelacement des fréquences pour le tracé d'un spectre d'impédance [PHL-2009] ($f_1 > f_2 > f_3 > f_4 > f_5 > f_6 > \dots$)

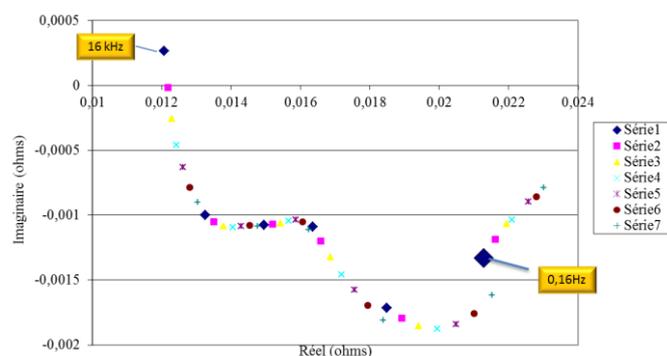


Figure I-18 : Exemple d'instabilité aux basses fréquences mises en évidence par la spectroscopie entrelacée sur un électrolyseur PEM

I.2.2.2. Echelons de courant

La Figure I-19 présente le type d'échelons que nous utilisons typiquement à ce jour. Le saut est de faible amplitude et la durée de l'échelon est faible. En effet, notre objectif, à ce jour, avec ces petits échelons, est une estimation de la résistance électrique du composant. Si la durée de l'échelon est petite, alors la valeur estimée de la résistance sera sensiblement la même pour les fronts montant et descendants, car l'hydratation interne de la membrane n'aura pas eu le temps d'évoluer ; sachant qu'une amplitude faible pour l'échelon nous garantit a priori une variation faible de cette hydratation.

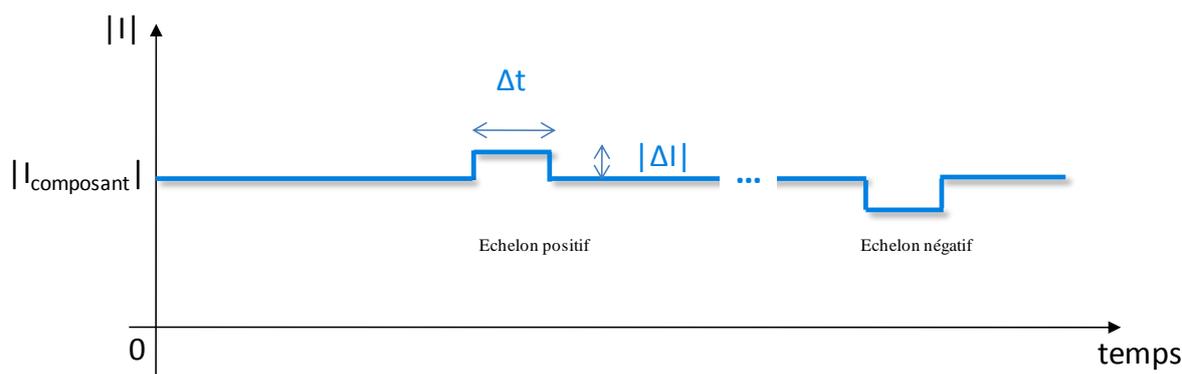


Figure I-19 : Courants d'excitation pour de petits échelons de courant

I.2.3. Caractérisation dynamique fort signal par balayages en courant

Ce type d'excitation a été introduit dans [MER-2002] et repris dans [FON-2005] pour une pile à combustible. Dans [FON-2005], l'idée était de générer des excitations fort signal en vue de paramétrer le modèle fort signal. Dans [RAB-2008], nous trouvons quelques tentatives de balayages sur un électrolyseur PEM commercial destiné à des applications pédagogiques. Un des objectifs de notre thèse a donc été d'éprouver au maximum cette technique sur un électrolyseur PEM industriel.

L'allure du courant d'excitation est rigoureusement la même que celle de la Figure I-14. Le seul changement en fait est le domaine fréquentiel dans lequel nous allons nous placer. Nous allons en effet rechercher des fréquences qui excitent dynamiquement les différents phénomènes. Cela va nous conduire à augmenter la fréquence jusqu'à la dizaine de Hz.

Comme déjà explicité auparavant, pour une pile à combustible, le choix pour le réglage du débit est délicat. Plus la fréquence de balayage est basse (qq10mHz), plus le débit devrait suivre l'évolution de la consigne en courant. Plus la fréquence de balayage est élevée (10Hz), plus nous n'aurions tendance à caler le débit sur la valeur moyenne du courant d'excitation à cause du filtrage des phénomènes de double couche électrochimique. Pour des fréquences intermédiaires (100mHz), nous optons régulièrement pour le choix d'un débit correspondant au courant nominal, mais nous avons pu constater, dans certains cas, des effets asséchants en pile à combustible.

Pour l'électrolyseur, l'adaptation du débit d'eau se fait « naturellement » puisque l'eau est généralement en excès (ce sera notre cas dans nos essais).

I.2.4. Superposition de caractérisations

La superposition des caractérisations a pour objectif d'obtenir un maximum d'informations en un minimum de temps.

I.2.4.1. Escaliers de courant et spectroscopies d'impédance

Le principe est exposé sur la Figure I-20. Il s'agit ici d'obtenir, pour chaque courant de polarisation, la tension correspondante à ce point et le comportement dynamique petit signal autour de ce point de fonctionnement. La spectroscopie d'impédance n'ira généralement pas aux très basses fréquences afin d'avoir des durées de mesures raisonnables.

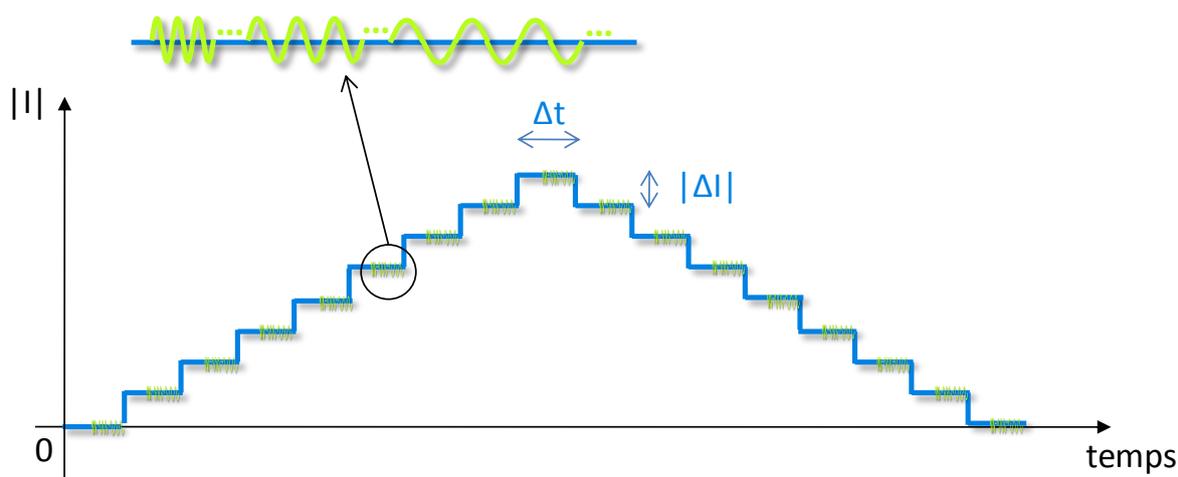


Figure I-20 : Courant d'excitation associant escaliers de courant et spectroscopies d'impédance

I.2.4.2. Spectroscopies d'impédance ciblées et petits échelons de courant

L'objectif de cette association est de fiabiliser l'estimation de la résistance électrique en associant une spectroscopie d'impédance ciblée sur les hautes fréquences et un petit échelon de courant. La Figure I-21 propose une représentation du courant d'excitation obtenu. Le positionnement temporel proposé des spectroscopies d'impédance permet de comparer avec cohérence les valeurs de la résistance électrique estimées par les deux approches, au cas où l'hydratation de la membrane aurait changé lors de l'échelon d'une durée courte a priori.

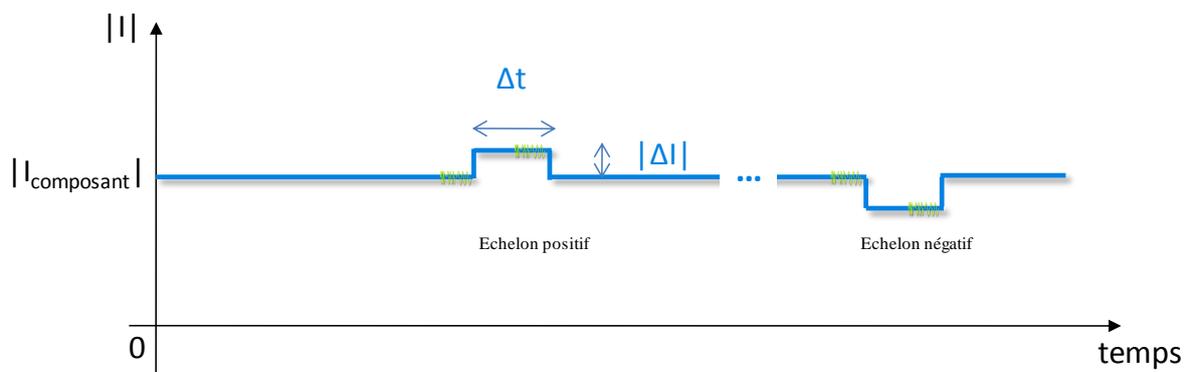


Figure I-21 : Courant d'excitation associant spectroscopies d'impédance ciblées et petits échelons de courants

I.2.4.3. Balayages en courant et spectroscopies d'impédance ciblées

La superposition d'une spectroscopie d'impédance ciblée (sur les hautes fréquences) sur un balayage en courant basse fréquence a été motivée, dans le cas des piles à combustible, par la supposition que les balayages pouvaient avoir un effet asséchant avec un débit fixé au débit nominal. En effet, la résistance électrique a tendance à augmenter lors d'un assèchement comme nous le verrons au chapitre II.

Auparavant [FON-2005][PHL-2009], une spectroscopie d'impédance était réalisée avant et après : nous n'avions donc pas accès à une image de l'état hydrique lors du balayage.

Cette superposition n'est pas aisée à mettre en œuvre. Il faut que la fréquence de balayage ne soit pas trop haute.

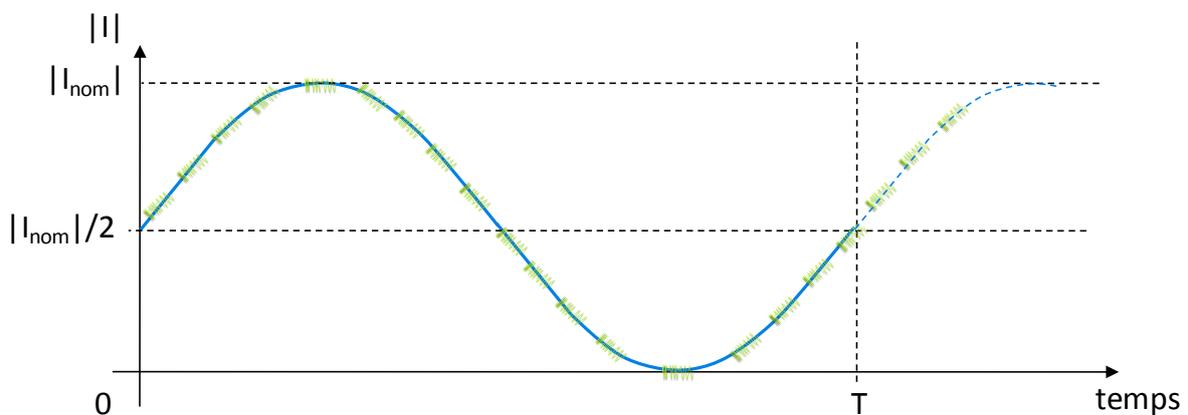


Figure I-22 : Courant d'excitation associant spectroscopies d'impédance ciblées à un balayage en courant

I.2.5. Motifs proposés pour des caractérisations automatisées et complètes

Toujours avec le même objectif de recueillir un maximum d'informations en un minimum de temps et de façon automatisée, nous avons été amenés à construire des signaux d'excitation assez sophistiqués.

Les Figure I-23, Figure I-24 et Figure I-25 illustrent trois motifs, très sensiblement identiques dans l'esprit, permettant une caractérisation « complète » du composant. Nous l'appelons appelé « motif SOH » parce que l'idée est de déterminer l'état de santé (SOH) du composant à partir de cette caractérisation. Ainsi, ce motif pourrait être appliqué au composant périodiquement tout au long de sa vie afin de suivre ses dégradations.

Ces motifs combinent excitations fort signal basses fréquences (balayages en courant) et excitations petits signaux (spectroscopies d'impédance ciblées s'étalant des hautes (20kHz) jusqu' aux basses fréquences (1Hz)).

Les principales différences entre les trois motifs sont d'une part que, pour le premier motif, nous allons des basses fréquences de balayages vers les hautes (c'est le contraire pour les second et troisième motifs), et d'autre part que nous démarrons du courant nominal pour le premier motif alors que nous démarrons du courant moyen pour les second et troisième motifs.

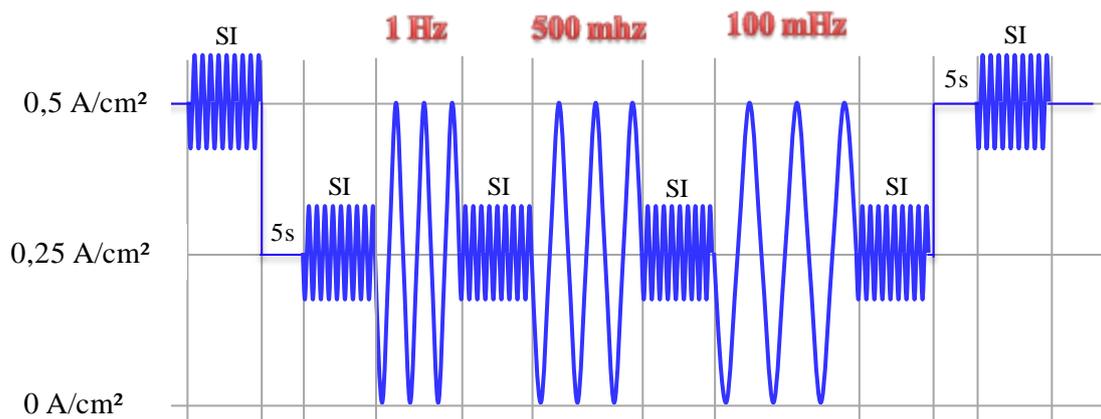


Figure I-23 : Exemple de motif dit « SOH » utilisé dans le chapitre II pour la pile à combustible (SI=Spectroscopie d'Impédance ciblées entrelacées HFBB)

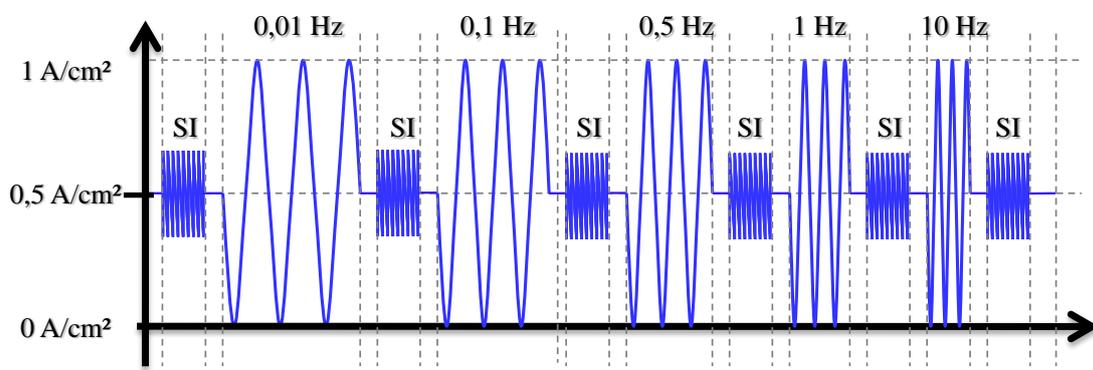


Figure I-24 : Autre exemple de motif type « SOH » utilisé dans le chapitre III pour la pile à combustible (SI=Spectroscopie d'Impédance ciblées HFBB)

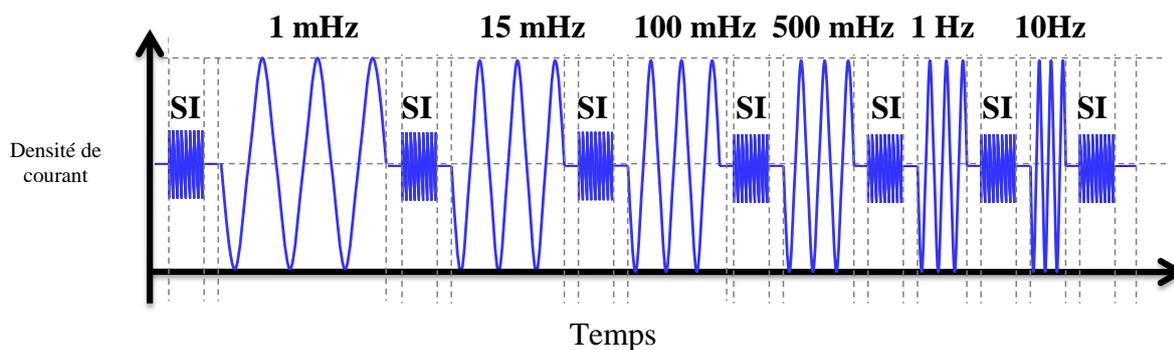


Figure I-25 : Exemple de motif type « SOH » utilisé dans le chapitre IV pour l'électrolyseur (SI=Spectroscopie d'Impédance entrelacées HFBB)

Le motif de la Figure I-26 a, quant à lui, été élaboré dans un autre esprit des précédents. Il a en effet pour objectif d'être peu perturbateur, car petit signal, de façon à pouvoir être appliqué quasi continuellement pour des suivis de défaillances dans le chapitre II. C'est un motif plutôt destiné à du diagnostic « on line ».

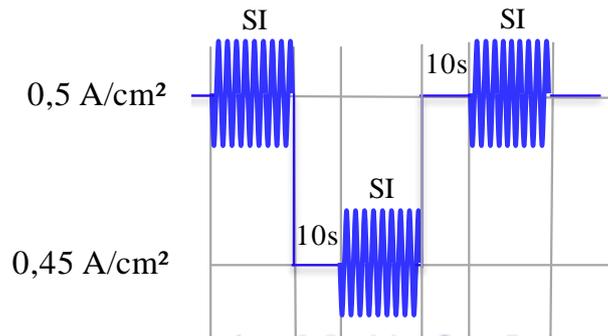


Figure I-26 : Exemple de motif petit signal « HFBF » pour le suivi d'une défaillance utilisé dans le chapitre II (SI=Spectroscopie d'Impédance entrelacées HFBF)

I.3. PROCÉDES DE PARAMETRISATION DE LA MODELISATION PROPOSEE

La modélisation proposée dans la partie I.1 met en œuvre un certain nombre de paramètres. Notre approche consiste à ne pas les fixer, mais à les identifier expérimentalement. Ainsi, si la modélisation est générique, le résultat de la paramétrisation sera toujours spécifique au composant caractérisé.

Nos caractérisations expérimentales sont de plus en plus riches comme nous l'avons vu dans la partie I.2. Ce n'est pas la volonté de les complexifier pour la « beauté du geste » qui nous a animés, mais bien la volonté de caractériser avec des approches complémentaires le composant de façon à obtenir une paramétrisation avec un « indice de confiance » de plus en plus élevé.

I.3.1. Approche combinatoire minimale des caractérisations expérimentales

Dès les travaux de Guillaume FONTES [FON-2005], il a été mis en évidence qu'il était nécessaire d'obtenir la résistance électrique par une mesure dédiée (spectroscopie d'impédance ou échelons de courant). En effet, comme nous l'avons signalé au paragraphe I.1.9, les phénomènes de diffusion se comportent souvent de manière linéaire dès que le point de fonctionnement est éloigné du courant limite de diffusion :

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{2\beta_{diff}F} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim}}\right) \approx - \frac{RT}{2\beta_{diff}FI_{lim}} |I| \quad \text{si } \frac{|I|}{I_{lim}} \ll 1 \quad (\text{I-73})$$

Ainsi, vu d'un optimiseur, les phénomènes ohmiques et les phénomènes de diffusion « linéarisés » sont indissociables.

C'est pourquoi, a minima, nous couplons systématiquement courbe de polarisation ou balayages en courant basses fréquences avec une mesure extérieure de la résistance électrique R_{elec} .

I.3.2. Approche multi spectres d'impédance

L'approche dynamique petit signal (spectroscopie d'impédance) ne permet, dans une

approche classique, que de caractériser l'impédance du composant autour d'un point de fonctionnement. Si nous mesurons les spectres d'impédance tout au long de la courbe de la polarisation, nous pouvons voir apparaître une dissociation des différents phénomènes grâce à leurs dynamiques différentes d'une part, et au fait que celles-ci se manifestent plus ou moins fortement suivant la zone de courant d'autre part. Un exemple est donné sur la Figure I-27 pour un électrolyseur PEM.

Dans nos travaux de thèse, nous nous proposons de **modéliser simultanément l'ensemble des spectres d'impédance obtenus le long de la courbe de polarisation**. Cette démarche, que nous avons appelée « **approche multi spectres d'impédance** », nécessite d'avoir un **modèle d'impédance défini en fonction du courant du composant et valable tout le long de courbe de polarisation**. Nous avons justement présenté ce modèle dans le paragraphe (I-11). Cette approche nous permet de déterminer **un seul jeu de paramètres permettant de décrire simultanément tous les spectres d'impédance**. Nous verrons dans le chapitre IV que nous serons obligés de rendre les courants limite de diffusion lente et rapide dépendants du courant.

Cette approche avait été suggérée en perspective dans la thèse de V. Phlippoteau [PHL-2009] pour la pile à combustible. Nous l'avons appliquée avec succès à l'électrolyseur comme nous le verrons au chapitre IV, et avec une démonstration moins évidente d'efficacité (liée au faible nombre de spectres à notre disposition) à une pile à combustible H_2 /air dans le chapitre III. Enfin, soulignons que nous l'avons transférée avec succès à Marwan Zeidan [ZEI-2011] qui menait sa thèse en parallèle de la nôtre sur la micro pile à combustible PEM H_2 /air.

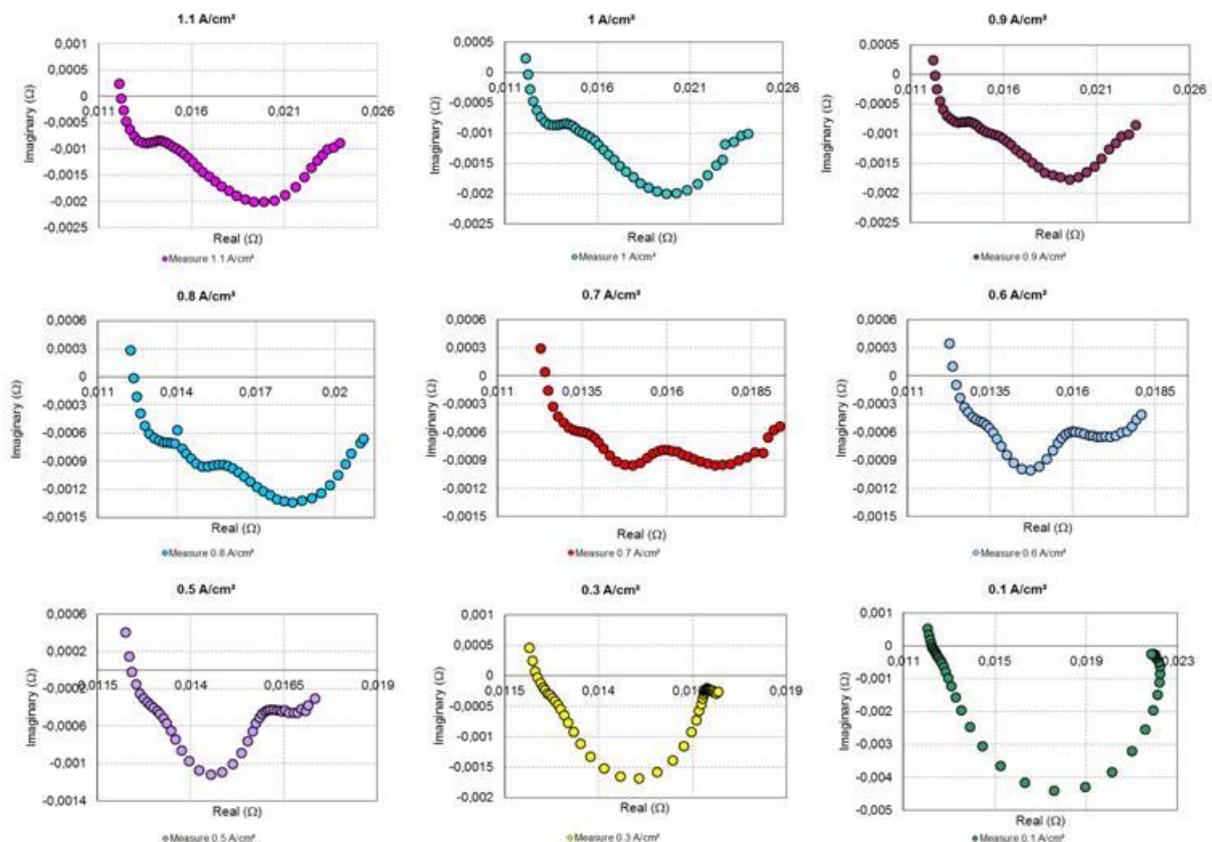


Figure I-27 : Exemple de spectres d'impédance obtenus le long de la courbe de polarisation d'un électrolyseur PEM

I.3.3. Approche multi balayages basses fréquences

Si l'approche multi spectres d'impédance fait un grand pas vers la caractérisation dynamique du composant sur toute sa plage de fonctionnement et donc vers son comportement dynamique fort signal, l'« **approche multi balayages basses fréquences** » fait un pas vers la spectroscopie d'impédance qui explore, par principe, plusieurs fréquences.

En effet, si les balayages en courant sont par nature fort signal, ils sont par nature mono fréquentiels. La dissociation des différents phénomènes apparaît donc délicate avec une et une seule fréquence. D'où l'idée de **modéliser simultanément plusieurs balayages obtenus pour différentes basses fréquences** (Figure I-28). Le modèle utilisé est celui présenté et justifié dans la partie I.1 et synthétisé dans le paragraphe I.1.10. Là encore, l'idée est de déterminer **un seul jeu de paramètres permettant de modéliser l'ensemble des balayages concernés**.

Cette approche a été testée avec succès dans la thèse de Guillaume FONTES [FON-2005] pour une pile à combustible PEM H_2/O_2 . Dans nos travaux, nous l'avons testée sur l'électrolyseur PEM, comme nous le verrons au chapitre IV.

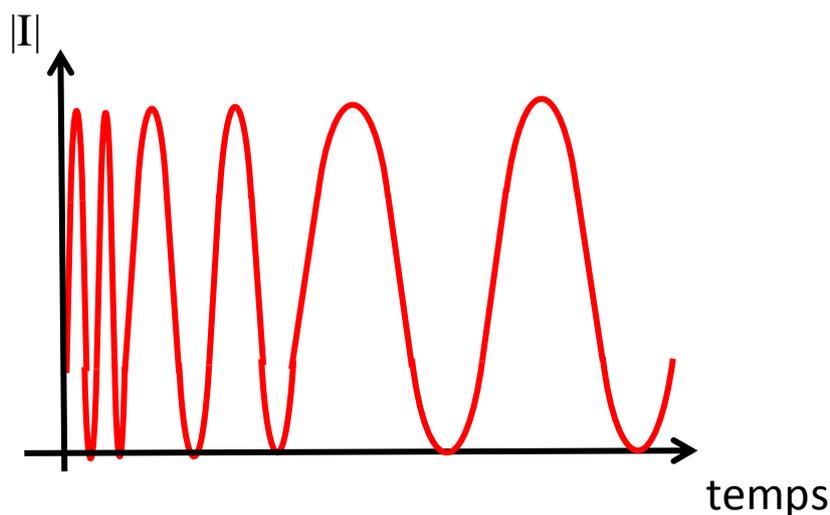


Figure I-28 : Multi balayages basses fréquences

I.3.4. Vers une exploitation combinatoire optimale et systématique des caractérisations expérimentales

Comme nous l'avons déjà explicité dans l'introduction de la troisième partie de ce chapitre, nous sommes convaincus de la pertinence de coupler toutes nos approches de caractérisation **pour paramétrer notre modélisation du composant avec un « indice de confiance » de plus en plus élevé et de plus en plus rapidement**. La Figure I-29 propose une schématisation de cette **approche combinatoire originale**.

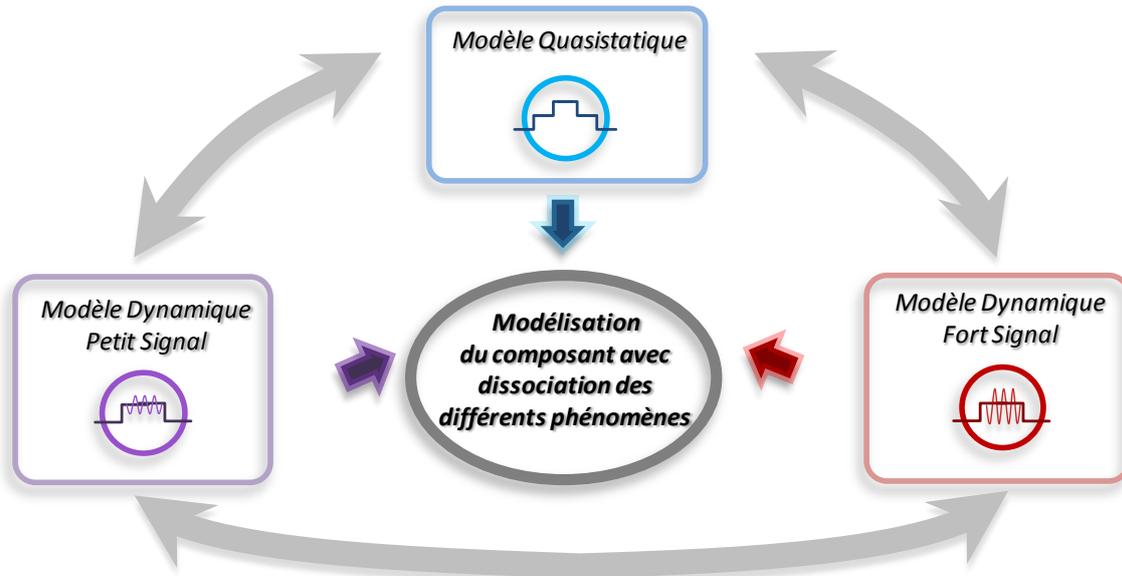


Figure I-29 : Vers une exploitation combinatoire de nos différentes caractérisations

Dans cette thèse, nous n'avons pas pu mettre en œuvre tous les couplages bidirectionnels de la Figure I-29, mais nous en avons réalisés tout de même un certain nombre avec succès :

- **METHODE 1 : Couplage approche multi spectres d'impédance → modélisation de la courbe de polarisation** : dans le chapitre IV avec un électrolyseur PEM.
- **METHODE 2 : Couplage modélisation de la courbe de polarisation → approche multi spectres d'impédance** : dans le chapitre III avec une pile à combustible PEM H₂/air.
- **Couplage METHODE 1 → modélisation des balayages fort signal basses fréquences** : dans le chapitre IV avec un électrolyseur PEM.

I.4. SUIVI DES PARAMETRES DE LA MODELISATION OU DE GRANDEURS RECONSTITUEES POUR NOS ANALYSES ?

Comme nous le verrons tout au long des chapitres II, III et IV, il nous a été difficile d'exploiter directement les paramètres identifiés de la modélisation. **Malgré tous les couplages réalisés de nos différentes approches, une non-unicité réside à l'échelle d'un paramètre, mais à notre sens, pas à l'échelle de la résultante d'un jeu de paramètres caractérisant un phénomène.** Par exemple, notre approche permet a priori de déterminer une valeur « quasi unique » du produit $\beta_{diff}I_{lim}$, laissant une infinité de choix pour chacun des deux paramètres. Seuls des critères de butées peuvent limiter dans une certaine mesure ces choix.

Aussi, systématiquement, nous reviendrons à la résultante d'un jeu de paramètres, à savoir la chute de tension ou la surtension liée à chaque phénomène pour nos différents comparatifs.

Le suivi à l'échelle du paramètre reste une perspective de nos travaux.

I.5. CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de matérialiser, sur le plan théorique, notre approche générique pour la modélisation et la caractérisation de piles à combustible et d'électrolyseurs PEM. Nous avons posé les bases d'une modélisation commune des différents phénomènes : comportement thermodynamique réversible à l'équilibre, activation, transport des espèces, transport des charges, crossover (phénomène parasite). La modélisation a été abordée dans nos travaux en ramenant tous les phénomènes dans le domaine électrique, donc en procédant par analogie comportementale pour la plupart des phénomènes (pseuso-condensateurs de diffusion, pseudo-source de courant de diffusion...). Ainsi, c'est une modélisation commune de type circuits électriques qui a été proposée. Ce choix d'analogie nous a contraints à découpler les phénomènes d'activation et de transport des espèces qui sont en réalité fortement couplés. Cette opération de découplage nous a conduits ainsi, à ce jour, à un **modèle dynamique certes générique, mais non réversible en l'état du point de vue des phénomènes de transports des espèces**. Autrement dit, nous sommes obligés de distinguer les deux composants quand il s'agit de formuler les expressions effectives des phénomènes de transport des espèces. Nous allons (re)valider cette modélisation pour le cas de piles à combustible H₂/air aux chapitre II et III, et la valider en profondeur pour l'électrolyseur PEM dans le chapitre IV.

Sur le plan de la caractérisation expérimentale, nous avons présenté des motifs riches que nous allons éprouver aux chapitres II et III pour la pile à combustible H₂/air et au chapitre IV pour l'électrolyseur PEM, tout comme des **procédés de paramétrisation qui nous apparaissent particulièrement innovants, notamment l'approche multi spectres d'impédance**.

CHAPITRE II

ANALYSES D'ASSECHEMENTS ET D'ENGORGEMENTS D'UNE PAC H₂/AIR

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet réversible d'assèchements et d'engorgements sur une pile à combustible PEM alimentée en Hydrogène à l'anode et en Air à la cathode. L'oxygène consommé est donc celui contenu dans l'air. La proportion d'oxygène dans l'air est d'environ vingt pour cent, ce qui oblige à avoir des débits d'alimentation supérieurs à la cathode en comparaison avec le fonctionnement en oxygène pur. Toutefois ce mode de fonctionnement ne nécessite qu'un seul stockage de gaz (l'hydrogène) et vient directement prélever à l'aide de pompes ou de compresseurs et filtres, l'oxygène de l'air ambiant.

Afin de réduire l'effet naturellement asséchant liés à ces forts débits [WAS-2010], l'air en entrée doit être humidifié. Ces forts débits apparaissent a priori favorables pour évacuer l'eau produite par la réaction et limiter les situations d'engorgement. Malgré tout, des situations d'engorgement peuvent apparaître au sein d'un stack, par exemple si trop d'eau est amenée via les gaz d'entrée (typiquement pour les premières cellules) [WAS-2010]. Ainsi la gestion de l'eau au sein d'une pile à combustible PEM constitue toujours une difficulté, même si des avancées notables, notamment au niveau de la compréhension de l'apparition de ces phénomènes et au niveau du design des distributions de gaz, ont été réalisées. Le besoin en solutions de diagnostic non invasifs et temps réel performants reste malheureusement un enjeu.

Cette étude, en partenariat avec la société Hélium Hydrogen Power [WEBHEL], a consisté à rechercher des signatures de dégradations réversibles (tout du moins à court terme) d'engorgements et d'assèchements sur un stack H₂/air à partir de caractérisations électriques basées sur des mesures de spectroscopie d'impédance. Leurs bonnes reconnaissances permettraient par la suite de réagir via le contrôle commande afin d'éliminer ces défauts et d'optimiser le fonctionnement en évitant de les transformer en dégradations irréversibles.

Après avoir effectué un état de l'art sur cette thématique, nous étudierons l'évolution temporelle de paramètres suivant les phases d'assèchements et d'engorgements pour une pile Hydrogène/Air afin d'en dégager des signatures. Finalement, nous comparerons les résultats de cette analyse avec ceux d'une précédente étude similaire faite au cours de la thèse de Vincent PHILIPPOTEAU sur une pile Hydrogène/Oxygène [VPH-2009].

II.1. ETAT DE L'ART

Les phénomènes d'engorgement et d'assèchement (respectivement flooding et drying en anglais) font partie d'un fonctionnement non optimal de la pile [FOU1-2006]. En effet, ces différentes conditions opératoires se traduisent toujours sur la pile par des pertes de rendement de conversion électrique. Si les défaillances imposées sont limitées dans le temps, ces pertes de performances seront réversibles et n'impacteront pas les composants du cœur de pile [FOU2-2006]. A l'inverse, si ce temps d'exposition venait à se prolonger, cela engendrerait des pertes de performances irréversibles liées à des dégradations internes au niveau du cœur de pile pouvant aller jusqu'à une issue fatale pour le composant [KNI-2004].

Dans [RUB-2010], les auteurs donnent différentes évolutions de la résistance interne dans le temps pour différents types de dégradations réversibles et irréversibles (Figure II-1).

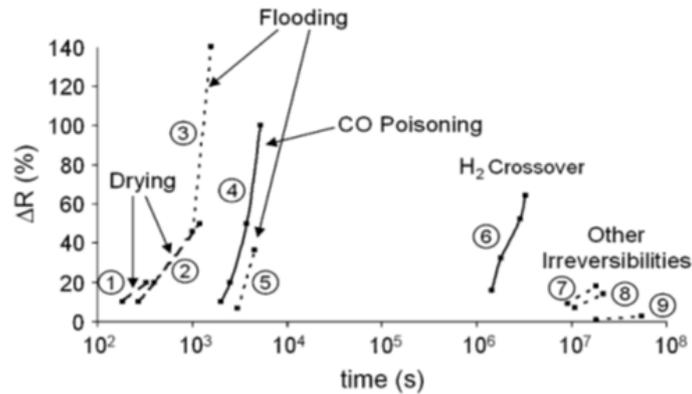


Figure II-1 : Evolution relative dans le temps de la résistance interne d'une PAC PEM due à différents phénomènes de dégradation des performances [RUB-2010]

Nous pouvons remarquer que les phénomènes réversibles ont un impact visible (évolution de la résistance interne) beaucoup plus rapide sur le comportement du composant de l'ordre de 10^2 à 10^5 secondes contre 10^6 à 10^8 secondes pour les phénomènes irréversibles. Ces phénomènes peuvent ainsi être dissociés du vieillissement du composant et de ce fait être réajustés par le contrôle commande du système. Toutefois une bonne contre réaction sur celui-ci n'est possible que si les défaillances sont détectées et correctement attribuées à une cause. En effet, par exemple, un suivi seul de la tension de la pile ne pourra en identifier l'origine.

Les phases d'engorgement et d'assèchement sont fortement dépendantes des concentrations en eau dans le composant. Ces défaillances se traduisent physiquement par les phénomènes suivants :

- Bouchons d'eau dans les canaux de distribution
- Accumulation d'eau dans les zones de diffusion
- Assèchement de la membrane et des zones catalytiques.

En effet, des bouchons d'eau dans les canaux de distribution gêneront l'arrivée des gaz jusqu'aux sites de diffusion et créeront un appauvrissement en gaz. Il en sera de même pour une accumulation d'eau dans les zones de diffusion dont le rôle est d'amener de manière homogène les gaz jusqu'aux sites actifs, mais aussi évacuer l'eau produite par la réaction. Nous parlerons dans ces cas de phases d'engorgement. A l'inverse une trop faible concentration en eau créera un assèchement de la membrane et des zones catalytiques qui rendra difficile, d'une part, la circulation des protons et, d'autre part, la conduction électronique.

Nous trouvons dans la littérature, différentes méthodes d'études des phases liquides dans les piles à combustible PEM [WU-2008]. Nous allons en faire un rapide état de l'art.

La mesure par radiographie aux neutrons permet d'avoir une image précise de l'eau dans la pile. Le principe est basé sur l'analyse d'un faisceau de neutrons traversant la pile. Son atténuation liée à la présence d'eau permettra d'en observer la présence dans les canaux. Dans [SAT-2003], les auteurs utilisent pour la mesure une caméra avec capteur CCD. Sur la Figure II-2 est donné le schéma de principe de l'expérimentation, ainsi que deux images illustrant les phénomènes mesurés.

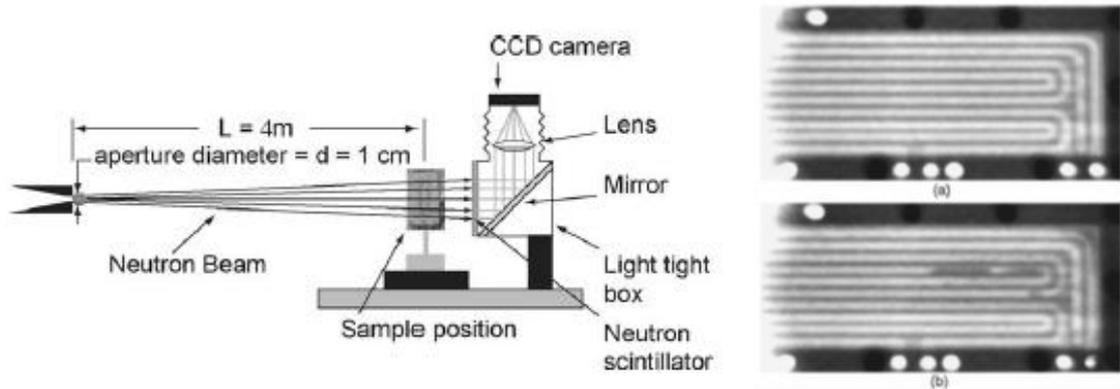


Figure II-2 : Imagerie neutronique permettant de visualiser les quantités d'eau dans une pile PEM [SAT-2003]

L'image (a) de la Figure II-2 correspond à la pile sèche avant le fonctionnement, alors que l'image (b) correspond à la pile en cours de fonctionnement. On remarque une partie sombre dans les canaux qui correspond à l'eau produite par la réaction. L'enregistrement de plusieurs images en continu (toutes les deux secondes dans [SAT-2003]) permet ensuite de visualiser l'évolution sous forme d'un film d'animation et ainsi de mieux interpréter les différents mouvements et quantités d'eau dans la pile.

Afin de visualiser la répartition de l'eau entre les différentes couches de l'assemblage membrane électrodes, le faisceau pourra être positionné parallèlement à la membrane [BOI-2008].

Dans [ZHA-2006], il est visualisé l'effet du positionnement des éléments chauffants de la pile sur les répartitions de l'eau dans le composant. [KIM-2009] utilise cette méthode afin de visualiser les effets du sens de l'alimentation en gaz et de la pression différentielle entre anode et cathode sur la distribution et mouvement de l'eau au sein de la pile.

[KIM-2008] essaie par différentes techniques (chauffage et augmentation du débit d'air à la cathode) de faciliter l'évacuation de l'eau dans la pile.

Cette mesure est aussi utilisée dans [LUD-2006] pour vérifier l'hydratation de la membrane. [PAR-2008] montre que l'hystérésis existant entre une variation de courant croissant et décroissant est due à l'accumulation et la distribution de l'eau dans la pile surtout aux fortes densités de courant (Figure II-3).

L'utilisation de la technique d'imagerie par résonance magnétique est évoquée dans [MIN-2006] et met en évidence une correspondance entre une mauvaise répartition de l'eau et les performances électriques. [TSU-2005] et [TSU-2011] l'utilisent pour l'analyse de transport et distribution de l'eau dans les PEMFC. Le point faible de cette méthode vient de l'exigence d'avoir des matériaux non magnétiques et rend difficile la visualisation de la teneur en eau dans la couche catalytique.

D'autres études utilisent des piles à combustible transparentes afin de visualiser des engorgements à la cathode [WEN-2006][SU-2006][TUB-2003]. Le problème de cette méthode est qu'elle oblige une modification du composant et obligatoirement de son comportement principalement thermique et électrique. Par contre, elle présente l'avantage de pouvoir facilement visualiser l'influence du design des canaux pour le transport et la répartition de l'eau dans la pile [LIU-2006][LEE1-2009]. La Figure II-4 donne quelques exemples de piles transparentes commerciales développées dans le cadre d'applications pédagogiques.

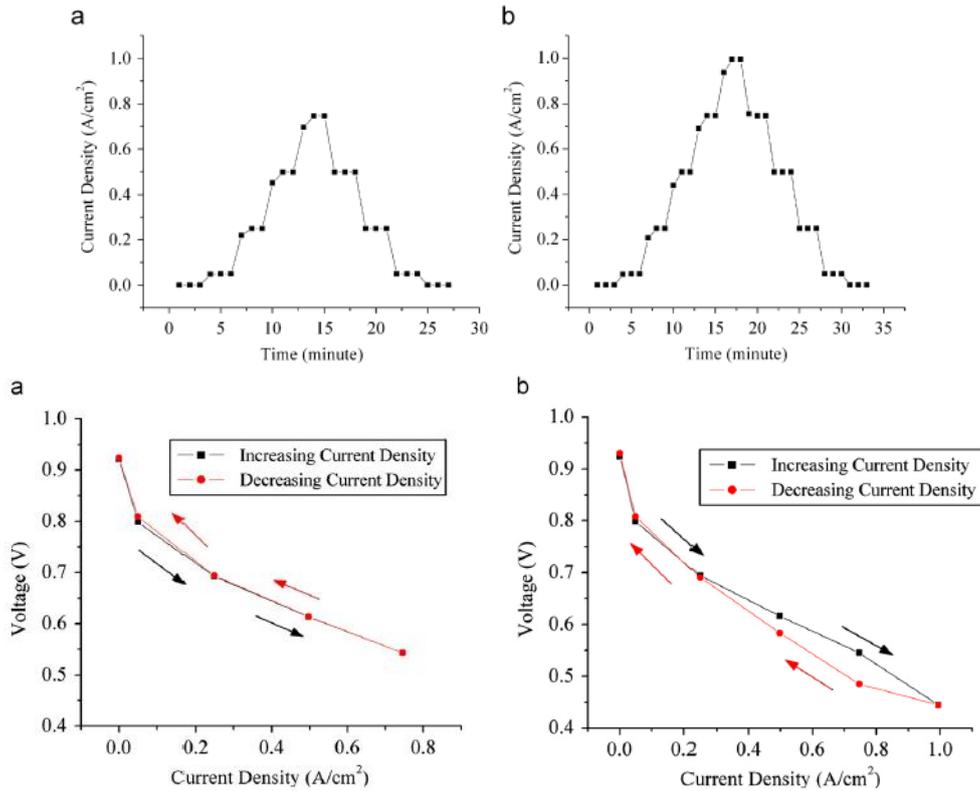


Figure II-3 : Comparaison de la dynamique de la réponse de la pile due à la formation et accumulation d'eau. T=60°C et arrêt de 3mn sur chaque point de mesures. Exploration de deux plages de courant différentes [PAR-2008]



Figure II-4 : Photos de différents designs de canaux sur des kits pédagogiques de la société PRAGMA [WEBPRA]

La technique de la cartographie de densités de courant peut constituer un autre outil très intéressant pour localiser les zones d'engorgement ou d'assèchement sur une surface d'une pile à combustible, et les corréliser à la constitution des canaux et des amenées et évacuations des gaz et l'eau produite. A priori, comme pour les autres techniques décrites précédemment, elle constituera cependant un outil d'analyse plutôt qu'un outil de diagnostic temps réel. Une illustration est proposée sur la Figure II-5 [GER-2010].

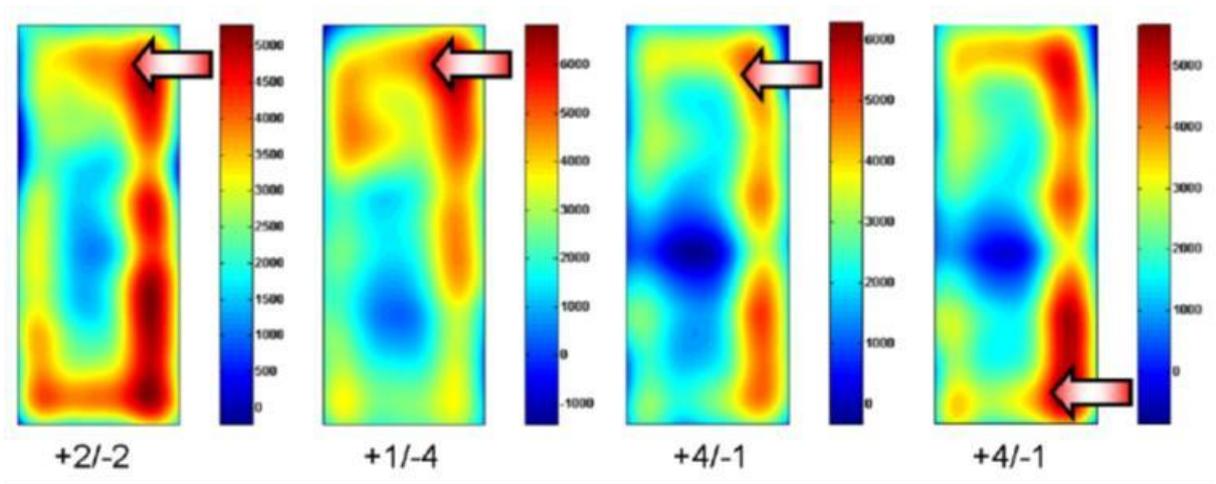


Figure II-5 : Cartographies de densités de courant obtenues lors d'une étude de sensibilité sur la position des amenées de courant et de l'entrée (co ou contre flux) de l'oxygène [GER-2010]

De nouvelles méthodes issues de champs disciplinaires connexes font également leur apparition, comme par exemple la méthode d'écoute acoustique [LEG-2008] qui consiste à envoyer une onde sonore au sein de la pile (par un dispositif extérieur ; méthode non intrusive) et à analyser l'onde réfléchi dont les caractéristiques doivent pouvoir témoigner de l'état des matériaux internes, voire de l'état de l'état hydrique.

Il est identifié dans [BAR1-2005] et [ITO-2008] qu'une augmentation des pertes de charges, particulièrement à la cathode, est un bon indicateur d'un engorgement. En effet une accumulation d'eau dans les canaux va créer des restrictions et donc faire augmenter la pression pour un même débit. Les auteurs croisent cette mesure avec celle de la résistance électrique par spectroscopie d'impédance dont l'augmentation est plutôt liée à un assèchement. De cette façon, il est possible de diagnostiquer soit un engorgement, soit un assèchement.

Des études sur les micropiles à combustible à respiration montrent l'importance de la gestion de l'eau sur le fonctionnement du composant [KAR_2009][ZEI-2011]. En effet, la particularité de ce mode de fonctionnement vient du fait que la pile utilise directement l'oxygène de l'air ambiant et oblige ainsi le composant à avoir une cathode ouverte à l'atmosphère. Dans [ZEI-2011] il est détaillé l'influence des mouvements d'eau sur les différents phénomènes physico-chimiques afin d'en tirer un bilan hydrique de la micropile. Cette étude est particulièrement intéressante car les phénomènes d'engorgement et d'assèchement se trouvent fortement accentués par la technologie et le mode de fonctionnement utilisé.

L'influence de la stœchiométrie et de l'hydratation a été fortement étudiée dans la littérature [SIE-2010][LEE2-2009][CHE-2008]. En effet, un assèchement de la membrane induit une augmentation de la résistance électrique qui se traduit par une perte de performance. La rétro diffusion de l'eau est liée à la différence d'activité, car l'eau est produite à la cathode, ce qui favorise un flux diffusif d'eau de la cathode vers l'anode. A l'inverse, l'effet du champ électrique impose un flux d'eau dû à l'électro osmose : les porteurs de charges entraînent dans leur sillage des molécules d'eau. Ces phénomènes imposent des variations du contenu en eau du composant.

Dans [JEM-2004], il est mis en évidence qu'une stœchiométrie plus importante sur l'air est bénéfique sur les performances. Dans [HIN1-2009], l'augmentation du débit d'hydrogène permet d'éviter un engorgement anodique.

Dans [BUA-2008], les auteurs cherchent pour une alimentation en air sans contrôle d'humidité le point stœchiométrique minimal permettant d'éviter un engorgement. Cette recherche est liée à l'application visée concernant une course de prototypes automobiles, le Shell Eco-marathon qui vise à réduire la consommation d'un véhicule (dans ces cas l'hydrogène) par notamment la réduction de la consommation des auxiliaires.

Différentes méthodes de diagnostic d'engorgements ou d'assèchements ont déjà été étudiées par des mesures d'impédance ou d'autres mesures non-intrusives : [BAU-2004][FOU2-2006][PHL-2009][YOU-2011][HIN-2011] pour ne citer que quelques travaux français. [ROU-2009] utilise la mesure de tension et la spectroscopie d'impédance pour la détection d'un engorgement anodique. Du diagnostic en ligne est même réalisé dans [RIA-2008] par suivi de paramètres aisés à mesurer : la tension, le courant et la température. Les effets dégradants sont détectés par un modèle qui reproduit des dégradations issues d'expérimentations.

Les travaux présentés dans ce chapitre s'inscrivent dans cette dernière catégorie basée sur des mesures d'impédance. En ligne de mire, nous avons clairement le diagnostic temps réel d'engorgements et d'assèchements en vue de rétroagir sur le contrôle-commande et d'éliminer ces défauts. Nous allons donc ici rechercher des signatures correspondant à des phénomènes d'engorgement ou d'assèchement en dissociant anode et cathode dans le cas d'une pile PEM alimentée en H_2 /air. Nos analyses seront principalement basées sur des extractions de paramètres issues de mesures d'impédance. Ces travaux font en fait suite à ceux menés dans la thèse de Vincent PHILIPPOTEAU [PHL-2009] qui portaient également sur la recherche de telles signatures, mais dans le cas d'une pile PEM alimentée en H_2/O_2 . Notre but final est donc de comparer ici l'ensemble de ces signatures.

II.2. EXPERIMENTATIONS D'ENGORGEMENTS ET ASSECHEMENTS

Toutes les mesures analysées dans ce chapitre ont été réalisées dans les locaux et sur les bancs de tests de la société Héliion Hydrogen Power.

II.2.1. Caractéristiques du stack testé

Le stack H_2 /air testé ici a les caractéristiques suivantes :

- 10 cellules en série.
- Surface active : 300 cm^2
- Epaisseur de la membrane : $25 \mu\text{m}$
- Epaisseurs couches actives : $25 \mu\text{m}$
- Epaisseur couche de diffusion comprimée : $210 \mu\text{m}$.

II.2.2. Protocole de tests utilisé

Un protocole de tests électriques a été défini dans le cadre de la campagne d'essais. Ce

protocole est schématisé sur la Figure II-6. Il a pour objectif de vérifier que les dégradations supposées réversibles n'ont pas endommagé le stack.

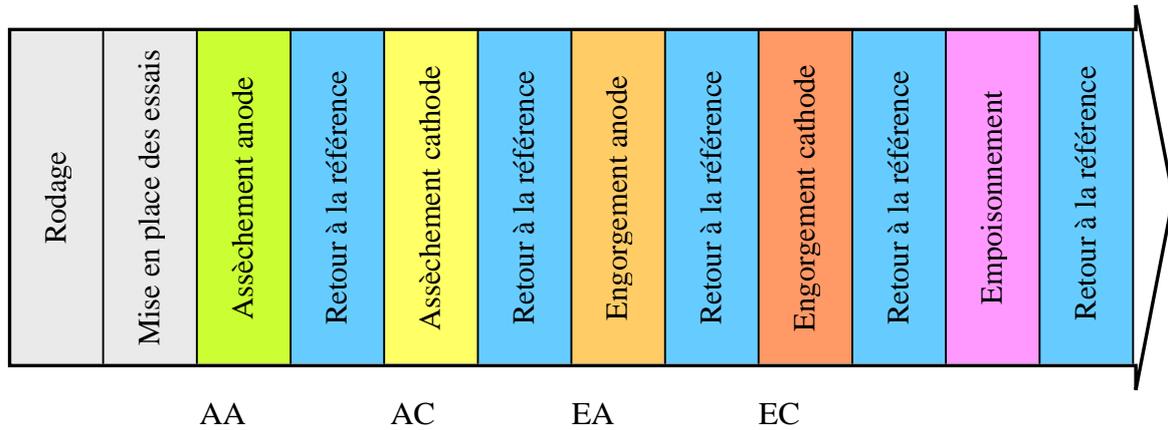


Figure II-6 : Présentation du protocole de tests sur le stack H₂/Air

Les figures suivantes décrivent plus précisément le déroulement des essais effectués pour l'application des quatre premières conditions dégradantes. Ces données sont tirées de l'ensemble des essais réellement faits ou exploitables (Figure II-7). Tous les essais d'assèchement et d'engorgement ont été réalisés à une densité de courant de 0,5 A/cm² (150 A).

Assèchement anode					Assèchement cathode							
Etape 1		Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5	Etape 1		Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5	
Référence début		Assèchement anode	Référence intermédiaire	Retour référence	Référence de fin	Référence début		Assèchement cathode	Référence intermédiaire	Retour référence	Référence de fin	
Motif HFBFTBF		Motif Profil SI	Motif Profil SI (13 fois)	Motif HFBFTBF	Motif Profil SI (4 fois)	Motif HFBFTBF	Motif Profil SI	Motif Profil SI (16 fois)	Motif HFBFTBF	Motif Profil SI (3 fois)	Motif HFBFTBF	Motif SOH

Engorgement anode					Engorgement cathode								
Etape 1		Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5	Etape 1		Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5		
Référence début		Engorgement anode	Référence intermédiaire	Retour référence	Référence de fin	Référence début		Engorgement cathode	Référence intermédiaire	Retour référence	Référence de fin		
Motif SOH		Motif HFBFTBF	Motif Profil SI (13 fois)	Motif HFBFTBF	Motif Profil SI (5 fois)	Motif HFBFTBF	Motif SOH	Motif Profil SI (16 fois)	Motif HFBFTBF	Motif Profil SI (6 fois)	Motif Profil SI	Motif HFBFTBF	Motif SOH

Figure II-7 : Protocole des tests électriques sur engorgements/assèchements

Nous remarquons que, tout au long des différents tests effectués, nous utilisons trois séquences de tests différentes que nous nommons « motifs ». Ces derniers correspondent à l'enchaînement de caractérisations expérimentales bâties autour de spectroscopies d'impédance, d'échelons de courant et de balayages en courant basses fréquences. Chaque « motif » sera décomposé en « bandes ».

II.2.2.1. Motif « SOH »

Ce motif « State Of Health » a été conçu pour nous permettre d'estimer l'état de santé du stack avant et après l'application des conditions dégradantes. Il mêle caractérisations dynamiques fort signal et petit signal. Ce motif permettra de savoir si nous avons eu des

dégradations réversibles ou irréversibles. Le motif SOH se retrouve sur la Figure II-8.

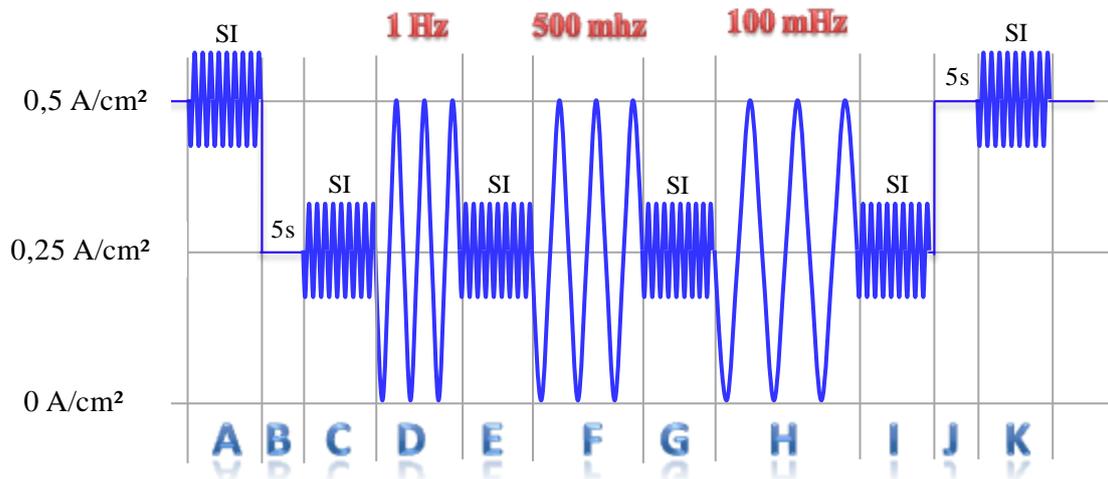


Figure II-8 : Déroulement du motif SOH

Les spectroscopies d'impédance notées SI sont toutes des spectroscopies entrelacées (cf. chapitre I : spectroscopies entrelacées). On retrouve l'ordre de leur exécution dans le Tableau II-1. Le couplage AC ou DC désigne si un filtrage de la composante continue des signaux tension et courant est utilisé (AC) ou non (DC) pour le calcul de l'impédance.

Bande (n°)	Initial (Hz)	Fin (Hz)	Attente (s)	Intégration (s)	Couplage	Amplitude du signal (A crête à crête)
1	20000	108.5	20	20	AC	10% de IDC
2	97.8	5.27	5	5	DC	10% de IDC
3	18980	103	20	20	AC	10% de IDC
4	92.8	5.0	5	5	DC	10% de IDC

Tableau II-1: Déroulement des spectroscopies d'impédance du motif « SOH »

Chaque spectroscopie va donc se retrouver sous la forme de 4 bandes. Le motif SOH se compose de 27 bandes dont le déroulement est le suivant en correspondance avec le déroulement du motif (Figure II-8).

- A : Bandes 1 à 4 → Spectroscopie d'impédance à 0,5 A/cm²
- B : Bande 5 → Echelon de courant de 0,5 A/cm² à 0,25 A/cm²
- C : Bandes 6 à 9 → Spectroscopie d'impédance à 0,25 A/cm²
- D : Bande 10 → Balayage sinus du courant entre 0 et 0,5 A/cm² à une fréquence de 1 Hz
- E : Bandes 11 à 14 → Spectroscopie d'impédance à 0,25 A/cm²
- F : Bande 15 → Balayage sinus du courant entre 0 et 0,5 A/cm² à une fréquence de 500 mHz
- G : Bandes 16 à 19 → Spectroscopie d'impédance à 0,25 A/cm²
- H : Bande 20 → Balayage sinus du courant entre 0 et 0,5 A/cm² à une fréquence de 100 mHz
- I : Bandes 21 à 24 → Spectroscopie d'impédance à 0,25 A/cm²
- J : Bande 25 → Echelon de courant de 0,25 A/cm² à 0,5 A/cm²
- K : Bandes 26 et 27 → Spectroscopie d'impédance à 0,5 A/cm²

L'amplitude du signal (composante alternative) tout comme l'offset (composante continue)

dépendent du courant de fonctionnement. Dans notre cas, nous travaillerons sur deux points de densités de courant : 0,25 A/cm² et 0,5 A/cm², soit pour notre stack de 300 cm² des courants de 75A et 150A.

Notre modèle dynamique applicable aux balayages en courant basses fréquences a besoin de connaître la valeur de la résistance électrique, ce qui justifie les spectroscopies d'impédance avant et après chaque balayage en courant.

II.2.2.2. Motif « HFBFTBF »

Ce motif est réalisé comme les spectroscopies entrelacées décrites précédemment à l'exception que l'on rajoute deux autres bandes en très basses fréquences (Tableau II-2). Le point de travail se trouvera à une densité de courant de 0,5 A/cm².

Bande (n°)	Initial (Hz)	Fin (Hz)	Attente (s)	Intégration (s)	Couplage	Amplitude du signal (A crête à crête)
1	20000	108.5	20	20	AC	10% de IDC
2	97.8	5.27	5	5	DC	10% de IDC
3	5	0.25	5	5	DC	10% de IDC
4	18980	103	20	20	AC	10% de IDC
5	92.8	5.0	5	5	DC	10% de IDC
6	3.24	0.1	5	5	DC	10% de IDC

Tableau II-2 : Déroulement du motif HFBFTBF

Ce motif permettra d'avoir une analyse par spectroscopie d'impédance sur des fréquences allant de 20 kHz à 0.1 Hz. Son nom « HFBFTBF » rappelle les plages de fréquences explorées :

- HF : Hautes fréquences (20kHz à 100Hz)
- BF : Basses fréquences (100Hz à 5Hz)
- TBF : Très basse fréquences (5Hz à 100mHz)

Ce motif devra permettre de suivre l'évolution, par une étude petit signal, des phénomènes de diffusion lents.

II.2.2.3. Motif « profil SI »

Remarque : attention à ne pas le confondre avec les précédentes spectroscopies d'impédance notées SI sur la Figure II-8.

Le motif « profil SI » sera le plus répété durant tout le déroulement des essais. C'est lui qui va être utilisé pour la recherche de signatures d'engorgements et d'assèchements. Il est constitué d'excitations de faibles amplitudes (petits signaux) : spectroscopies d'impédance et petits échelons de courant. L'idée étant de rechercher des signatures sans être trop perturbateur. Le fait de recourir à des échelons en plus des spectroscopies d'impédance a pour but d'évaluer la méthode la plus efficace pour déterminer la résistance électrique.

Ce motif se compose majoritairement de trois spectroscopies d'impédance, ainsi que de deux échelons de courant. Chaque spectroscopie (entrelacée) est effectuée de la même façon que pour le motif du profil « SOH ».

Il y aura au total 14 bandes de programmation afin de réaliser ce motif. Nous avons schématisé celui-ci sur la Figure II-9.

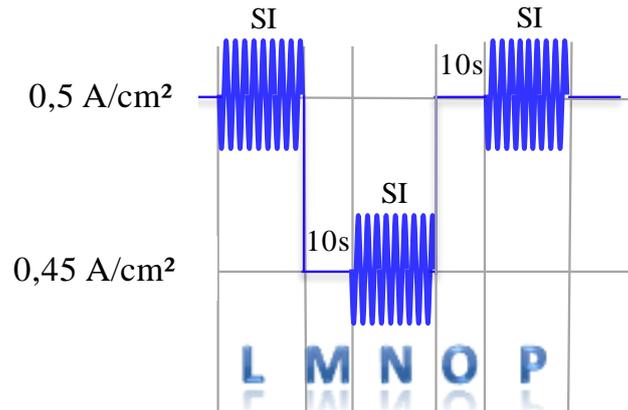


Figure II-9 : Déroulement du motif HFBF « profil SI »

Le déroulement des 14 bandes est donc le suivant :

- L : Bandes 1 à 4 → Spectroscopie d'impédance à 0,5 A/cm²
- M : Bande 5 → Echelon de courant de 0,5 A/cm² à 0,45 A/cm²
- N : Bandes 6 à 9 → Spectroscopie d'impédance à 0,45 A/cm²
- O : Bande 10 → Echelon de courant de 0,45 A/cm² à 0,5 A/cm²
- P : Bandes 11 à 14 → Spectroscopie d'impédance à 0,5 A/cm²

II.2.3. Réalisation des essais

Rappelons que tous les essais d'assèchement et d'engorgement ont été réalisés à une densité de courant constante : 0,5A/cm² (150A) (Figure II-10). Afin de bien connaître la réalisation des conditions dégradantes, nous rappellerons pour chacune d'elles les conditions de référence et les conditions dégradantes. Est représenté en gras le paramètre qui a été modifié pour créer la condition dégradante. Les conditions de référence seront bien évidemment les mêmes pour chaque essai. Celles-ci ont été préalablement déterminées pour un fonctionnement optimal du stack.

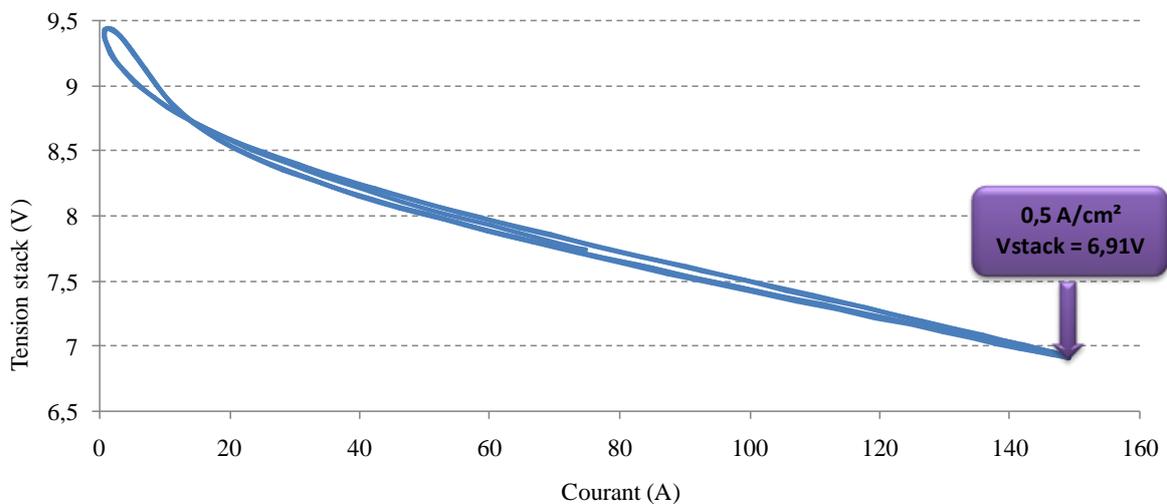


Figure II-10 : Courbe de polarisation du stack tracée avec un balayage en courant de 100mHz dans les conditions opératoires de référence

II.2.3.1. Assèchement anodique

L'assèchement anodique que l'on notera « AA » est réalisé par une augmentation du débit d'hydrogène à l'anode. Cet accroissement du débit d'hydrogène va par ce fonctionnement en mode circulant créer un assèchement à l'anode.

Conditions de référence :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6 bara
- $\lambda_{H_2} = 1,6$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} = 50%

Conditions dégradantes :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6bara
- $\lambda_{H_2} = 4$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} = 50%

II.2.3.2. Assèchement cathodique

L'assèchement cathodique que l'on notera « AC » est réalisé par une diminution de l'humidification de l'air à la cathode.

Conditions de référence :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6 bara
- $\lambda_{H_2} = 1,6$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} = 50%**

Conditions dégradantes :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6bara
- $\lambda_{H_2} = 1,6$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} ≈ 30%**

II.2.3.3. Engorgement anodique

L'engorgement anodique que l'on notera « EA » est réalisé par une diminution du débit d'hydrogène à l'anode.

Conditions de référence :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6 bara
- $\lambda_{H_2} = 1,6$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} = 50%

Conditions dégradantes :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6bara
- $\lambda_{H_2} = 1,1$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} ≈ 50%

II.2.3.4. Engorgement cathodique

L'engorgement cathodique que l'on notera « EC » est réalisé par une très forte humidification de l'air à la cathode.

Conditions de référence :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6 bara
- $\lambda_{H_2} = 1,6$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} = 50%**

Conditions dégradantes :

- Température : 70°C
- Pression : 1,6bara
- $\lambda_{H_2} = 1,6$ et $\lambda_{Air} = 2,0$
- HR_{anode} = sans
- HR_{cathode} ≈ 90%**

II.3. ANALYSE DES SPECTROSCOPIES D'IMPEDANCE

Afin de réaliser l'analyse des spectroscopies d'impédance, nous utiliserons un modèle d'impédance à puissances non entières qui permet de prendre en compte la porosité et l'inhomogénéité des électrodes (cf. chapitre I).

II.3.1. Modèle utilisé

Nous avons utilisé l'outil d'extraction de paramètres du LAPLACE. Cet outil a été créé par Vincent PHILIPPEAU [PHL-2009] sur un modèle proposé dans la thèse de Guillaume FONTES [FON-2005].

Les équations du modèle sont les suivantes :

$$Z = \frac{(R1 + Z2)}{[1 + j \cdot (R1 + Z2) \cdot C1 \cdot \omega]^{n1}} + Relec + j \cdot Lelec \cdot \omega$$

$$Z2 = \frac{R2}{[1 + j \cdot R2 \cdot C2 \cdot \omega]^{n2}} \quad (\text{II-1})$$

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot \text{frequence}$$

Celui-ci est un modèle de base avec deux branches RC si $n1=n2=1$ (Figure II-11). On peut fixer $R2=0$ pour se ramener à un seul RC.

Les paramètres extraits sont : $Relec$, $Lelec$, $R1$, $C1$, $n1$, $R2$, $C2$, $n2$.

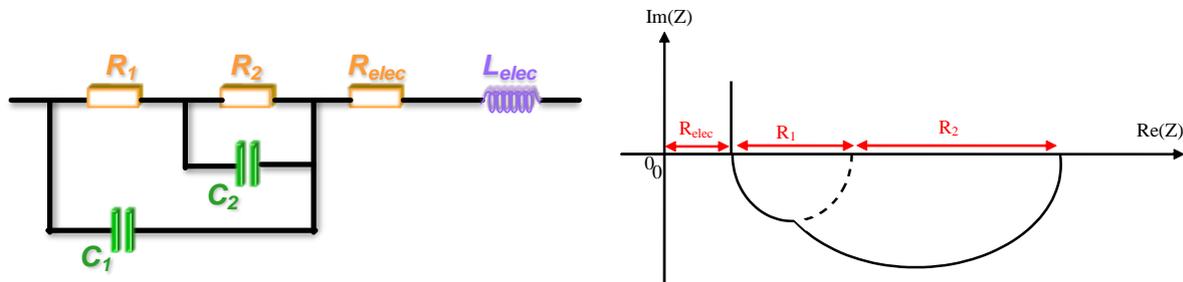


Figure II-11 : Modèle électrique équivalent petit signal, avec $n1=n2=1$, tracé dans Nyquist

Durant les caractérisations « Profils SI », la fréquence minimale était de 5Hz, ce qui n'est pas suffisant pour voir le deuxième arc de cercle, modélisé ici par $R2, C2, n2$. Sauf mention contraire, ces derniers paramètres ne seront donc pas suivis durant ce profil.

De plus, le paramètre $n1$ a été fixé à 0,5 : en effet, ce dernier a beaucoup d'influence sur les autres paramètres et le laisser libre rend beaucoup plus difficile l'explication physique de ces derniers. La valeur $n1=0.5$ permet de bien rendre compte de la porosité des électrodes (cf. chapitre I).

Le cas échéant, le paramètre $n2$ sera fixé à 1 (circuit du 1^{er} ordre), valeur en général bien adaptée pour les phénomènes de diffusion lents.

Pendant les caractérisations « HFBFTBF », la fréquence minimale des spectres d'impédance était de 0,1Hz, ce qui permet dans ce cas la visualisation du deuxième arc de cercle et ainsi d'en extraire les paramètres $R2$ et $C2$. Le modèle sera utilisé complètement ou partiellement

suivant la caractérisation effectuée.

Au final :

Paramètres fixés pour l'optimisation :

- $n1 = 0,5$
- $n2 = 1$
- $R2 = 0$ (si fréquence minimale =5Hz)
- $C2 = 0$ (si fréquence minimale =5Hz)

Paramètres extraits par l'optimisation :

- Relec
- Lelec
- R1
- C1
- R2 (si fréquence minimale < 5Hz)
- C2 (si fréquence minimale < 5Hz)

Sauf indication contraire, les valeurs sont les valeurs pour le stack (empilement) de 10 cellules, non reportées à la cellule moyenne équivalente.

II.3.2. Estimation de la résistance électrique par différentes méthodes

Nous évaluons, dans ce paragraphe, différentes alternatives afin d'extraire la mesure de la résistance électrique. Dans une première approche, nous avons exploité les mesures de spectroscopies d'impédance pour lesquelles sont proposées deux méthodes d'identification. Dans une deuxième approche, nous avons utilisé une méthode à partir des mesures d'échelon de courant.

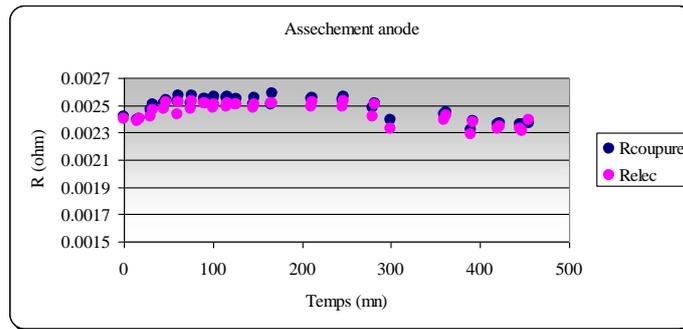
II.3.2.1. Estimation à partir de spectroscopies d'impédance

Pour cette estimation, nous utilisons les spectres d'impédance des caractérisations « Profil SI » (Figure II-9).

La première méthode utilise le point d'intersection du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec l'axe des réels. Ce paramètre sera appelé « résistance de coupure » que l'on notera $R_{coupure}$. Le point de coupure est identifié par la méthode suivante : détection du changement de signe des imaginaires, ceci permettant de connaître le point avant et après coupure de l'axe des réels. On fait une linéarisation entre ces deux points et on en retire le point équivalent pour la partie imaginaire nulle.

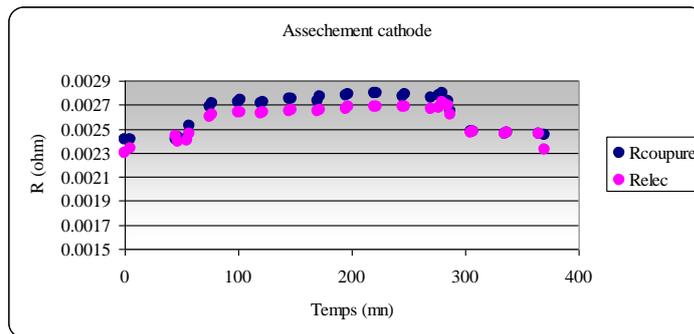
La deuxième méthode est une identification basée sur le modèle, dans laquelle nous utiliserons l'outil d'extraction de paramètres du LAPLACE et suivrons l'évolution des paramètres identifiés sur les spectroscopies d'impédance qui ont une fréquence minimale de 5 Hz. Comme énoncé dans II.3.1, la fréquence minimale n'étant pas suffisante pour voir le deuxième cercle, modélisé par R2, C2, n2, les valeurs de ces derniers paramètres seront donc nulles pour ces essais.

De ces analyses, nous évaluerons l'écart et les tendances entre la résistance électrique (Relec) issue de l'approche basée modèle et la résistance de coupure ($R_{coupure}$) issue de la première approche. Les résultats de cette comparaison sont présentés sur les figures suivantes (Figure II-12, Figure II-13, Figure II-14 et Figure II-15).



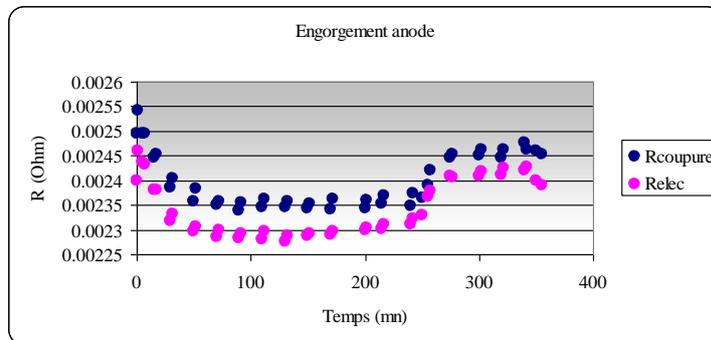
écart type : 0.88%

Figure II-12 : Représentation de Relec et Rcoupure sur Assèchement Anode



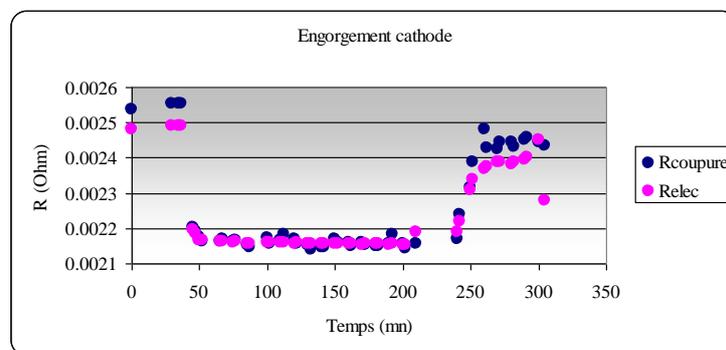
Ecart type : 1.63%

Figure II-13 : Représentation de Relec et Rcoupure sur Assèchement Cathode



Ecart type : 0.60%

Figure II-14 : Représentation de Relec et Rcoupure sur Engorgement Anode



Ecart type : 1.43%

Figure II-15 : Représentation de Relec et Rcoupure sur Engorgement Cathode

On remarque que les paramètres R_{coupure} et Relec sont très proches avec un écart type assez faible. De plus, on constate que ces deux paramètres suivent la même tendance. De ce fait, afin de faire du diagnostic par un suivi de variations (évolutions) de certains paramètres, nous pourrions utiliser indifféremment Relec ou R_{coupure} suivant la méthode qui nous semble la plus facile à mettre en œuvre. La méthode du suivi de la résistance de coupure pourrait être faite de différentes façons assez simples, par exemple par spectroscopie rapide haute fréquence entre deux points de fréquences englobant la coupure de l'axe des imaginaires ou plus simplement encore par mesure d'impédance ciblée sur un point de fréquence défini au départ.

II.3.2.2. Estimation à partir d'échelons de courant

Les échelons de courant étant effectués de la même manière tout au long de l'analyse (Figure II-9), nous avons pensé qu'il était intéressant de toujours utiliser la même méthode d'estimation sur le même intervalle de temps. Nous utiliserons le rapport de la variation de la tension sur la variation de courant sur un même intervalle de temps. Nous avons voulu rester dans une partie linéaire de ces variations (Figure II-16). Nous avons ainsi déterminé un intervalle temporel fixe qui sera utilisé pour l'exploitation de chacun de ces échelons.

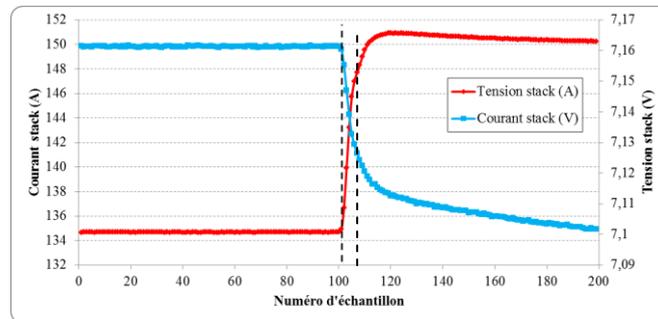
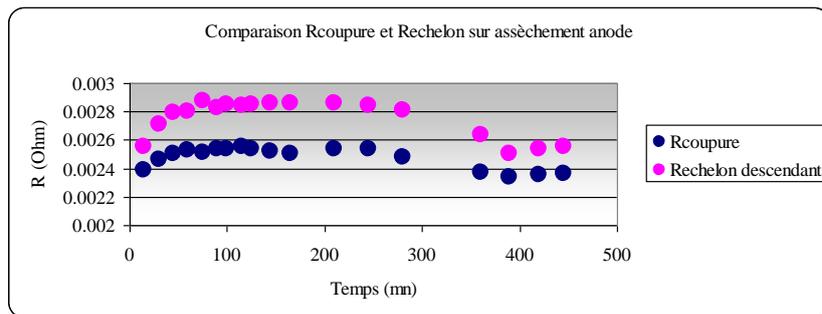
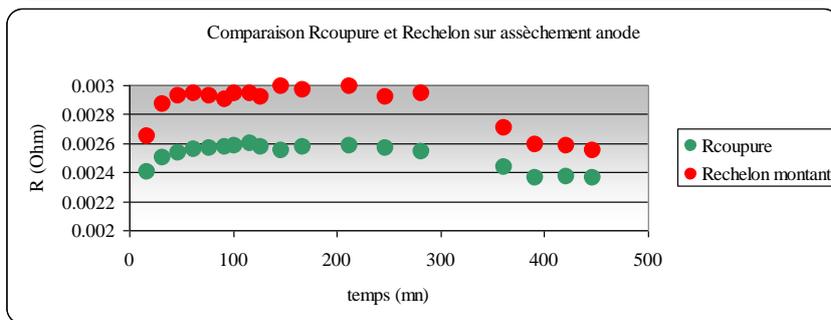


Figure II-16 : Tension et courant du stack lors d'un échelon de courant descendant

Nous allons maintenant présenter une comparaison de ces résultats avec le R_{coupure} estimé avant l'échelon pour les échelons montants et ceux descendants.

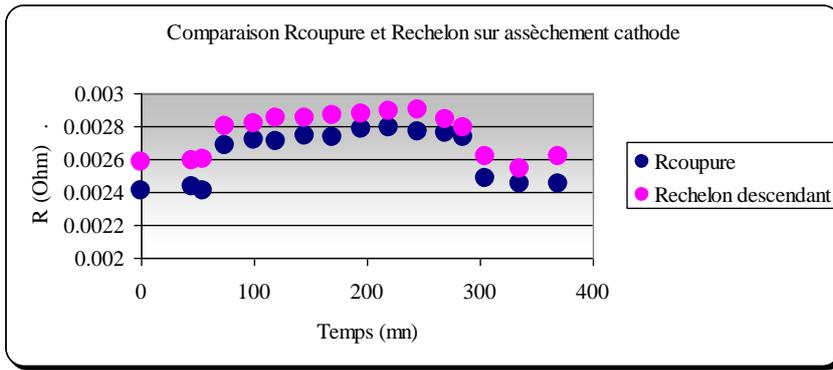


écart type	1.91%
------------	-------

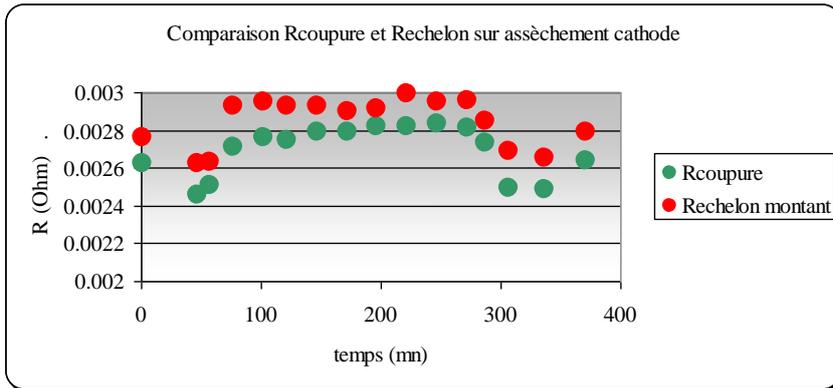


écart type	2.10%
------------	-------

Figure II-17 : Comparaison R_{coupure} et Rechelon lors d'un assèchement anode

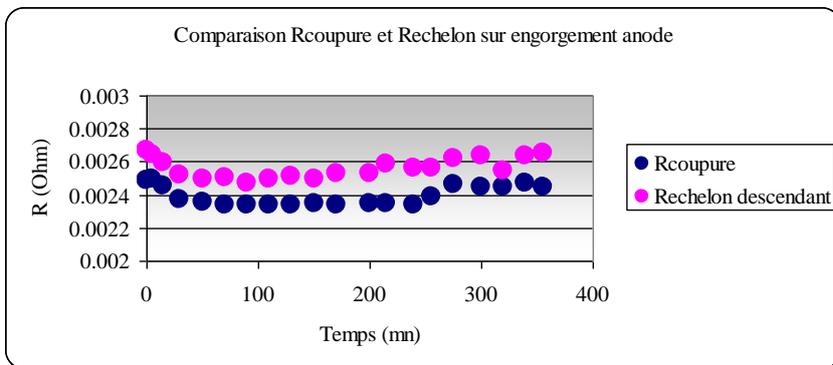


écart type	1.49%
------------	-------

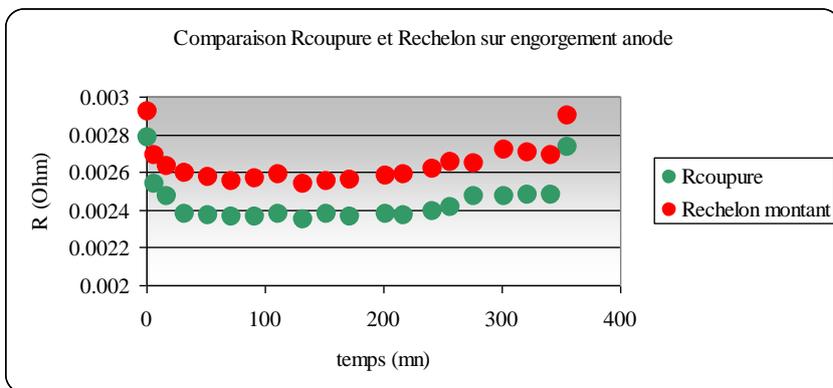


écart type	1.27%
------------	-------

Figure II-18 : Comparaison Rcoupure et Rechelon lors d'un assèchement cathode



écart type	1.21%
------------	-------



écart type	1.15%
------------	-------

Figure II-19 : Comparaison Rcoupure et Rechelon lors d'un engorgement anode

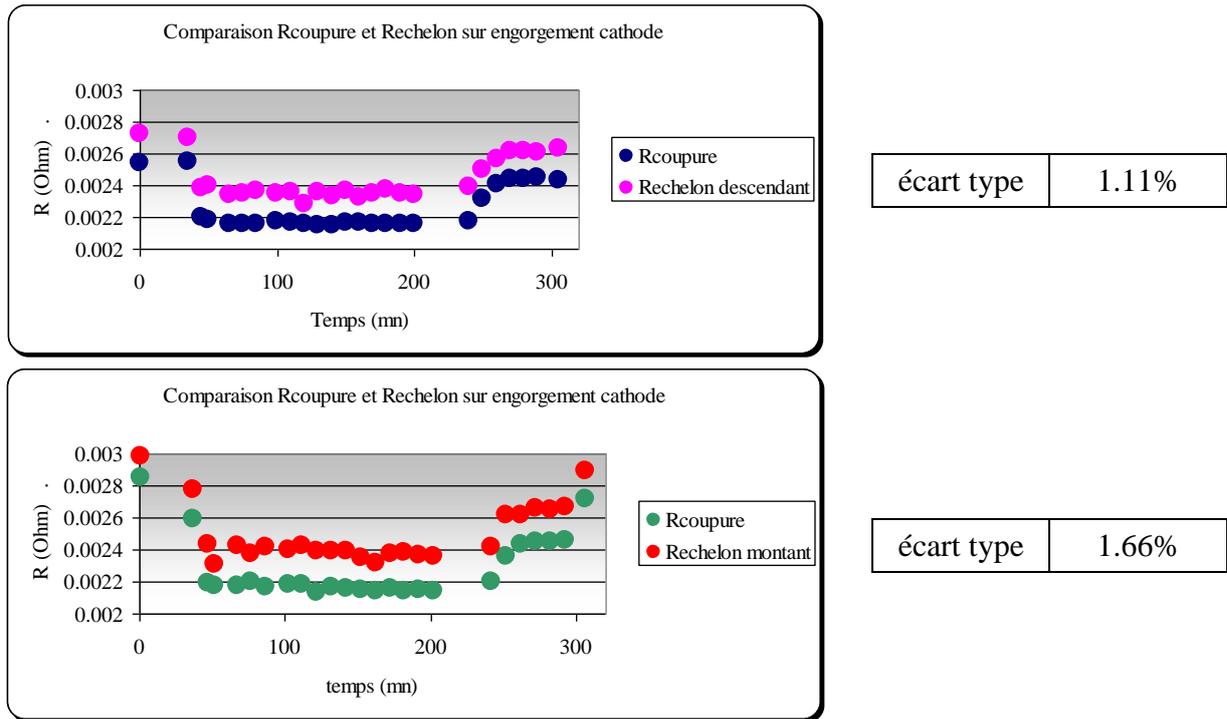


Figure II-20 : Comparaison Rcoupure et Rechelon lors d'un engorgement cathode

On remarque que la tendance est la même sur toutes ces analyses. Toutefois il y a un écart entre ces deux méthodes tout en gardant un écart type faible. Notons que la méthode de l'échelon majore systématiquement la valeur de cette résistance. Il peut donc être intéressant malgré tout de suivre les variations du paramètre obtenu par un échelon car la tendance est la même. A noter qu'il n'apparaît pas de différence notable entre un échelon montant et un échelon descendant.

II.3.3. Analyse des campagnes par deux méthodes

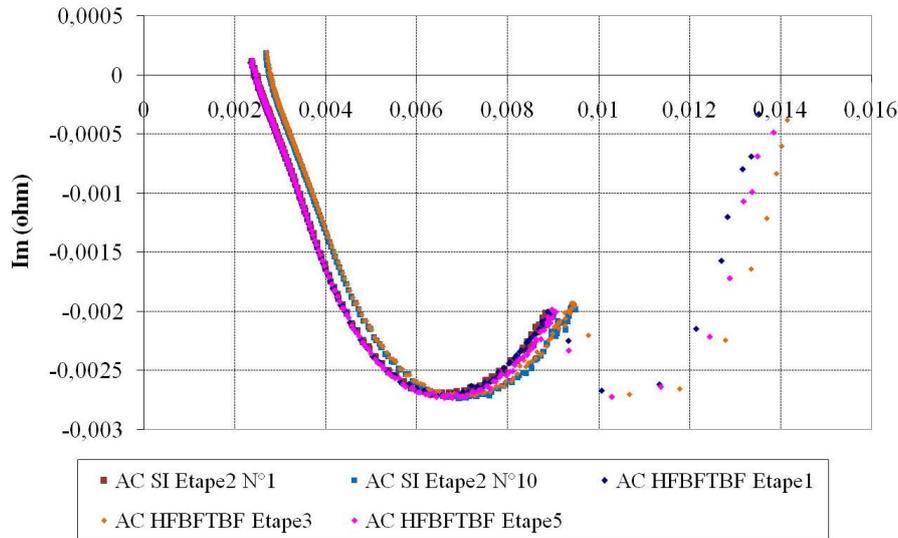
Suivant les différentes conditions dégradantes (AA, AC, EA, EC), les performances électriques du stack, notamment la tension, sont affectées mais ne donnent pas d'information directe sur le ou les paramètres affectés. Dans cette étude, nous avons voulu évaluer si le suivi de paramètres issus de méthodes se voulant les plus simples possibles nous permettrait de trouver les signatures des différentes conditions dégradantes.

La méthode 1 (diagnostic basé grandeurs mesurées) s'appuie sur des spectroscopies d'impédance rapides réalisées tout au long de l'application de la condition dégradantes (« profil SI » – de 20kHz à 5Hz).

La méthode 2 (diagnostic basé modèle) s'appuie sur des spectroscopies d'impédance lentes réalisées juste avant et juste après l'application de la condition dégradantes (« profil HFBFTBF » - de 20kHz à 100mHz).

Sur la Figure II-21, nous avons superposé les spectres obtenus avec le « profil SI » et ceux obtenus avec le « profil HFBFTBF » pour l'exemple de l'assèchement cathodique. Logiquement, nous n'avons pas de cercle BF-TBF pour les spectres obtenus avec le profil SI. Tous les « cercles HF-BF » correspondant à des instants de caractérisation proches (« SI étape 2 n°1 » et « HFBFTBF étape 1 » d'une part ; « SI étape 2 n°10 » et « HFBFTBF étape 3 » d'autre part) sont superposés. Le spectre « HFBFTBF étape 5 », tracé après l'arrêt de la

condition dégradante et une attente jusqu'au retour aux performances de référence, est superposé aux spectres « SI étape 2 n°1 » et « HFBFTBF étape 1 », témoignant, avec ce critère, de la réversibilité de la dégradation.



**Figure II-21 : Superposition des spectres issus des profils SI et des profils HFBFTBF
Exemple de l'assèchement cathodique**

Cette constatation étant similaire pour toutes les dégradations, les deux méthodes 1 et 2 doivent donc converger vers des résultats cohérents, la méthode 2 permettant normalement d'affiner et de renforcer les résultats de la méthode 1.

II.3.3.1. Méthode 1 : diagnostic basé grandeurs mesurées (profil SI)

Cette méthode a pour but de regarder d'une part, l'évolution de $R_{coupure}$ dont la méthode d'extraction a été exposée au II.3.2.1. D'autre part, nous suivons aussi l'évolution de la partie réelle du point à 5 Hz sur ce même diagramme. Nous retrancherons à celle-ci la valeur du $R_{coupure}$, et suivrons l'évolution de ce paramètre que nous appellerons RBF. Ces deux paramètres sont représentés sur la Figure II-22.

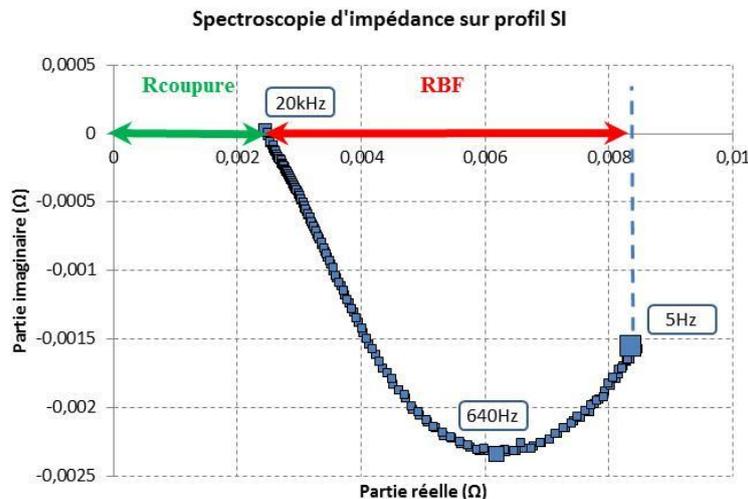


Figure II-22 : Rcoupure et RBF dans le plan de Nyquist

Afin d'avoir une vision plus globale de l'impact des différentes conditions dégradantes sur le stack, nous avons utilisé une représentation (Figure II-23) sur une échelle de temps plus longue où seront visualisés les paramètres Rcoupure et RBF durant les essais d'engorgements et d'assèchements. Sur ce graphe, nous visualiserons aussi la tension du stack, ce qui permettra de quantifier l'impact de chaque condition dégradante sur les performances du stack. De plus, cette vision globale permet graphiquement de voir l'évolution de tous ces paramètres (retour à la référence, potentielles dégradations irréversibles, ...).

Remarques liées à la Figure II-23: Sont représentés, avec des rectangles rouges, les temps (ne correspondant pas à l'échelle) des arrêts entre les essais. Notamment : un jour entre AA et AC, 5 jours entre AC et EA et 1 jour entre EA et EC. Les rectangles marron et jaune foncé représentent respectivement la pré-caractérisation avant déclenchement de la défaillance et le retour aux conditions initiales après avoir arrêté la défaillance.

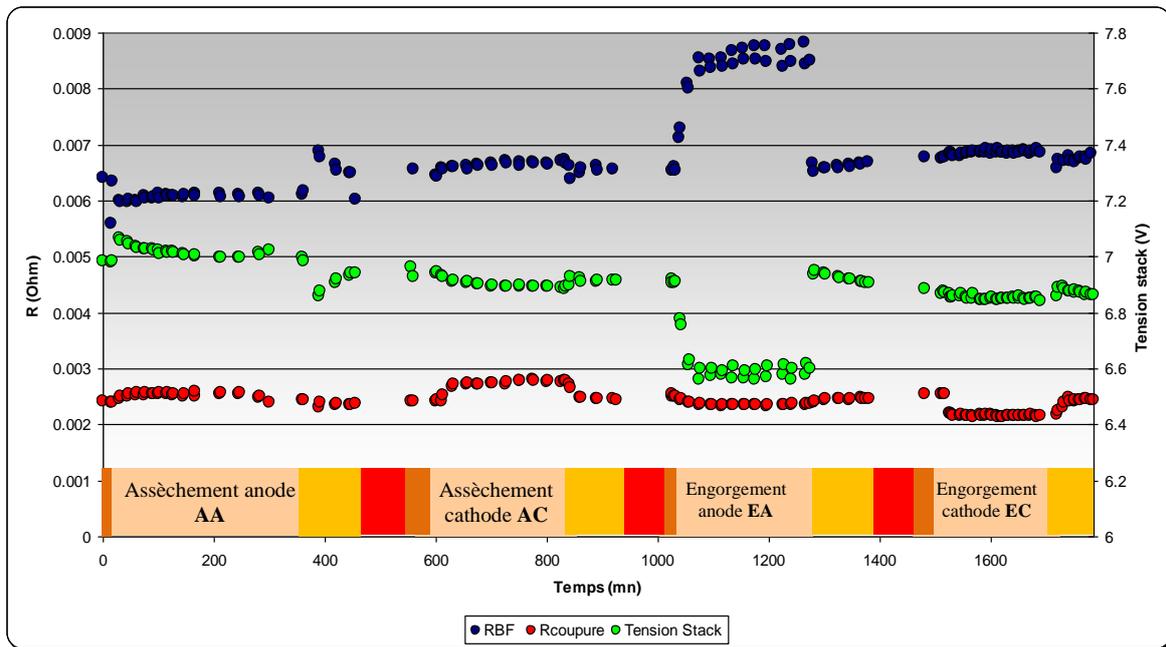


Figure II-23 : Evolution de Rcoupure, RBF et Vstack sur la campagne d'essais

Si l'on regarde l'évolution des différents paramètres, on remarque que le paramètre Rcoupure revient toujours à une valeur très proche de celle du départ alors que le paramètre RBF tend progressivement à augmenter. De ce fait, on remarque que la tension du stack a tendance à diminuer. Il y a donc eu une dégradation des performances du stack à l'issue de cette campagne d'essais. Si l'on reprend cette approche d'un point de vue quantitatif, on relève les valeurs suivantes :

Rcoupure (Ω)		RBF (Ω) - 5Hz		Tension stack (V)	
Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin
0.002464	0.002450	0.00620	0.006847	6.985	6.8626
$\Delta R_{coupure}$ (Ω)		ΔR_{BF} (Ω)		ΔV_{stack} (V)	
- 0.000014		+ 0.000647		- 0.122	
				à comparer avec $-\Delta R_{coupure} \cdot I - \Delta R_{BF} \cdot I = -0,0975$	
↓0.57 %		↑10.4 %		↓1.75 %	

Tableau II-3 : Evolution de Rcoupure, RBF et Vstack entre le début et la fin de toute la campagne d'essais (assèchements et engorgements) (I=150A)

On confirme bien la très faible évolution de la résistance de coupure (R_{coupure}). Celle-ci a d'ailleurs très légèrement diminué, ce qui est positif en termes de performance. Toutefois cette variation est trop faible pour pouvoir être interprétée.

En revanche, la variation de RBF est impliquée très majoritairement dans la chute de tension du stack. La résistance RBF modélise a priori majoritairement les pertes par activation, mais contient aussi des informations sur les phénomènes de diffusion rapides. On peut dire que cette campagne d'essais a eu un effet sensible sur les éléments correspondant à ces deux phénomènes que nous ne pouvons dissocier à ce stade.

Enfin, on peut souligner le fait que la somme (algébrique) des pertes dues à R_{coupure} et à RBF est inférieure (en valeur absolue) à la chute de tension du stack. Ce qui signifie qu'il manque des pertes dans notre bilan. Cela paraît assez logique car nous ne descendons qu'à 5Hz dans cette caractérisation d'impédance : les pertes par diffusion lentes, notamment, ne sont donc pas prises en compte. Nous aurons l'occasion d'y revenir dans la suite.

Afin de déterminer les signatures des assèchements et des engorgements, nous proposons de continuer l'analyse des quatre conditions dégradantes en ne s'intéressant qu'aux variations des grandeurs ou des pertes. Nous nous affranchissons ainsi, dans une certaine mesure, de la dégradation du stack que nous venons de mettre en évidence (Tableau II-3).

Commençons par analyser la Figure II-24 sur laquelle sont tracées les évolutions temporelles des variations des pertes liées à R_{coupure} et RBF comparativement à celle de la variation de la tension du stack. Soulignons que ces comparaisons ont bien un sens car nous étudions l'évolution du stack autour d'un point de fonctionnement constant : entre d'autres termes, nous considérons que le stack se comporte linéairement pour de petites variations autour de ce point de fonctionnement.

Nous constatons que seul l'assèchement anode conduit à une amélioration des performances ($\Delta V_{\text{stack}} > 0$). Rappelons que notre objectif initial était de réaliser des conditions dégradantes !

En termes de bilan de pertes, l'égalité $\Delta V_{\text{stack}} = -\Delta R_{\text{coupure}} \cdot I - \Delta R_{\text{BF}} \cdot I$ est peu vérifiée. Deux pistes d'explication : 1- Nous ne mesurons qu'une partie de RBF (cf. Figure II-22) ; 2- Il manque des pertes dans tous ces bilans car notre caractérisation d'impédance ne descend pas au dessous de 5Hz. Les bilans semblent malgré tout meilleurs dans le cas des « dégradations » anodiques. Les bilans réalisés pour les dégradations cathodiques sont en revanche plus éloignés de cette égalité, tout particulièrement pour l'engorgement cathodique.

Globalement, les conditions dégradantes imposées ont conduit à des chutes de performance faibles (de 0.1% à 5% environ) ; bien au contraire, l'assèchement anode a été bénéfique comme nous l'avons déjà souligné, mais attention, le sur-débit d'H₂ a été passé de 1,6 à 4 pour réaliser ces essais !

Nous proposons à présent une projection de toutes ces variations de paramètres dans le repère ($\Delta R_{\text{coupure}}$; ΔR_{BF}) comportant quatre quadrants (Figure II-25). Le point central (0,0) est le point initial de chaque essai qui est donc légèrement différent avant chaque condition dégradante. L'analyse se base ainsi uniquement sur des variations propres à chaque dégradation. Au final, les analyses sont indépendantes les unes des autres, mais elles sont représentées sur le même diagramme.

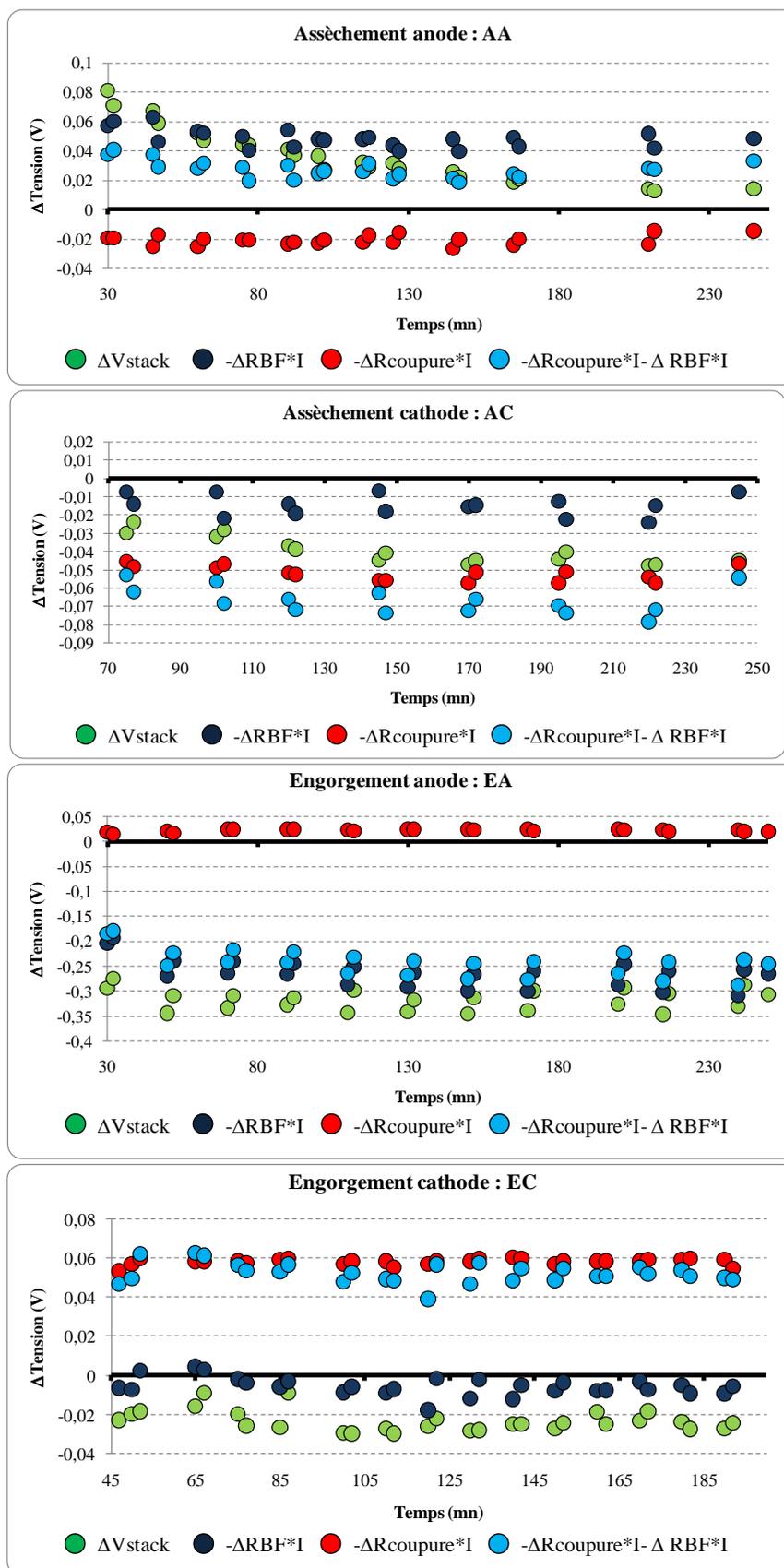


Figure II-24 : Contributions des variations de Rcoupure et de RBF à la variation de tension globale du stack au cours des quatre conditions dégradantes (I=150A)

On retrouve assez logiquement qu'un assèchement se manifeste plus ou moins fortement par une augmentation de la résistance de coupure (image des résistances des membranes). Nous nous attendions à ce qu'assèchement améliore les conditions de diffusion de gaz : c'est le cas pour l'assèchement anodique ; ce n'est en revanche pas observé pour l'assèchement cathodique. Cela reste sans explication à ce jour (impact de l'extraction de l'eau des membranes côté cathodique ?).

Nous avons émis l'hypothèse d'une erreur de manipulation de données, mais la Figure II-26 nous conforte sur le fait que RBF augmente bien au fur et à mesure de cette dégradation

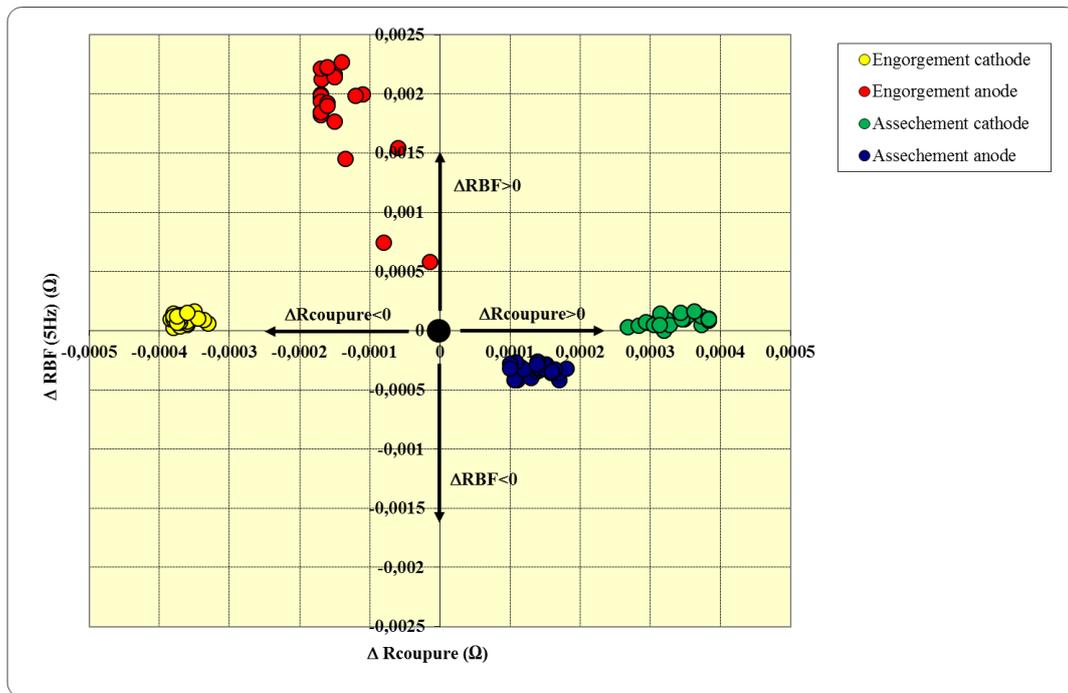


Figure II-25 : Projections des résultats des dégradations dans le repère ($\Delta R_{coupure}$; ΔR_{BF})

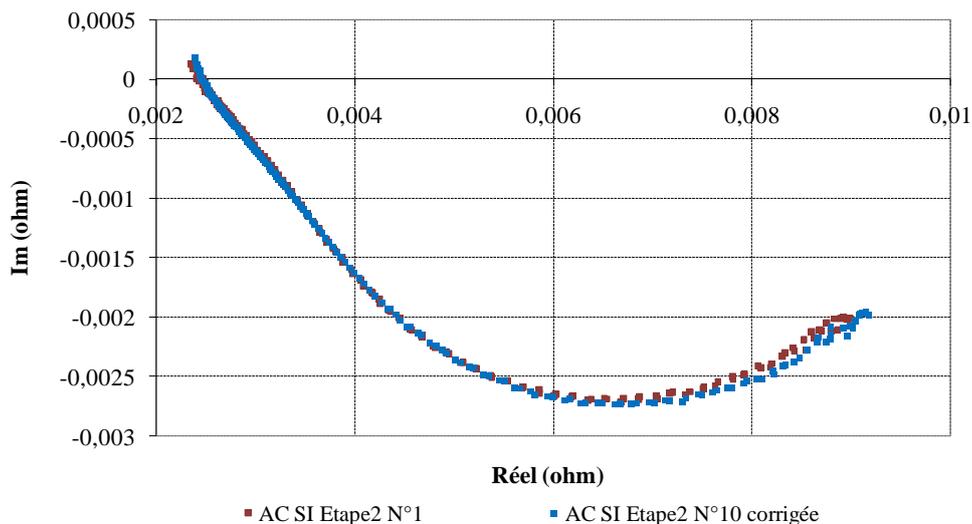


Figure II-26 : Superposition de deux spectres d'impédance obtenus au début et à la fin de l'assèchement cathodique EC (spectre N°10 translaté du $\Delta R_{coupure}$)

Si l'on retrouve le comportement attendu pour l'engorgement anodique, à savoir

l'augmentation notable de la résistance basse fréquence, il n'en est pas de même pour l'engorgement cathodique : la résistance basse fréquence varie à peine quand la résistance de coupure diminue très notablement. Ce qui témoigne très vraisemblablement du fait que nous n'avons pas réussi à créer les conditions d'un engorgement cathodique, et même que nous en étions loin puisqu'au contraire nous avons amélioré les performances du stack en hydratant les membranes. Même si l'on arrive à créer les conditions d'engorgement anodique, cela passe également par une hydratation des membranes.

Comme nous venons juste de le montrer, les paramètres R_{coupure} et R_{BF} peuvent suivant leurs variations (positives ou négatives) impacter la tension du stack (donc ses performances) de façon positive ou négative impliquant une modification du rendement électrique du stack. Nous entendons ici par « rendement électrique », le rapport entre la tension du stack et la tension maximale théorique. Les différentes mesures étant faites pour un même point de courant, de température et de pression, le potentiel théorique sera donc identique pour toutes les mesures. Il en résulte qu'un accroissement de la tension du stack signifie qu'il y a une augmentation du rendement électrique. A l'inverse, une diminution de la tension crée une baisse de rendement électrique.

Il semble donc très intéressant de représenter sur le précédent repère ($\Delta R_{\text{coupure}}$; ΔR_{BF}), la limite entre rendement croissant ou décroissant que l'on notera $\eta \uparrow$ ou $\eta \downarrow$. Si nous considérons que la totalité de la variation de la tension est attribuable aux évolutions de ces deux seuls paramètres, alors la limite entre rendement croissant et décroissant est obtenue lorsque le rapport d'évolution des deux résistances est égal à -1, comme cela est présenté sur la Figure II-27.

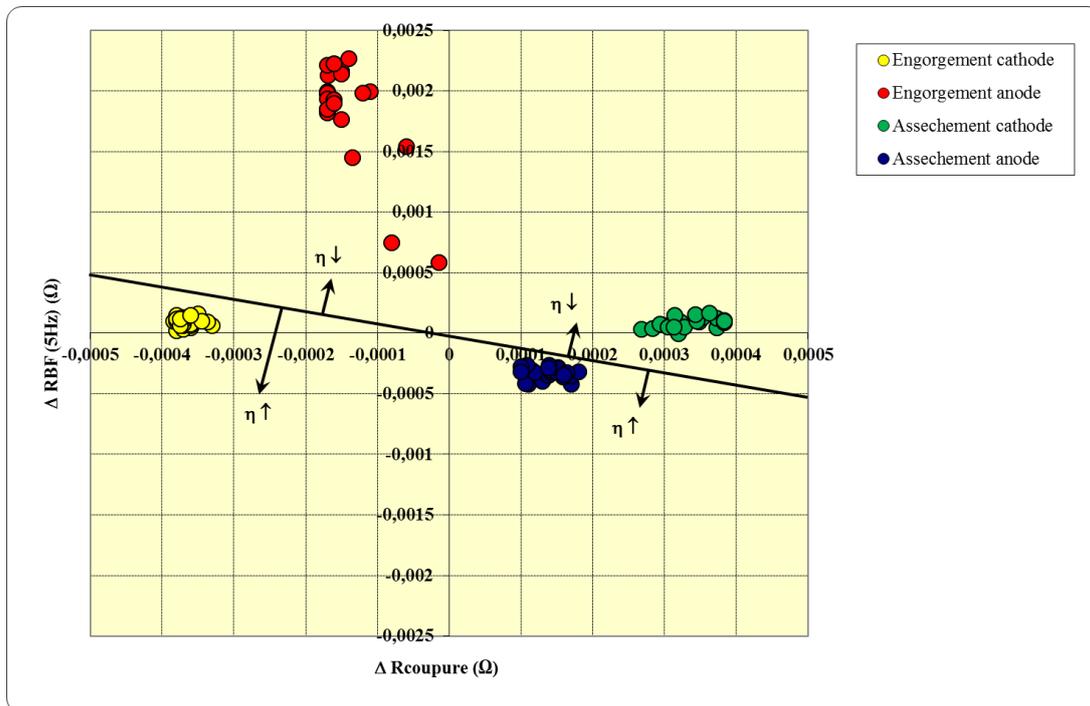


Figure II-27 : Introduction du rendement électrique dans le repère ($\Delta R_{\text{coupure}}$; ΔR_{BF})

En pratique, par rapport aux relevés des essais (Figure II-23), seul le cas de l'assèchement anode a eu une influence bénéfique (augmentation de la tension du stack), résultat que l'on retrouve sur la Figure II-27.

D'après la Figure II-27, le rendement augmente également pour le cas de l'engorgement à la

cathode, si l'on tient seulement compte de l'évolution des paramètres R_{coupure} et RBF. De ce fait, la tension du stack (à courant imposé) devrait augmenter. Toutefois, ce n'est pas ce que l'on a observé démontrant une nouvelle fois qu'un autre phénomène physico-chimique altéré par ces conditions dégradantes n'a pas été pris en considération ($f_{\text{caractérisation}} \geq 5\text{Hz}$). Comme déjà évoqué, il est probable que ce soit un paramètre lié à la diffusion lente des gaz dans les couches de diffusion. Nous tenterons d'apporter de nouveaux éléments un peu plus loin (II.3.3.2) où nous élargirons notre identification à d'autres paramètres.

Pour terminer cette partie, nous proposons maintenant de dresser un bilan.

L'assèchement anodique a conduit à une amélioration des performances électriques (mais au prix de forts sur-débits d'hydrogène), ce qui n'était pas vraiment attendu : est-ce le résultat final ? L'engorgement cathodique n'a pas été atteint quant à lui. Seuls l'assèchement cathodique et l'engorgement anodique semblent avoir été atteints.

Hormis pour les conditions dégradantes à l'anode, les bilans de pertes sont plus ou moins fortement erronés soulignant bien que notre caractérisation fréquentielle ne descendant pas au dessous de 5Hz est logiquement incomplète (RBF est « incomplet » et il manque au moins les pertes par diffusion lente).

Il est donc difficile de tirer des conclusions fines à ce stade sur les signatures des engorgements et des assèchements à partir des seules grandeurs R_{coupure} et $RBF_{5\text{Hz}}$.

En termes de grandes tendances, il est malgré tout confirmé qu'un assèchement sera surtout marqué par une augmentation plus ou moins forte de R_{coupure} et par une faible variation de RBF, et qu'un engorgement entraînera des évolutions inverses. Il ne semble en revanche pas possible, avec les campagnes réalisées, de détacher des critères clairs pour la localisation de la défaillance (anode ou cathode).

II.3.3.2. Méthode 2 : diagnostic basé modèle (profil HFBFTBF)

Pour cette méthode, nous utiliserons le même modèle et le même outil d'extraction de paramètres qu'au II.3.1. Nous suivrons l'évolution des paramètres identifiés à partir des spectroscopies d'impédance descendant jusqu'à 100mHz (Profil HFBFTBF). Nous descendons plus bas en fréquence que pour la méthode 1, mais les spectroscopies d'impédance ont été réalisées seulement avant et après l'application de la condition dégradante.

Les paramètres à identifier sont les suivants : Relec, R1, C1, n1, R2, C2, n2.

Les puissances n1 et n2 seront respectivement fixées à la valeur de 0.5 (typique de la diffusion en milieu poreux) et 1 (typique d'une diffusion lente).

L'inductance notée Lelec ne sera pas prise en compte pour l'optimisation car, pour une meilleure convergence de l'optimisation, ce paramètre sera figé. De plus ce paramètre est fonction du câblage de la mesure et n'impacte a priori pas sur le diagnostic de la pile.

A priori, le couple R1, C1 modélise les phénomènes activation et les phénomènes de diffusion rapides, et le couple R2, C2 les phénomènes de diffusion lents. Relec modélise les phénomènes ohmiques.

Un exemple de réponse de l'optimiseur est donné sur la Figure II-28.

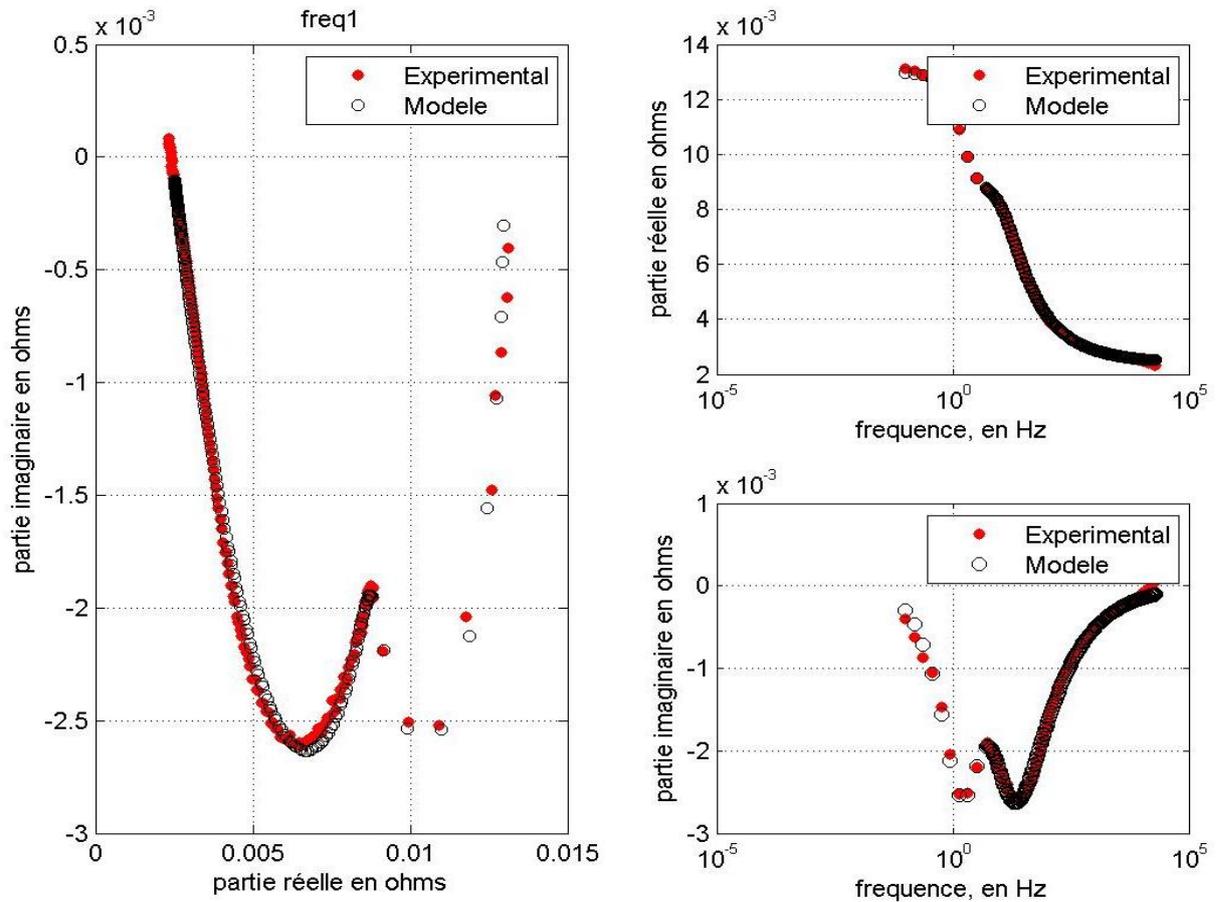


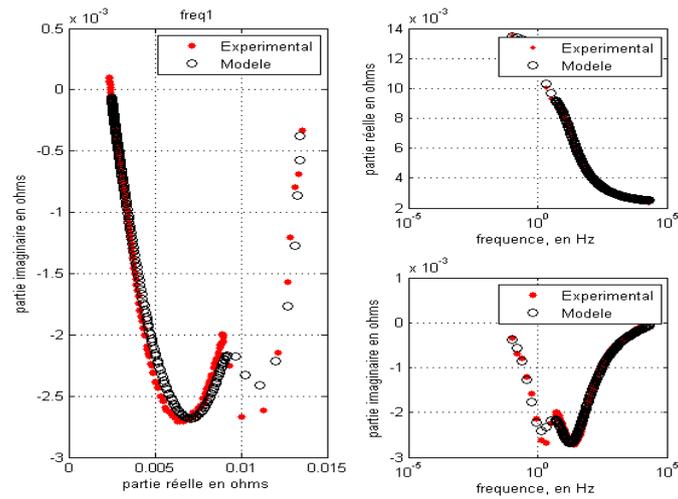
Figure II-28 : Exemple de résultat issu de l'optimisation

Nous avons choisi de fixer les paramètres n_1 et n_2 respectivement à des valeurs de 0.5 et de 1 comme cela avait été dans [PHL-2009]. En effet, si nous les laissons libres, ces paramètres vont légèrement varier et les interprétations sont alors délicates. Sur la Figure II-29 sont donnés, pour exemple, les résultats obtenus pour les identifications paramétriques dans le cas de l'assèchement cathode. Nous voyons clairement que la puissance non entière n_1 demanderait à être ajustée. Les commentaires sont un peu plus délicats pour la puissance n_2 attachée au deuxième cercle BF-TBF. Malgré tout le comportement global du modèle reste plutôt satisfaisant. C'est pourquoi nous avons décidé de conserver cette stratégie tout au long de cette étude.

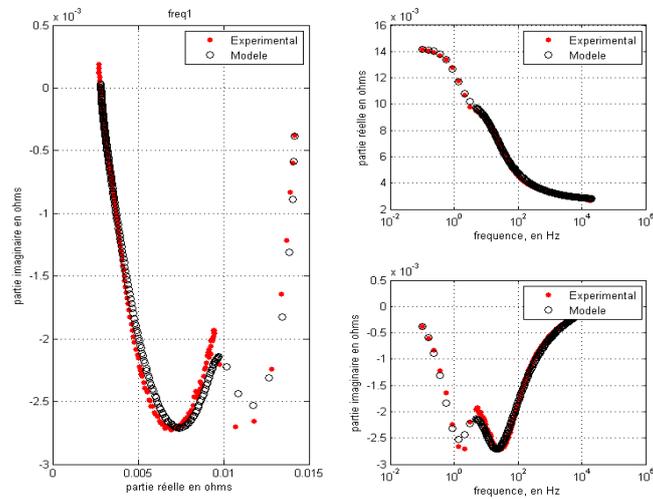
Nous allons maintenant étudier les différentes spectroscopies d'impédance obtenues pour chaque dégradation. Pour chaque représentation seront notées :

- Etape 1 correspondant à la référence juste avant la dégradation
- Etape 3 correspondant à la dégradation juste après la dégradation
- Etape 5 correspondant au supposé retour à la référence après dégradation

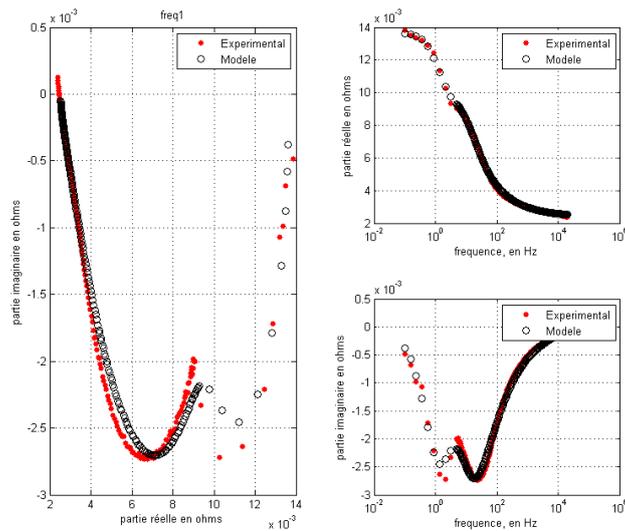
A la suite de chaque figure suivra un tableau récapitulant les différents paramètres issus de l'optimisation. Une interprétation de ces résultats sera proposée.



(a) Juste avant la dégradation



(b) Juste après la dégradation



(c) Après retour aux conditions de référence

Figure II-29 : Comparaison modèle/mesure pour les spectres d'impédance obtenus dans le cas de l'assèchement cathodique

II.2.2.3.a Assèchement anode – Profil HFBFTBF

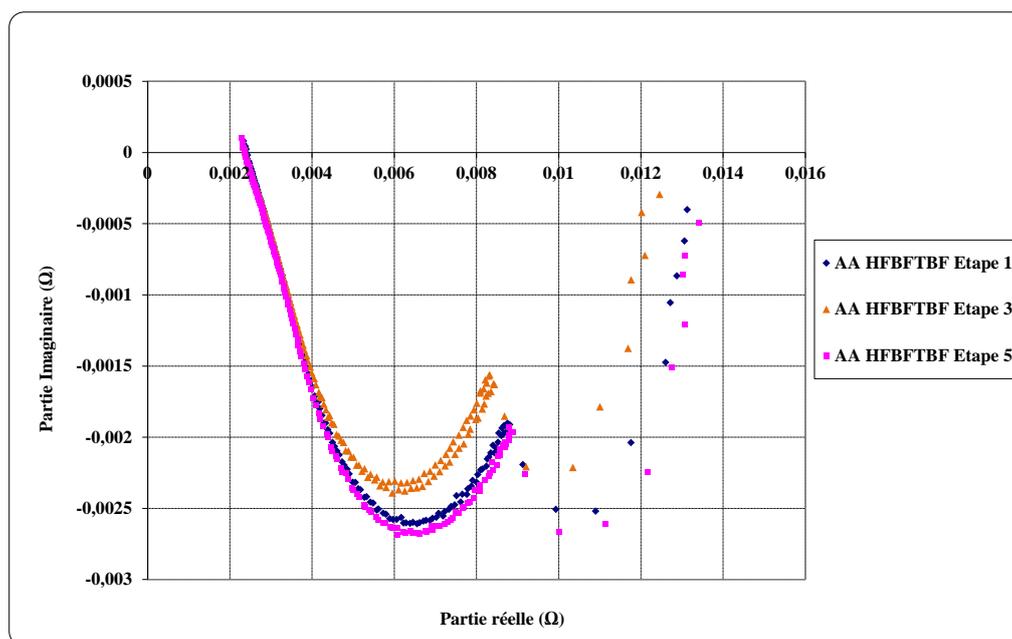


Figure II-30 : Spectres d'impédance jusqu'à de basses fréquences lors d'un Assèchement Anode

	Relec (Ω)	R1 (Ω)	C1 (F)	n1 (fixé)	R2 (Ω)	C2 (F)	n2 (fixé)
AA étape 1	2,39E-03	7,12E-03	1,81	0.5	3,63E-03	35	1
AA étape 3	2,40E-03	6,49E-03	1,63	0.5	3,49E-03	37	1
AA étape 5	2,36E-03	7,26E-03	1,82	0.5	3,62E-03	34	1

Tableau II-4 : Evolution des différents paramètres identifiés lors d'un Assèchement Anode

Lors de cet essai d'assèchement anode, on remarque une diminution de R1 et R2 tandis que Relec n'augmente que très légèrement. On remarque aussi une diminution de C1 et une augmentation de C2. Le paramètre R1, correspondant a priori à la résistance d'activation et à la diffusion rapide des espèces, semble le plus affecté. La diffusion lente des espèces (R2) est également améliorée. L'assèchement du compartiment anodique créé par une forte élévation du débit d'hydrogène (seulement envisageable en mode re-circulant) semblerait faciliter l'accès des gaz jusqu'à la couche active favorisant ainsi la réaction. Toutefois ce mode de fonctionnement pourrait sur le long terme assécher davantage la membrane et donc faire augmenter la résistance électrique, mais aussi affecter le point triple essentiel à la réaction.

Nous constatons que le troisième spectre (étape 5) est assez proche de celui d'avant dégradation. Sur ce critère, cette dégradation a bien été réversible à l'issue du retour aux conditions de fonctionnement de référence.

Pour terminer, rappelons que cet essai a conduit à une amélioration inattendue des performances électriques du stack (Figure II-23). Cette analyse nous apporte des éclairages complémentaires.

II.2.2.3.b Assèchement cathode – Profil HFBFTBF

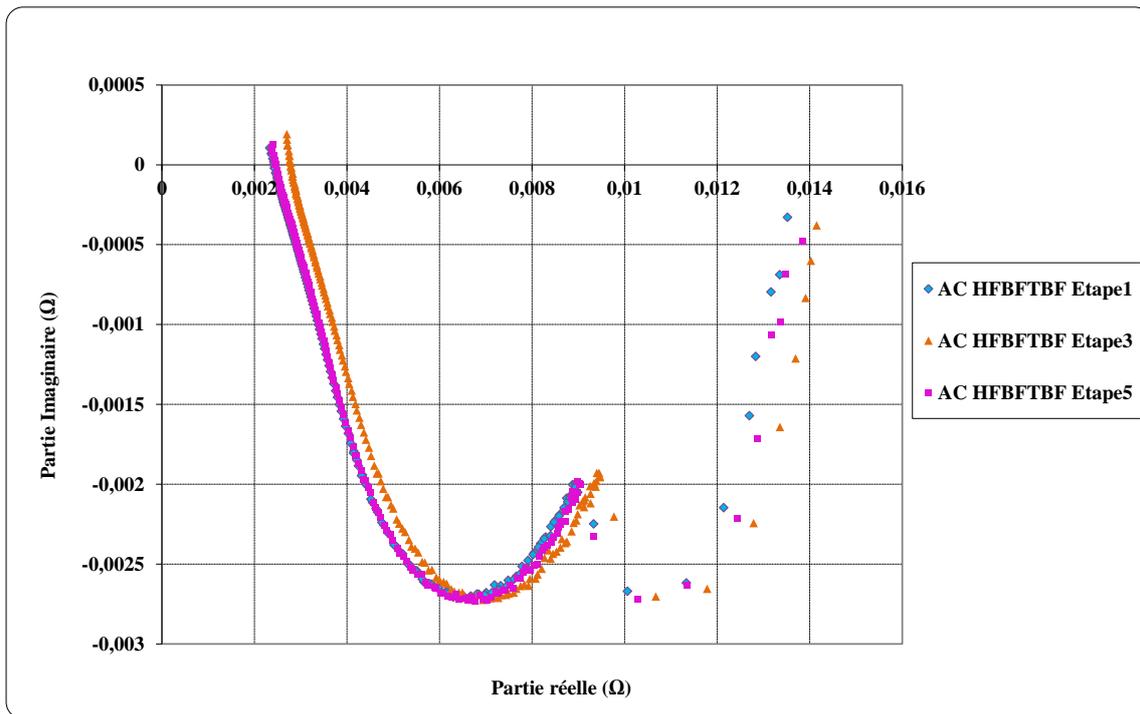


Figure II-31 : spectres d'impédance jusqu'à de basses fréquences lors d'un Assèchement Cathode

	Relec (Ω)	R1 (Ω)	C1 (F)	n1 (fixé)	R2 (Ω)	C2 (F)	n2 (fixé)
AC étape 1	2,38E-03	7,36E-03	1,81	0,5	3,73E-03	35	1
AC étape 3	2,68E-03	7,45E-03	1,54	0,5	4,06E-03	31	1
AC étape 5	2,40E-03	7,42E-03	1,77	0,5	3,81E-03	34	1

Tableau II-5 : Evolution des différents paramètres identifiés lors d'un Assèchement Cathode

Lors de cet essai d'assèchement cathode, Relec augmente alors que R1 et R2 diminuent. C1 et C2 ont une tendance à la baisse sur la perturbation. La diminution de l'humidité des gaz à la cathode fait augmenter la résistance électrique. Celle-ci englobe la résistance de la membrane dont la valeur est fonction de son hydratation. Par contre, nous nous retrouvons face au même constat qu'au II.3.3.1 : les augmentations de R1 et R2 sont inattendues, car un assèchement favorise en général la diffusion des gaz. Nous n'avons pas d'explication physique de ce phénomène et devons faire d'autres analyses pour essayer de le comprendre, mais surtout confirmer la reproductibilité de ce phénomène.

Nous constatons avec le troisième spectre (étape 5) qu'à l'issue du retour aux conditions de fonctionnement de référence, le stack est pratiquement revenu dans les conditions d'avant dégradation. Sur ce critère, cette dégradation a été réversible.

II.2.2.3.c Engorgement anode – Profil HFBFTBF

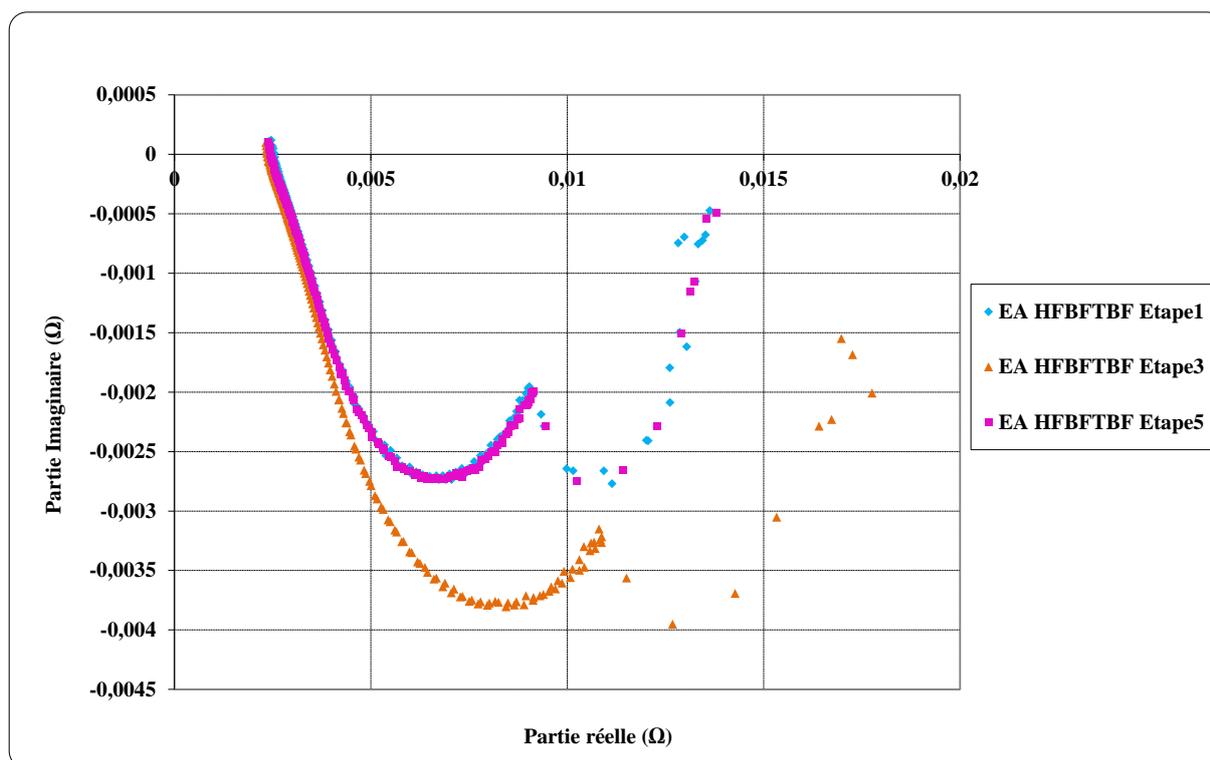


Figure II-32 : Spectres d'impédance jusqu'à de basses fréquences lors d'un Engorgement Anode

	Relec (Ω)	R1 (Ω)	C1 (F)	n1 (fixé)	R2 (Ω)	C2 (F)	n2 (fixé)
EA étape 1	2,45E-03	7,26E-03	1,75	0,5	3,76E-03	33	1
EA étape 3	2,32E-03	1,01E-02	1,96	0,5	4,07E-03	30	1
EA étape 5	2,33E-03	7,45E-03	1,64	0,5	3,86E-03	34	1

Tableau II-6 : Evolution des différents paramètres identifiés lors d'un Engorgement Anode

Lors de cet essai d'engorgement à l'anode, on remarque une très grosse augmentation de R1 mais aussi une augmentation de R2. Dans le même temps on a une légère augmentation de C1 et diminution de C2. La résistance électrique est également améliorée. L'engorgement anode a un très fort impact sur le premier cercle (HF-MF), impactant les paramètres d'activation et de diffusion rapide. Il semblerait que cet engorgement rende l'accès difficile à l'hydrogène jusqu'au site actif et affecte la diffusion rapide. Dans une moindre mesure mais pour les mêmes raisons la diffusion lente se trouve aussi touchée.

Nous constatons que le stack est complètement revenu dans les conditions d'avant dégradation. Sur ce critère, cette dégradation a bien été réversible à l'issue du retour aux conditions de fonctionnement de référence.

II.2.2.3.d Engorgement cathode – Profil HFBFTBF

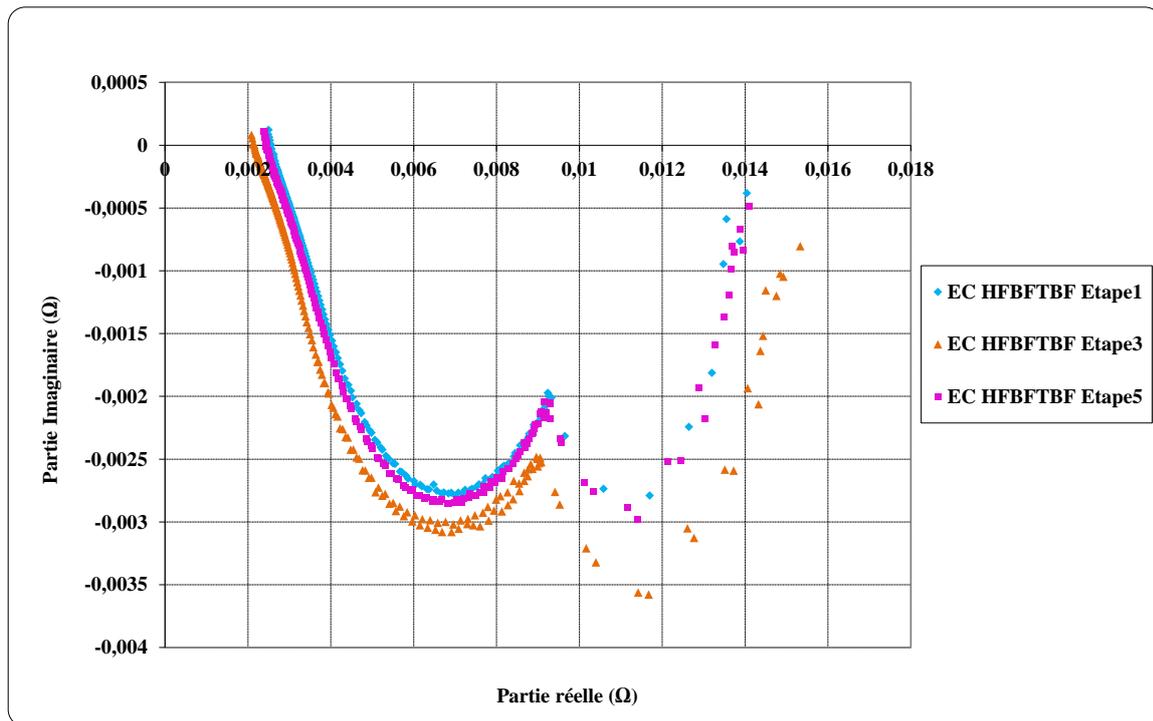


Figure II-33 : Spectres d'impédance jusqu'à de basses fréquences lors d'un Engorgement Cathode

	Relec (Ω)	R1 (Ω)	C1 (F)	n1 (fixé)	R2 (Ω)	C2 (F)	n2 (fixé)
EC étape 1	2,41E-03	7,59E-03	1,56	0,5	4,05E-03	32	1
EC étape 3	2,04E-03	8,06E-03	2,05	0,5	4,73E-03	27	1
EC étape 5	2,31E-03	7,61E-03	1,67	0,5	4,08E-03	31	1

Tableau II-7 : Evolution des différents paramètres identifiés lors d'un Engorgement Cathode

Lors de cet essai d'engorgement cathode, Relec diminue alors que R1 augmente à peu près dans les mêmes proportions. Ce ne sont donc pas ces deux seuls paramètres qui expliquent une chute de tension du stack puisqu'ils « se compensent ». En effet, on s'aperçoit que la résistance R2 a augmenté de façon non négligeable. Cette perturbation d'engorgement qui augmente la concentration d'eau à la cathode affecte la diffusion des gaz jusqu'à la couche active. L'engorgement à la cathode a un effet bénéfique sur la résistance de la membrane mais ceci au détriment des phénomènes de diffusion. Ceci prouve qu'il ne faut surtout pas optimiser le contrôle du système en voulant seulement minimiser la valeur de la résistance de la membrane.

Malgré tout, cet essai d'engorgement cathodique n'a pas été très fructueux : l'engorgement obtenu est très limité. Il est donc difficile d'en tirer tous les enseignements

Nous constatons, avec le troisième spectre (étape 5), que le stack est pratiquement revenu dans les conditions d'avant dégradation à l'issue du retour aux conditions de fonctionnement de référence. Sur ce critère, cette dernière dégradation a bien été réversible elle-aussi.

II.2.2.3.d Conclusion sur la méthode 2 de diagnostic

Nous voulions voir, sur cette analyse, si nous pouvions identifier les signatures d'un assèchement ou d'un engorgement et idéalement de localiser le compartiment touché. Il n'y a bien sûr pas qu'un seul paramètre qui se trouve affecté par chaque dégradation puisque tous les phénomènes sont intimement liés. Dans le Tableau II-8, nous avons répertorié le pourcentage d'évolution des différents paramètres de résistances entre l'état sain (noté étape 1 dans l'analyse) et l'état dégradé (noté étape 3 dans l'analyse). Sur la Figure II-34, sont représentées les différentes évolutions des résistances afin de visualiser l'impact des conditions dégradantes sur chacune d'elles.

	Evolution Relec (%)	Evolution R1 (%)	Evolution R2 (%)
AA (performances stack améliorées)	+ 0,4 %	- 8,8 %	- 3,8 %
AC	+ 12,6 %	+ 1,2 %	+ 8,8 %
EA	- 5,3 %	+ 39,1 %	+ 7,6 %
EC (très faible engorgement réalisé)	- 15,3 %	+ 5,8 %	+ 16,8 %

Tableau II-8 : Bilan sur l'évolution des performances et des paramètres avant et après les phases d'assèchements et d'engorgements

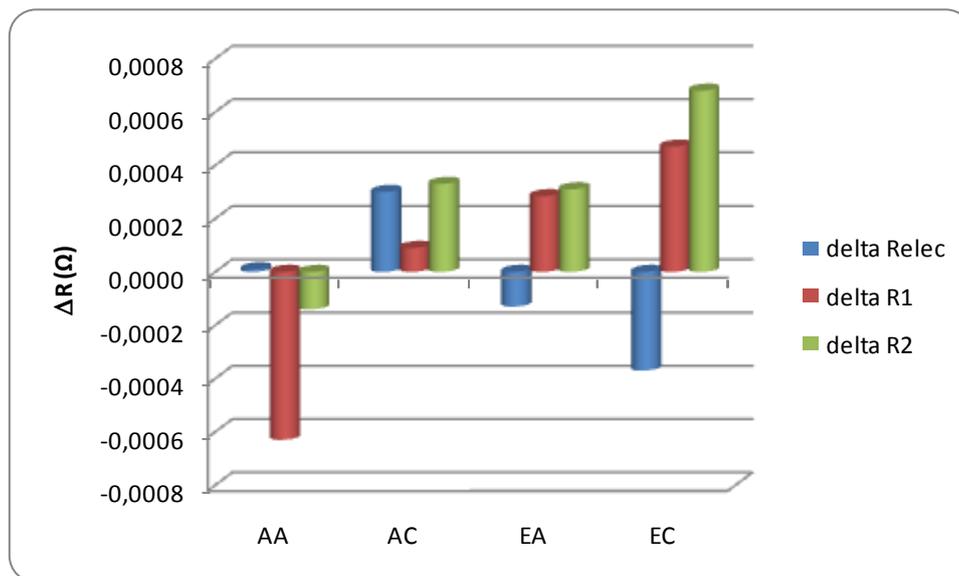


Figure II-34 : Evolution des différentes résistances identifiées avant et après les phases d'assèchements et d'engorgements

L'assèchement anode est ici un cas particulier car il a eu un « effet bénéfique » sur les performances du stack. Nous n'avons pas ici analysé une dégradation mais plutôt une optimisation du point de fonctionnement qui prouve que les performances optimales du stack ne sont pas uniquement liées à un point optimal de la résistance électrique. L'augmentation du débit d'hydrogène a permis d'améliorer la diffusion des gaz jusqu'aux sites actifs, se traduisant par une amélioration des performances. Cette amélioration des performances est cependant à mettre en regard de la surconsommation de gaz, à moins de ce placer dans un contexte de re-circulation.

Toutes les tendances sont celles attendues sauf celles pour R1 et R2 dans le cas de l'assèchement cathodique : ces deux valeurs ont effet tendance à augmenter, alors que nous nous attendions à une diminution. Cela reste inexpliqué à ce jour : Erreur de mesure ? Effet reproductible ?

Les effets d'assèchements et d'engorgements ont généralement des effets contraires sur la diffusion des gaz (hormis sur le cas de l'assèchement cathode avec les augmentations inexplicées de R1 et R2). Les phénomènes de diffusion rapides et lents se trouvent affectés de la même manière (hormis le cas cité précédemment de l'assèchement cathode) : ils sont améliorés dans le cas d'un assèchement et dégradés dans le cas d'un engorgement. C'est l'inverse pour la résistance électrique.

D'une façon générale, un assèchement se traduit par une augmentation de la résistance électrique et une diminution de la résistance de diffusion, alors qu'un engorgement accroît les résistances de diffusion des gaz et diminue la résistance électrique.

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus pour la méthode 1 (II.3.3.1), du moins Relec versus Rcoupure et R1 versus RBF. D'un point de vue tendance, tout est cohérent.

II.3.3.3. Comparaison des analyses H₂/Air et H₂/O₂

Lors d'une analyse précédente au cours de la thèse de Vincent PHILIPPOTEAU sur un stack fonctionnant en H₂/O₂ [PHL-2009], le bilan avait été mené en calculant systématiquement la contribution de la résistance électrique Relec et celle de la résistance R1 à la chute de tension globale du stack. Dans ce cas, il avait été conclu que la résistance électrique était le principal paramètre affecté par un assèchement (responsable de 70% de la chute de tension du stack). La résistance R1, représentant a priori les phénomènes d'activation et de diffusion rapides, était, quant à elle, affectée par les engorgements. Toutefois ces analyses n'avaient pas permis pas de différencier si les assèchements ou les engorgements se produisaient côté anodique ou cathodique. De même, il avait été difficile de réaliser un engorgement cathodique significatif.

Pour une pile en fonctionnement en Hydrogène/Air, nous arrivons en fait aux mêmes constatations générales après analyse de spectres HF-BF (méthode 1) et HF-BF-TBF (méthode 2). Nous n'avons pas pu parvenir non plus à la localisation du compartiment (anode ou cathode) où se produit la défaillance. Nous n'avons pas pu utiliser les mêmes outils que dans [PHL-2009] car les changements des conditions de défaillances ne se sont pas toutes traduites par une dégradation des performances. C'est pourquoi nous avons introduit le repère ($\Delta R_{\text{coupure}}$; ΔR_{BF}) que nous aurions pu également étendre à la méthode 2 pour obtenir le repère à trois axes (ΔR_{elec} ; ΔR_1 ; ΔR_2).

Tout comme [PHL-2009], il semble que le seul suivi des grandeurs Rcoupure et RBF (méthode 1) soit suffisant pour un diagnostic d'engorgement et d'assèchement. Il ne semble pas nécessaire de passer par un modèle d'impédance (méthode 2).

II.3.3.4. Perspectives en termes de diagnostic

L'obtention de signatures fines d'engorgement ou d'assèchement n'est pas simple. Ainsi, nous resterons prudents sur nos résultats car il faudra les confirmer par d'autres études. Nous n'avons pas réussi notamment à réaliser un vrai engorgement cathodique. Et la question de savoir si nous avons réalisé un vrai assèchement anodique reste ouverte. Malgré tout, les bases semblent être établies selon nous pour de futurs travaux.

De plus, nous avons identifié des signatures par des caractérisations autour d'un même point de fonctionnement. Ces constatations sont-elles vraies tout au long de la courbe V(I) ? Ce point peut être important pour faire du diagnostic sur charge variable.

En outre, notre diagnostic fait par l'analyse des paramètres tirés d'une spectroscopie d'impédance doit être lancé à partir d'un état stable. Nous arrivons donc à une problématique de critère de stabilité qui assure la validité de ces paramètres. C'est ce même critère de stabilité qui peut définir le point de référence dans notre repère ($\Delta R_{\text{coupure}}$; ΔR_{BF}). Ce critère de stabilité pourrait être issu des spectroscopies entrelacées comme proposé dans [PHL-2009].

De plus, sur des temps plus longs de fonctionnement, il sera intéressant de suivre ce nouveau point de référence par rapport à une cartographie initiale du stack permettant d'estimer son état de santé.

II.4. ANALYSE DES BALAYAGES

II.4.1. Introduction

Les balayages en courant réalisés au cours des différentes caractérisations (Figure II-35) ont comme objectif de vérifier l'apparition de dégradations irréversibles sur le stack et d'en identifier les paramètres impactés si nécessaire.

Ce profil revient à tracer des courbes de polarisation à différentes fréquences en vue d'exploiter les éventuelles hystérésis pour caractériser les dynamiques de différents phénomènes. La courbe à 100mHz est censée être proche du régime quasi-statique. Le fait d'interposer des spectroscopies d'impédance rapides entre les balayages a pour objectif de quantifier d'éventuelles variations de la résistance électrique.

Ces balayages sont effectués au début (étape 1) et à la fin (étape 5) de chaque condition dégradante, hormis pour le premier essai (assèchement anode), pour lequel ces motifs n'avaient pas encore été mis en place.

Les balayages sont effectués avec une valeur moyenne de densité de courant de 0,25A /cm² alors que les débits de gaz restent ceux pour une densité de courant de 0,5A/cm².

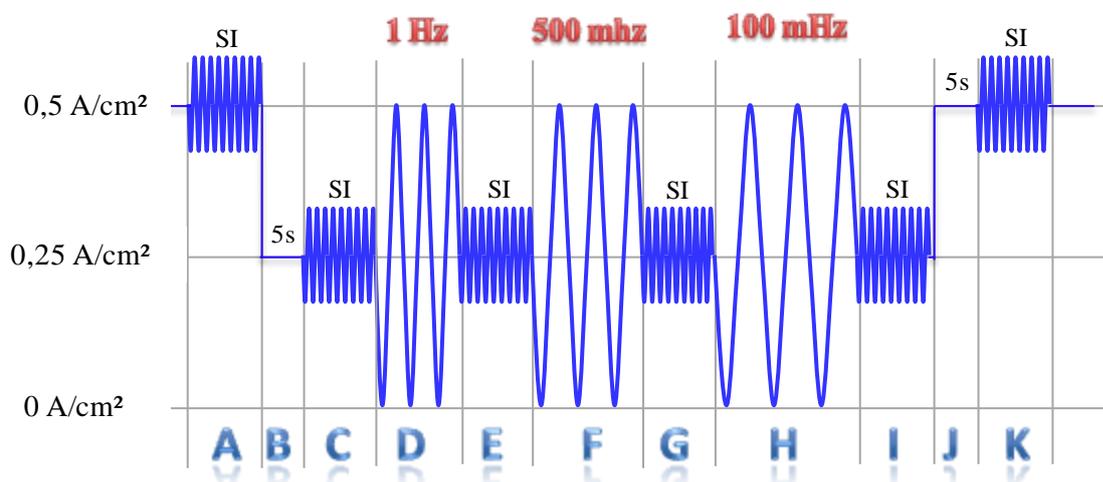


Figure II-35 : Profil utilisé pour les balayages en courant basses fréquences de fortes amplitudes

Dans un premier temps, nous regarderons l'influence de ces balayages sur la résistance électrique (plus précisément R_{coupure}) et dans un deuxième temps nous étudierons les différents balayages. Notons que dans cette étude, ces balayages ne seront pas analysés quantitativement, mais nous en donnerons une interprétation qualitative.

II.4.2. Evolution de R_{coupure} au cours des balayages

Nous allons regarder l'évolution de la résistance de coupure (R_{coupure}) issue des spectroscopies d'impédance avant et après chaque balayage. Les spectroscopies concernées sont celles (notées SI) se trouvant sur les intervalles C, E, G et I que l'on retrouve sur la Figure II-35. L'évolution de ces valeurs est exposée sur la Figure II-36.

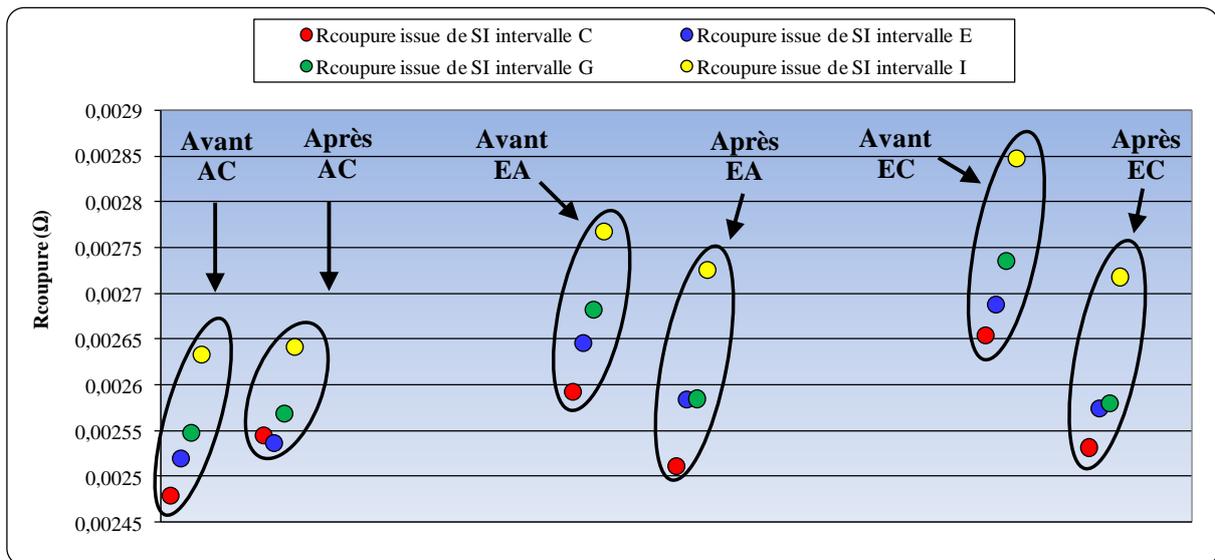


Figure II-36 : Evolution de R_{coupure} au cours des balayages en courant basses fréquences de fortes amplitudes

Les balayages sont effectués avec une valeur moyenne de densité de courant de $0,25 \text{ A/cm}^2$ alors que les débits de gaz restent ceux pour une densité de courant de $0,5 \text{ A/cm}^2$. Nous nous retrouvons donc avec des effets d'assèchement causés par les balayages, comme le montrent les évolutions de la résistance de coupure. Cet effet est naturellement d'autant plus fort que le balayage est effectué à de basses fréquences. Le motif SOH dans ces conditions a tendance à assécher la pile. Toutefois, nous pourrions imaginer avoir un débit variable au cours des balayages aux plus basses fréquences afin de ne pas impacter l'hydratation de la membrane.

II.4.3. Visualisation des différents balayages

Sur les figures (Figure II-37, Figure II-38 et Figure II-39), nous superposerons les balayages d'une même fréquence avant et après les conditions de défaillances (étape 1 et 5 correspondant respectivement à la référence avant dégradation et à la référence après dégradation et retour aux conditions opératoires de référence). Ceci permet de constater visuellement si nous sommes revenus au point de référence ou s'il y a eu un effet dégradant sur la pile.

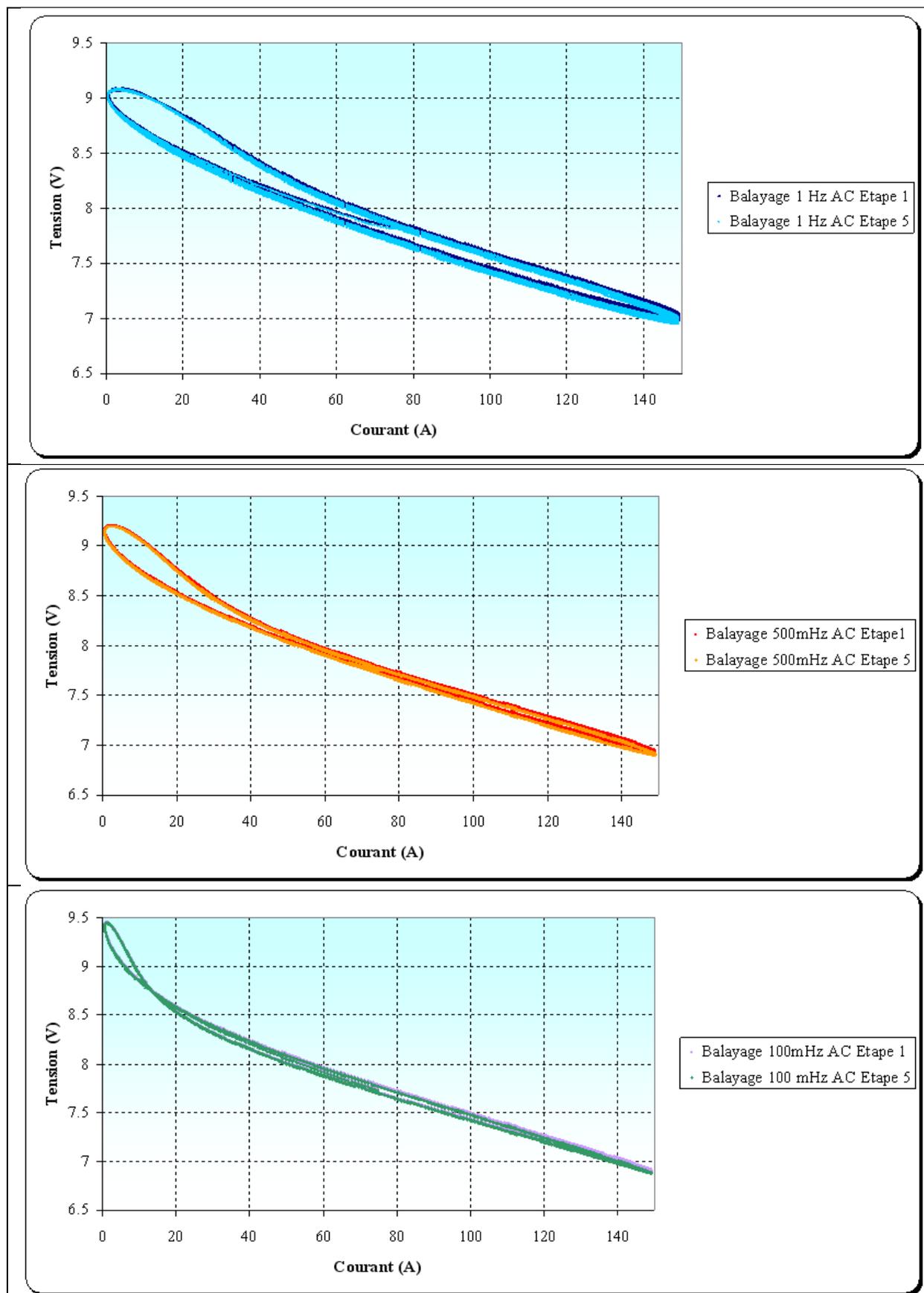


Figure II-37 : Balayages 1Hz, 0.5Hz et 0.1Hz assèchement cathode

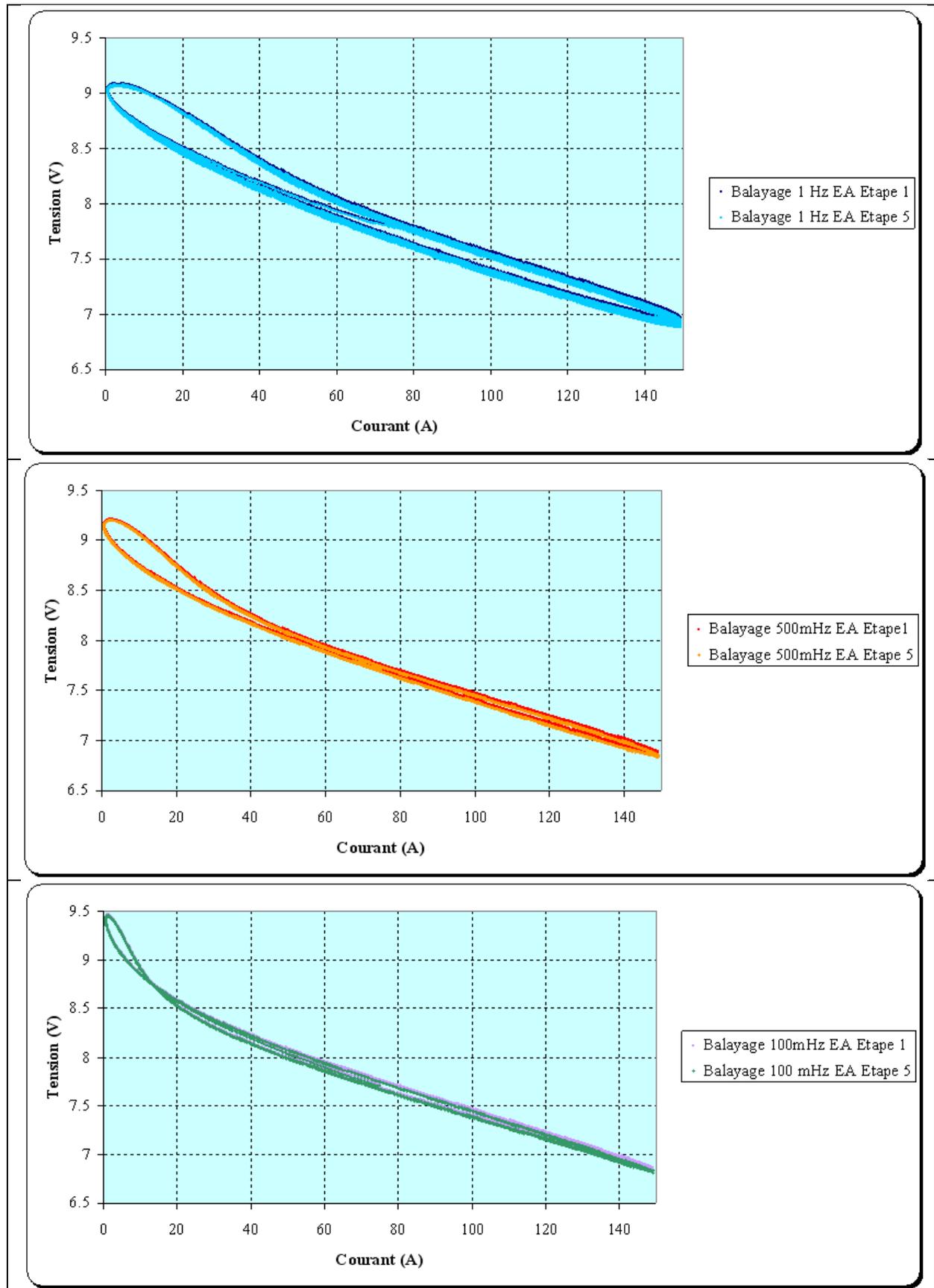


Figure II-38 : Balayages 1Hz, 0.5Hz et 0.1Hz engorgement anode

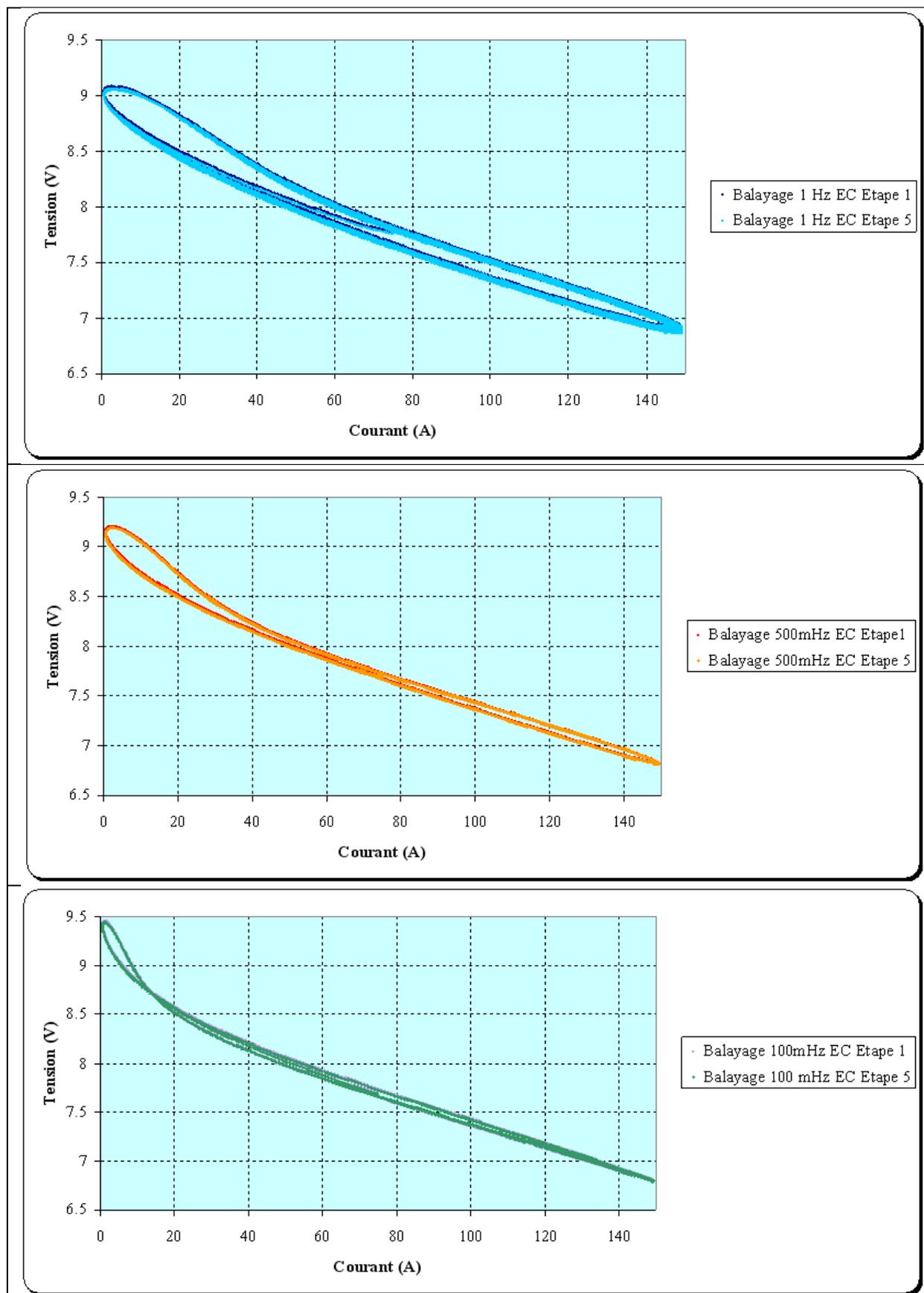


Figure II-39 : Balayages 1Hz, 0.5Hz et 0.1Hz engorgement cathode

Nous remarquons que les balayages avant/après sont très proches : nous sommes donc revenus quasiment aux mêmes performances électriques avant et après les différentes conditions de défaillances.

Nous présentons, sur la Figure II-40, une superposition des balayages à 100 mHz pour les différentes conditions de défaillances pour voir si une évolution apparait entre le début et la fin de toutes les conditions dégradantes (hormis la première condition : assèchement anode, pour laquelle les balayages n'avaient pas été encore mis en place).

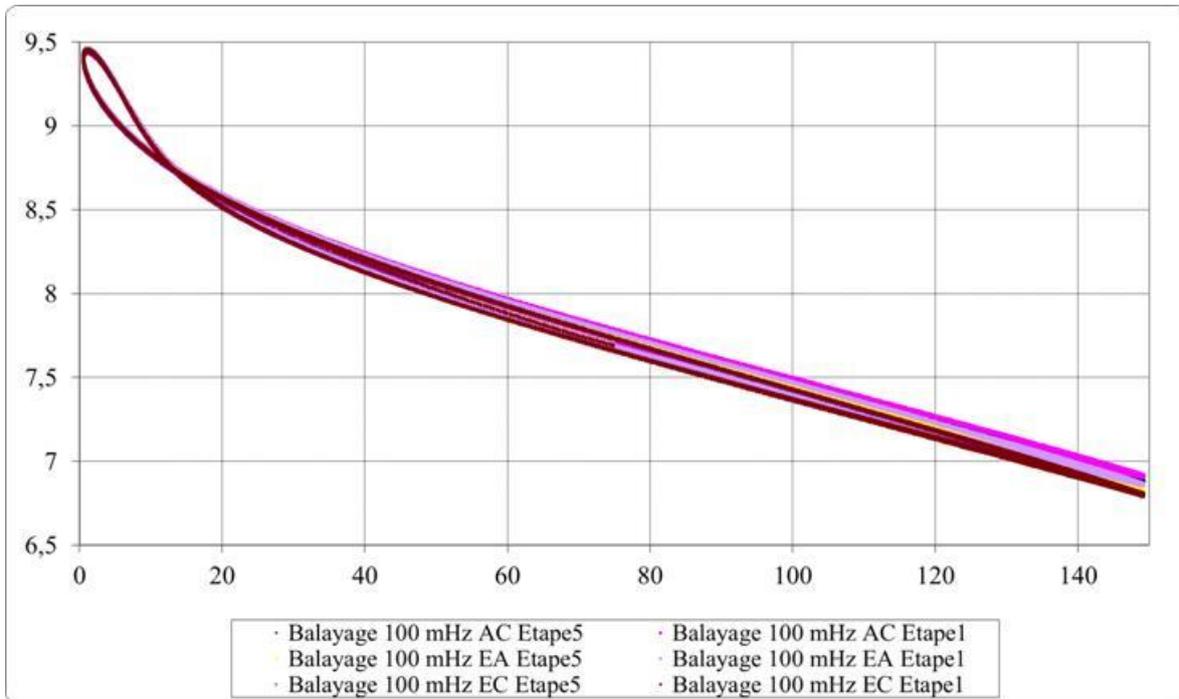


Figure II-40 : Balayages 100mHz au fil des assèchements et engorgements

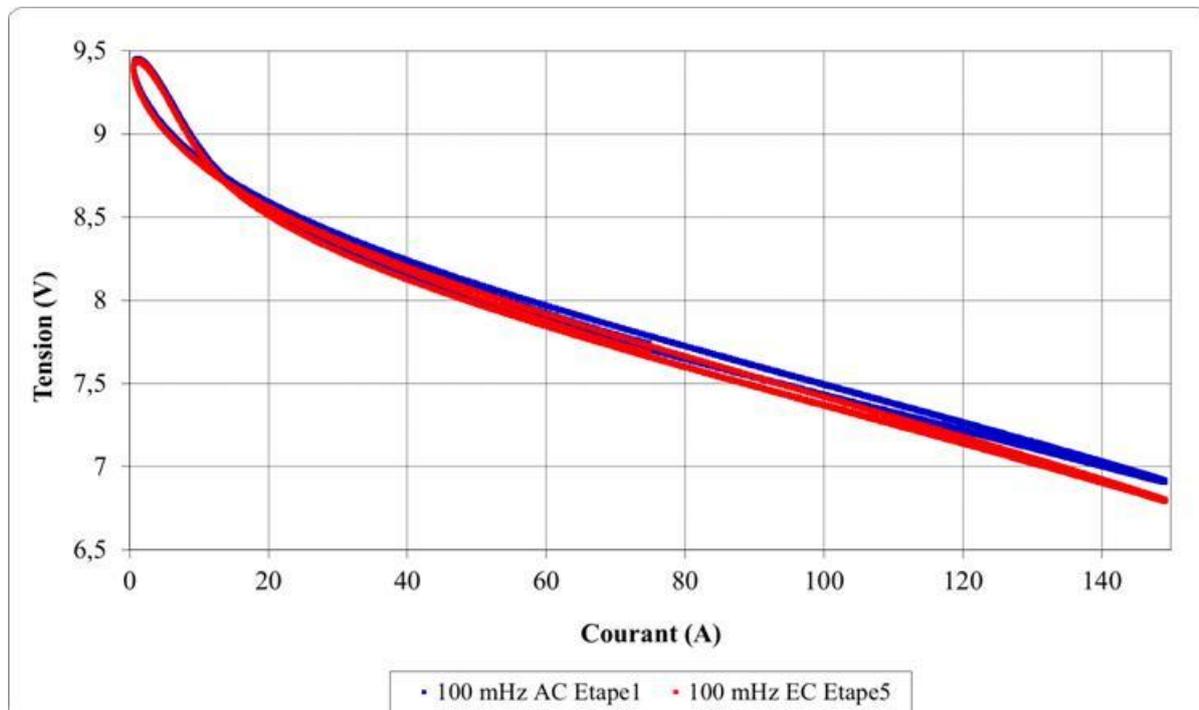


Figure II-41 : Comparaison entre les premier et dernier balayages à 100 mHz effectués sur la campagne d'essais assèchements et engorgements

La Figure II-41 montre plus précisément les premier et dernier balayages à 100mHz effectués sur cette campagne d'essais. Nous remarquons un décalage entre les deux courbes qui montre que cette campagne d'essai a eu un effet dégradant sur le stack. Nous notons principalement une différence s'accroissant vers les forts courants laissant penser que les dégradations concernent les phénomènes de diffusion. Cette analyse ne sera pas faite dans ce manuscrit mais réserve de belles perspectives.

II.5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude nous a permis d'évaluer des méthodes « simples » pour la détermination de signatures d'assèchements et d'engorgements sur un stack en H₂/air. Ces méthodes se sont avérées assez pertinentes, mais devront être confirmées par d'autres campagnes sur d'autres stacks.

Dans une première approche, nous avons effectué le suivi de deux grandeurs, R_{coupure} et R_{BF} , issues de mesures dites « petits signaux ». Ces mesures, projetées dans le repère ($\Delta R_{\text{coupure}}$; ΔR_{BF}), permettent d'appréhender les effets d'assèchements et d'engorgements, sans pour autant permettre de localiser de manière claire le lieu de la défaillance.

Une deuxième approche basée modélisation de spectres d'impédance allant jusqu'à de très basse fréquence a permis une dissociation plus fine de l'impact sur chaque phénomène, mais a surtout pu confirmer les interprétations de la première approche. Aucun élément nouveau n'est apparu en termes de signatures : l'évolution de la résistance très basse fréquence (R_2) suit en effet celle de R_{BF} .

Ainsi, il semble que suivre simplement les deux grandeurs R_{coupure} et R_{BF} soit suffisant pour conclure sur un assèchement ou un engorgement. Ces deux grandeurs sont respectivement l'image de la résistance électrique du stack et l'image des phénomènes d'activation et de diffusion rapides.

Localiser la défaillance semblerait possible à l'issue de nos tests : des tendances se sont dessinées, mais elles sont trop incertaines pour que nous les ayons formulées à ce jour. Des essais complémentaires sont nécessaires.

Finalement, nous rejoignons les conclusions de l'étude réalisée en H₂/O₂ dans [PHL-2009].

Concernant l'estimation de Rélectrique, la comparaison de trois méthodes (R_{coupure} issu directement d'un spectre d'impédance, Rélec issu d'un modèle d'impédance ou Rélec issu d'un échelon) a abouti à des résultats proches. Nous avons donc le choix de la méthode pour la caractérisation pour l'estimation de Rélec.

Ce qui signifie par exemple qu'un petit échelon de courant (détermination de Rélec) couplé à une spectroscopie d'impédance ciblée BF (détermination de R_{BF}), c'est-à-dire limitée à un intervalle de basses fréquences voire à une basse fréquence, pourraient suffire pour le diagnostic de l'assèchement et de l'engorgement. Ce qui offre des perspectives applicatives intéressantes.

Pour terminer, nous avons constaté une dégradation des performances du stack à l'issue des essais. Nos essais d'assèchements et d'engorgements sur une pile fonctionnant en hydrogène/air ont eu des effets irréversibles sur celle-ci. Cette constatation n'avait pas été faite dans une précédente étude portant sur une pile fonctionnant en hydrogène/oxygène pur

Chapitre II

[PHL-2009]. En termes de perspectives sur cette analyse, il resterait à analyser quantitativement les balayages en courant afin d'évaluer l'impact de cette campagne d'essais sur les différents paramètres physico-chimique du stack. Peut-être pourrait-on aussi quantifier la condition de défaillance la plus dégradante pour la pile ?

CHAPITRE III

INTERACTIONS CONVERTISSEURS STATIQUES ET PILES A COMBUSTIBLE

INTRODUCTION

Les piles à combustible devront être associées au réseau ou à des charges, dans la majorité des cas, par l'intermédiaire de convertisseurs statiques. Ces derniers devront traiter l'énergie électrique délivrée par la source (ici la pile à combustible) afin de l'adapter aux caractéristiques de l'application. Ces convertisseurs, de par leur conception, imposent des courants à différentes amplitudes et fréquences suivant le type utilisé, ce qui provoque des interactions entre la pile et son convertisseur. Le LAPLACE s'est attaqué à cette thématique au cours de la thèse de Guillaume FONTES [FON-2005] dans laquelle il avait été mis en évidence le rôle fondamental des phénomènes de double couche électrochimique (équivalents à un effet capacitif) face aux harmoniques de courant générés par les convertisseurs statiques. Comme nous le reverrons au début de ce chapitre, ces phénomènes de double couche électrochimique vont offrir un filtrage interne des harmoniques de courant, filtrage particulièrement efficace pour les hautes fréquences.

Parallèlement des recherches ont également été lancées au laboratoire FEMTO-ST/ FCLAB de Belfort sur cette thématique [WAH-2008]. Dans ce contexte, le LAPLACE et FEMTO-ST ont décidé de croiser leurs travaux au cours de deux projets exploratoires (CONPAC et CO-CONPAC) supportés par le programme « Energie » CNRS.

Le premier projet « CONPAC » (Influence des harmoniques de courant générés par le CONvertisseur statique de sortie de Pile A Combustible PEM sur sa durée de vie) avait mis en évidence à travers une première campagne de vieillissement un impact d'harmoniques hautes fréquences (1kHz) de formes sinusoïdales sur la durée de vie d'un cœur de pile à combustible : une diminution entre 5 et 10% des performances avaient été constatées entre un essai sans ondulation de courant et un second essai avec ondulations de courant [RAPCNRS-2009].

Afin de confirmer ou infirmer ces premiers résultats, un second projet a été mené en étendant le partenariat. Il s'agit du projet « CO-CONPAC » (CO-CONception d'un cœur de Pile A Combustible PEM associé à son convertisseur statique) impliquant le LAPLACE, le FEMTO-ST/FCLAB, l'INRETS/FCLAB et l'IGCM. La pile étant un composant plutôt basse tension / fort courant, nous avons étudié dans le cadre de ce projet l'impact des ondulations de courant créées par un convertisseur continu-continu élévateur de tension (boost) qui génère autour de la valeur moyenne du courant une ondulation de courant triangulaire haute fréquence (5kHz dans cette étude). Une des retombées attendues du projet était des recommandations pour la conception des convertisseurs statiques : en effet, si la durée de vie de la pile se trouve réellement affectée par ces ondulations de courant, il va alors falloir mettre en place des filtres au niveau des convertisseurs statiques qui peuvent se révéler coûteux en prix, masse et encombrement. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'analyser les résultats obtenus au cours de ce projet.

Le chapitre débutera par un état de l'art qui exposera les interactions déjà mises en évidence entre le cœur de pile à combustible et son convertisseur statique, ainsi que l'exploitation de celles-ci en vue de faire du diagnostic. Dans un second temps, nous mènerons une première analyse des résultats du projet CO-CONPAC basée sur l'étude de l'évolution au cours du temps de différentes grandeurs que nous tirerons directement de courbes de polarisation et de spectroscopies d'impédance. Dans un troisième temps, nous mènerons des analyses des résultats via un modèle de courbe de polarisation et un modèle d'impédance afin de suivre l'évolution des différents phénomènes physico-chimiques au sein des piles à combustible qui

ont cyclé dans cette étude. Si la première approche permet une analyse rapide mais non fine, cette deuxième approche permettra une dissociation plus précise des différents phénomènes mis en jeu, mais au prix d'efforts beaucoup plus importants.

III.1. ETAT DE L'ART

III.1.1. Interactions cœur PAC/convertisseurs statiques

Afin d'alimenter différentes charges, la pile à combustible devra être associée à une ou plusieurs topologies de convertisseurs statiques ayant pour rôle la mise en forme de l'énergie électrique. Tous ces éléments vont générer des harmoniques de courant qui seront vus par le cœur de PAC. Ces harmoniques peuvent être atténués par la mise en place de filtres actifs ou passifs à l'entrée du convertisseur, mais aussi directement par conception, par exemple, grâce à la technique d'entrelacement de plusieurs convertisseurs de plus petites tailles afin de réduire l'ondulation de courant vue par la PAC [COS-2007][THO-2008][CHO-2010]. Nous présentons sur la Figure III-1 les différents composants utilisés typiquement pour la mise en forme de l'énergie électrique entre la PAC et l'application, ainsi que les transformations classiques opérées via les convertisseurs statiques. Nous y retrouvons des interrupteurs au silicium qui vont commuter (ON/OFF) à très haute fréquence ; ces commutations vont être à l'origine des ondulations qui vont être imposées à la PAC. Suivant la topologie du convertisseur, des éléments réactifs (inductance, condensateur) viendront atténuer ces ondulations grâce à un dimensionnement adapté. D'éventuels filtres sont ajoutés si cela n'est pas suffisant. Dans notre étude, aucun filtre additionnel n'est considéré.

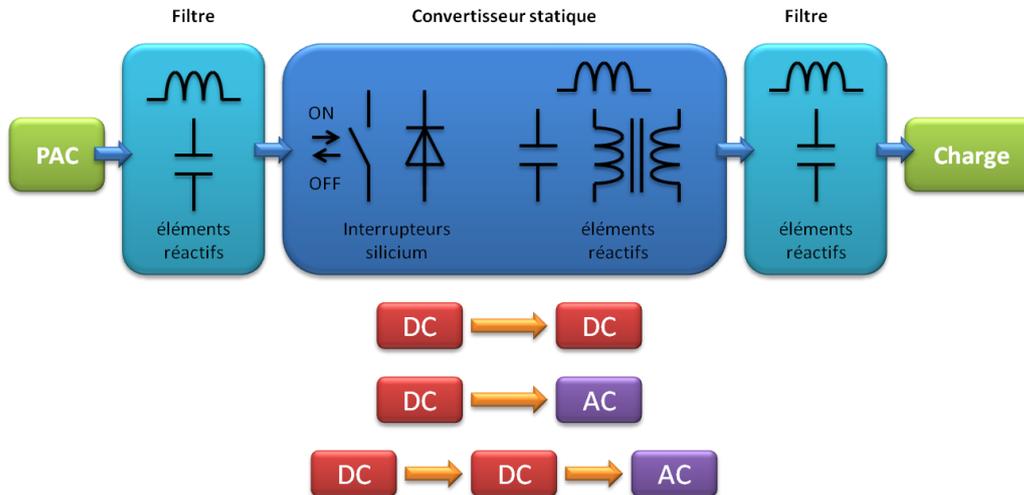


Figure III-1: Mise en forme de l'énergie électrique délivrée par la PAC

Sur la Figure III-2, nous retrouvons quelques grandes caractéristiques de convertisseurs statiques typiques. Les convertisseurs continu-continu (DC-DC), comme le buck et le boost, n'imposent que des ondulations de courant à hautes fréquences. Notons que le convertisseur boost, retenu pour les essais du projet CO-CONPAC, propose intrinsèquement un filtrage des ondulations de courant grâce à l'inductance entre la PAC et les interrupteurs statiques. Les ondulations de courant sont donc moins sévères que celles imposées par le convertisseur buck. Le convertisseur continu-alternatif (DC-AC), encore appelé « onduleur de tension », impose, quant à lui, en plus des ondulations hautes fréquences, des ondulations à basses fréquences.

Convertisseur statique	Convertisseur DC-DC abaisseur de tension	Convertisseur DC-DC éleveur de tension	Convertisseur DC-AC onduleur de tension monophasé
Formes d'onde (sans filtre d'entrée)			
f_{harm}	HF de qq kHz à qq 10kHz	HF de qq kHz à qq 10kHz	HF + BF de qq kHz à qq 10kHz 100 Hz
ΔI	élevée (100%)	moyenne (10 à 20 %)	très élevée (200%)

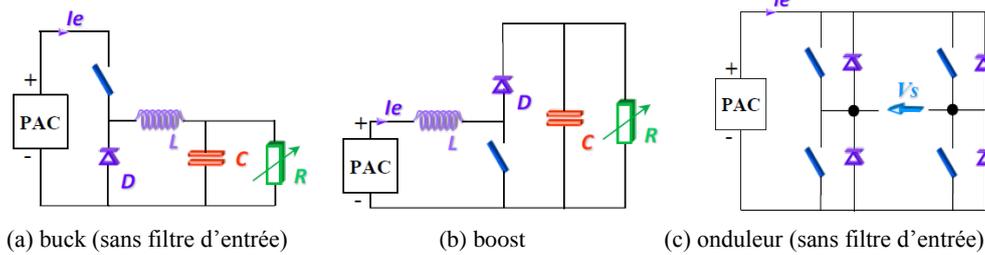
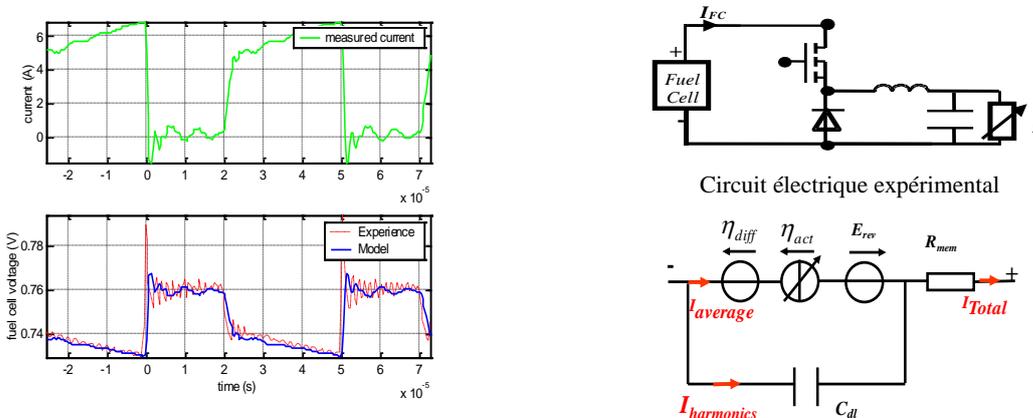


Figure III-2: Caractéristiques de convertisseurs statiques typiques [FON-2005]

Les premiers travaux menés au LAPLACE [FON-2005] ont mis en évidence le rôle fondamental des phénomènes de double couche électrochimique, assimilables à un condensateur au sens électrostatique du terme (C_{dl} ou C_{dc} ; dl : double layer ; dc : double couche), face aux ondulations de courant générées par les convertisseurs statiques. Sur la Figure III-3 sont exposés des résultats expérimentaux obtenus lors la connexion avec un convertisseur buck ainsi que le modèle utilisé pour expliciter les résultats obtenus : les harmoniques de courant HF (20kHz ici), de fortes amplitudes (pas de filtre en entrée du buck), sont tous filtrés par les phénomènes de double couche. La membrane en revanche n'est pas protégée par principe (égalité des flux d'électrons et des flux de protons) de ces harmoniques. Les mêmes conclusions avaient été tirées pour le cas du convertisseur boost. Dans ces premiers travaux [FON-2005], le cas de l'onduleur a également été étudié, mais par simulation : les phénomènes de double couche n'arrivent qu'à filtrer partiellement les harmoniques BF (100Hz), les phénomènes d'activation se retrouvant ainsi sollicités à ces fréquences. C'est pourquoi il a été recommandé de les filtrer par l'ajout d'un filtre BF entre l'onduleur et la pile à combustible.



Haut - Courant expérimental mesuré
Bas - Comparaison tension expérimentale/ modélisée

Modèle utilisé pour la pile à combustible

Figure III-3 : Interactions entre un convertisseur buck et une PAC [FON-2004]

Concernant les interactions PAC/ convertisseurs DC-DC, outre les travaux du LAPLACE [FON-2004][FON-2007][FON-2010] que nous venons d'illustrer, nous pouvons citer des travaux sur le convertisseur boost [KEN-2006][HIN2-2009] dans lesquels est démontré expérimentalement (connexion à de vrais convertisseurs boost) le caractère interne filtrant d'une PAC face à des ondulations de 20kHz à 200kHz.

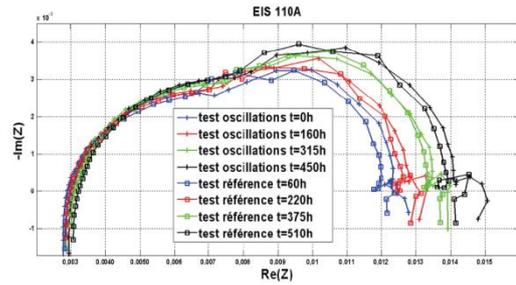
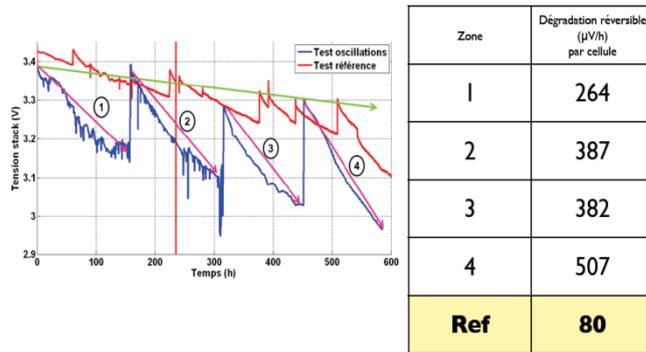
En ce qui concerne les interactions PAC/ onduleur (DC-AC), elles ont globalement été moins étudiées. Nous notons les travaux par simulation du LAPLACE [FON-2005][FON-2007] déjà évoqués et des travaux allemands [SCH1-2005]. Dans ce dernier, il était recommandé d'implanter un condensateur de filtrage en entrée de l'onduleur pour des raisons d'efficacité énergétique ; en revanche, les auteurs concluaient qu'aucun impact sur la durée de vie d'une PAC n'avait été mis en évidence pour des ondulations entre 50Hz et 20kHz.

Dans la littérature, différents modèles ont été proposés pour simuler temporellement les interactions PAC/ convertisseurs statiques dans [FON-2004], [SCH1-2005], [PAL-2006], [MAR-2007] et [HIN-2009]. Ils sont tous basés sur un modèle d'impédance plus ou moins sophistiqué.

Des auteurs ont également essayé d'apporter des recommandations sur la conception des convertisseurs après avoir mis en évidence que l'impédance interne de la pile peut influencer la dynamique de la réponse d'un convertisseur DC-DC comme dans [PAL-2006]. Dans [MAR-2007] est ainsi proposée une démarche de dimensionnement d'un filtre passif pour limiter l'impact de l'impédance de la PAC sur le fonctionnement du convertisseur. [PUR-2007] démontre qu'un convertisseur classiquement dimensionné avec ses filtres ne génère aucune interaction notable avec le cœur de PAC.

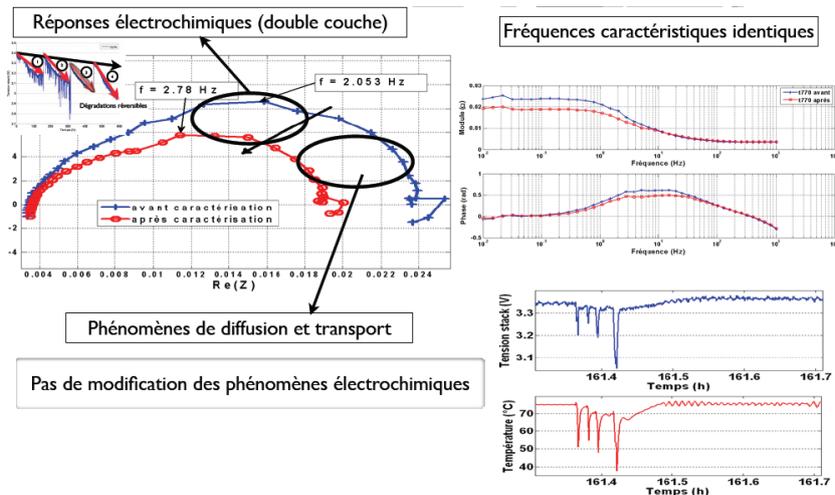
Concernant l'impact des harmoniques de courant HF sur le vieillissement des PAC, les études expérimentales ont, à notre connaissance, principalement été menées en France au FEMTO-ST/FCLAB. Une première étude [WAH-2008], détaillée plus loin dans ce chapitre, a mis en évidence une diminution de 5 à 10% avec une ondulation sinusoïdale à 1kHz et d'une amplitude crête à crête de 20% du courant moyen imposé. Le projet CO-CONPAC, que nous développerons longuement dans ce chapitre, avait pour ambition de confirmer ou infirmer ces résultats.

Parallèlement, des travaux similaires étaient également menés par FEMTO-ST/FCLAB et le CEA-LITEN au cours de la thèse de Mathias GERARD [GER-2010]. Ces travaux ont apporté des éléments nouveaux à la problématique des interactions PAC/ convertisseurs statiques en mettant en évidence des phénomènes non observés précédemment (peut-être existaient-ils déjà ?). Quelques grands résultats sont illustrés sur la Figure III-4. Le test de référence est une campagne sans aucune ondulation de courant. Ces travaux n'ont pas pu confirmer la diminution de la durée de vie d'une PAC subissant une ondulation de courant triangulaire, représentative d'un convertisseur boost, à 5kHz et d'une amplitude crête à crête de 20% du courant moyen imposé, car les essais d'endurance n'ont pu tous arriver, de façon non expliquée, à leur terme. En revanche, ces travaux ont en évidence une exacerbation de phénomènes de pertes dites « réversibles » lors du cyclage sur harmoniques. Ces pertes ont été ainsi qualifiées car elles disparaissaient dès que le cyclage était arrêté pour réaliser des tests intermédiaires de caractérisation. Les pistes s'orientent vers une dégradation progressive au fil du cyclage sur harmoniques des capacités de diffusion au sein des couches actives. Le banc de tests ne serait pas en cause a priori. Notre analyse de ces travaux nous conduit à nous demander si les harmoniques de courant HF pourraient favoriser des engorgements locaux aux interfaces électrodes/membrane, engorgements qui se propageraient ensuite au sein des couches actives. Si cela se confirmait, cela signifierait qu'il faut agir sur le contrôle-commande des gaz pour éliminer ces phénomènes.



- Pas de variations significatives entre les deux tests
- Fréquences caractéristiques identiques

Dégradation irréversible par cellule sur 450 heures: **44 µV/h**



Vers une explication de la nature des pertes « réversibles »

Figure III-4 : Résultats des essais d'endurance d'une PAC sur une ondulation triangulaire à 5kHz type convertisseur boost [GER-2010]

Nous avons jusqu'ici traité des interactions « directes » cœur de PAC/ convertisseurs statiques, mais signalons que nous trouvons aussi dans la littérature des études sur les interactions « indirectes » qui mettent en regard la gestion des gaz et les variations rapides de charge. A titre d'exemple, dans [SCH1-2005], les auteurs montrent l'influence de la stratégie de gestion des gaz sur les performances d'un stack lors d'un échelon de courant. Nous avons recensé plusieurs travaux de modélisation pour mieux comprendre ces interactions [KEN-2006], [RAM-2010].

III.1.2. Exploitation de ces interactions

Dans certains cas, ces interactions sont exploitées afin de faire du diagnostic. Dans [SCH2-2005], l'ondulation naturelle du courant imposée par l'électronique de puissance est utilisée afin d'estimer la résistance de la membrane (Figure III-5). Soulignons que dans cet article les auteurs considèrent que cette résistance est une bonne image de l'humidité interne de la PAC et qu'il est possible de s'en servir pour la gestion de l'humidification de la PAC.

$$R_{10\text{kHz}} = \frac{U_{\text{rms}}}{I_{\text{rms}}}|_{10\text{kHz}}$$

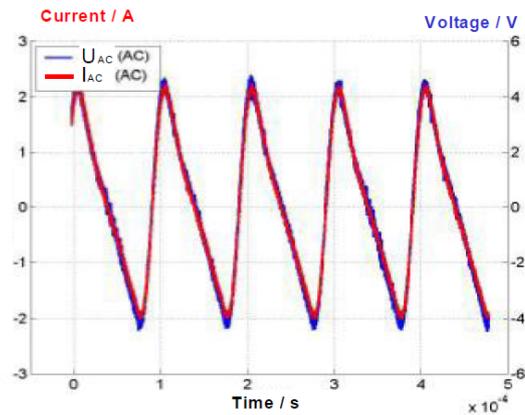


Figure III-5 : Exemple d'identification de la résistance de la membrane exploitant l'ondulation de courant du convertisseur [SCH2-2005]

Dans [HIN-2009], une PAC associée à son convertisseur DC-DC permet un diagnostic en ligne de l'état d'humidification de la membrane. Comme précédemment, l'idée est de profiter avantageusement de l'ondulation triangulaire imposée par le convertisseur boost pour estimer la résistance de la membrane. On retrouve le résultat de cette expérimentation en Figure III-6.

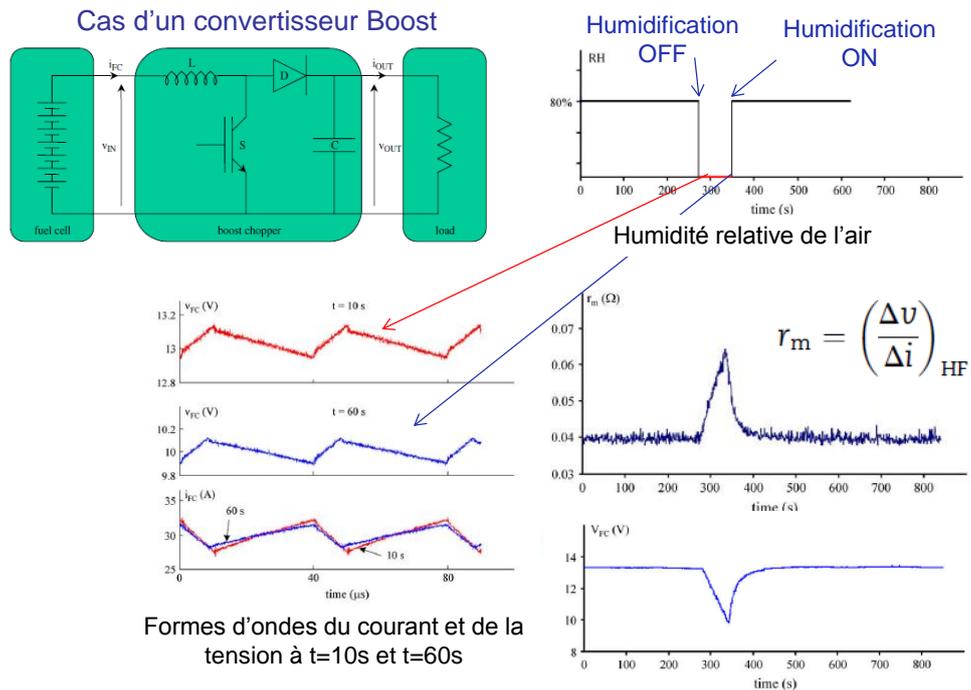


Figure III-6 : Mesure de l'humidification interne d'une pile à combustible en exploitant l'ondulation naturelle de courant imposée par un convertisseur statique [HIN-2009]

Dans [NAR-2008], le contrôle du convertisseur inclut des excitations de faibles amplitudes de courant permettant d'effectuer des spectroscopies d'impédance. Ainsi, cela permet d'effectuer le contrôle-commande du convertisseur (transfert de l'énergie électrique vers l'application ; fonction de base à remplir), et le suivi de l'état de santé de la PAC en exploitant les spectroscopies d'impédance pour cette dernière fonction (Figure III-7). La priorité reste

malgré tout toujours donnée à la maîtrise du transfert d'énergie.

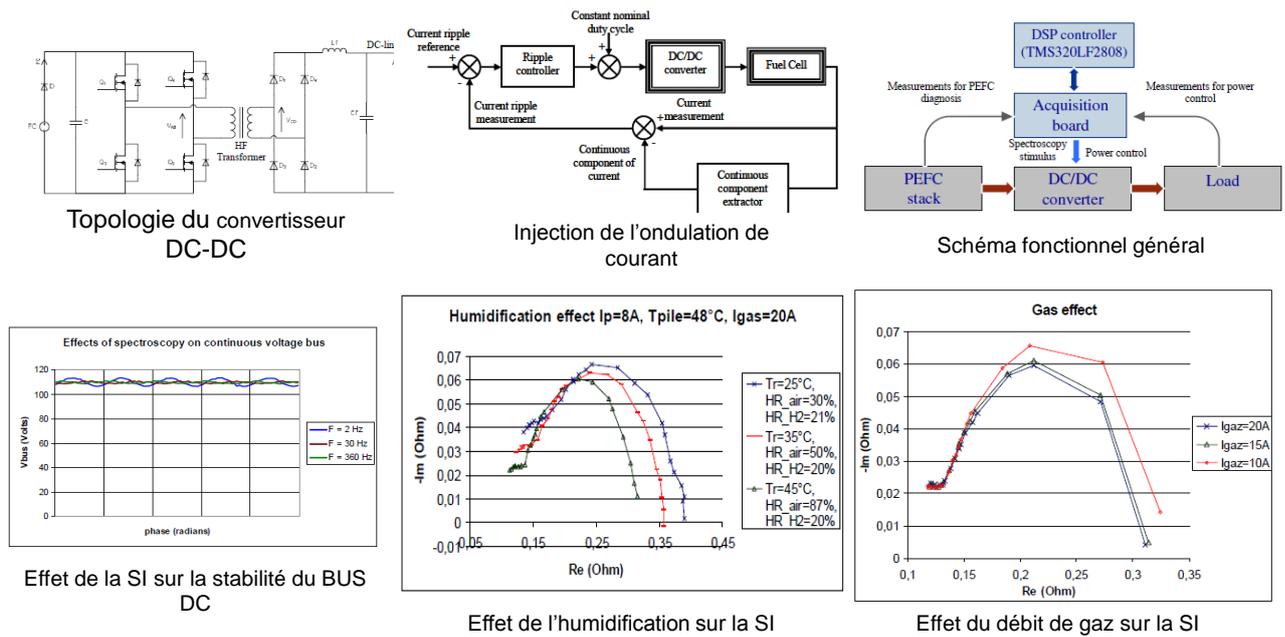


Figure III-7 : Diagnostic en ligne d'une pile PEM [NAR-2008] (SI= Spectroscopie d'Impédance)

Dans la même idée, on retrouve dans [BET-2009], l'utilisation du convertisseur statique pour faire une caractérisation en ligne de l'état de santé de la pile (State of Health en anglais et généralement noté SoH).

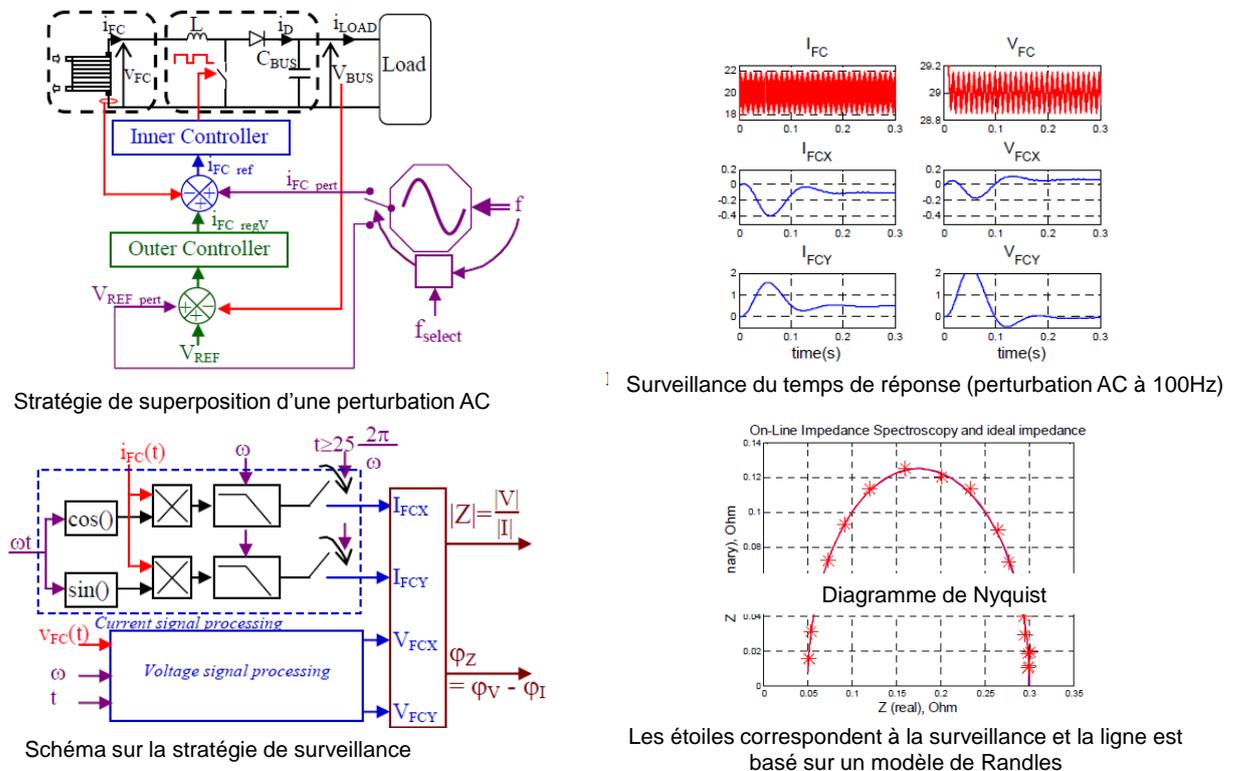


Figure III-8 : Suivi de l'état de santé d'une pile PEM [BET-2009]

III.2. ETAT DES LIEUX AU DEBUT DU PROJET CO-CONPAC

Le projet CO-CONPAC fait suite à un premier projet CNRS exploratoire (CONPAC) qui montrait un vieillissement accéléré de 5 à 10% sur une PAC PEM de 1kW qui avait subi une ondulation de courant sinusoïdale de $\pm 10\%$ à une fréquence de 1kHz pendant 1000 heures [WAH-2008]. On retrouve, sur la Figure III-9, l'évolution de la tension aux bornes de la pile au cours des deux modes de vieillissement (avec et sans harmoniques de courant).

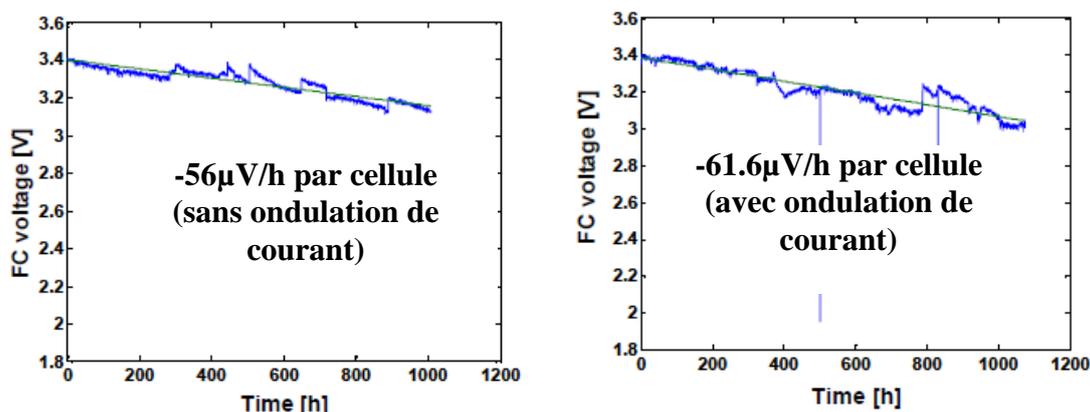


Figure III-9 : Impact de l'ondulation de courant sur une PAC PEM de 1 kW (résultats obtenus dans le projet CONPAC)

A courant moyen identique imposé (250A), nous remarquons une perte de performance de l'ordre de 10% supérieure pour un fonctionnement avec ondulation de courant. Malgré le côté indiscutable de la conclusion finale du projet CONPAC, il n'était pas possible de considérer ce résultat comme général. Il faudra d'ailleurs sans doute encore beaucoup de tests pour avoir un effet statistique.

Afin de continuer à avancer vers une réponse à cette problématique, cet essai a donc été renouvelé dans le cadre d'un nouveau projet exploratoire intitulé « CO-CONPAC ». Celui-ci avait pour objectifs principaux de valider l'impact des harmoniques de courant pour un type de convertisseur statique particulier et de réfléchir aux pistes pour augmenter l'effet double couche au sein de la PAC. Nous avons en charge, en collaboration avec FEMTO-ST/FCLAB, l'évaluation de l'impact sur une pile à combustible des harmoniques de courant générés par un convertisseur élévateur de tension (BOOST) (cf. Figure III-2).

Côté comportement attendu de la PAC, nous sommes repartis des conclusions de la thèse de Guillaume FONTES [FON-20005]. Sur la Figure III-10 est représentée la répartition attendue du courant au sein de la PAC suivant le modèle Moyenne fréquence – Haute fréquence d'une pile. Nous supposons un filtrage interne au sein de la PAC grâce aux phénomènes de doubles couches électrochimiques. Nous attendons ainsi des impacts sur les doubles couches et les membranes qui subissent tous les harmoniques de courant [FON-2007].

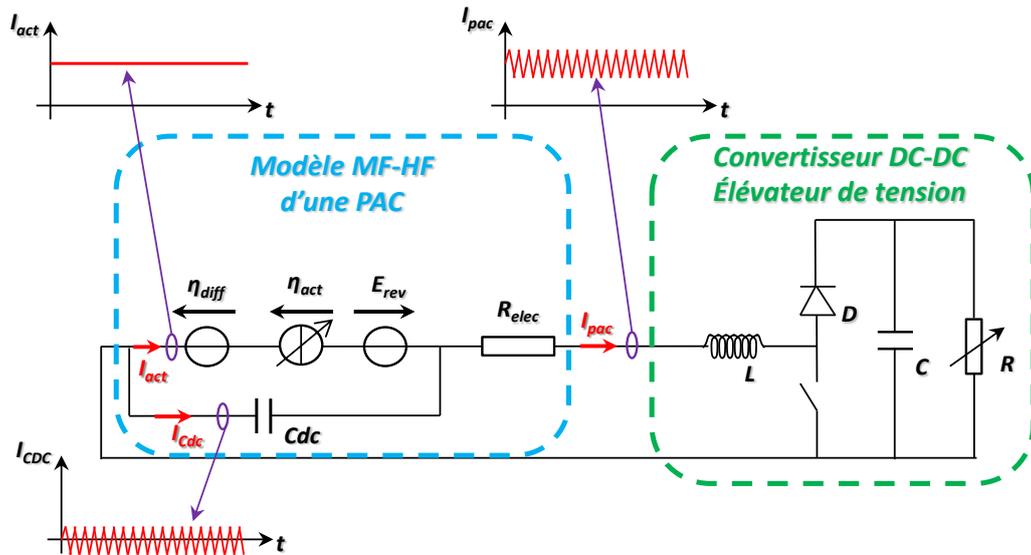


Figure III-10 : Répartition attendue du courant d'un point de vue Cœur de PAC

Dans la suite de ce chapitre, nous allons ainsi tenter d'évaluer l'impact de ces harmoniques de courant sur les différentes parties du composant au regard des attentes que nous venons de formuler.

III.3. EXPERIMENTATIONS REALISEES

Dans le cadre de cette expérimentation, il y a eu deux essais de longue durée (1000 heures) avec et sans ondulation de courant haute fréquence sur « deux » piles à combustible de même nature. Afin de minimiser la disparité entre les composants, nous avons utilisé pour les deux essais la même pile. Celle-ci a été reconditionnée entre les deux expérimentations, c'est-à-dire qu'il y a eu réfection du cœur de pile par remplacement de l'ensemble membrane/electrodes. Nous avons utilisé une pile UBzM composée de 5 cellules d'une surface active de 100cm² chacune dont nous retrouvons en Figure III-11 une vue éclatée des différents composants pour un module élémentaire [WAS-2010].

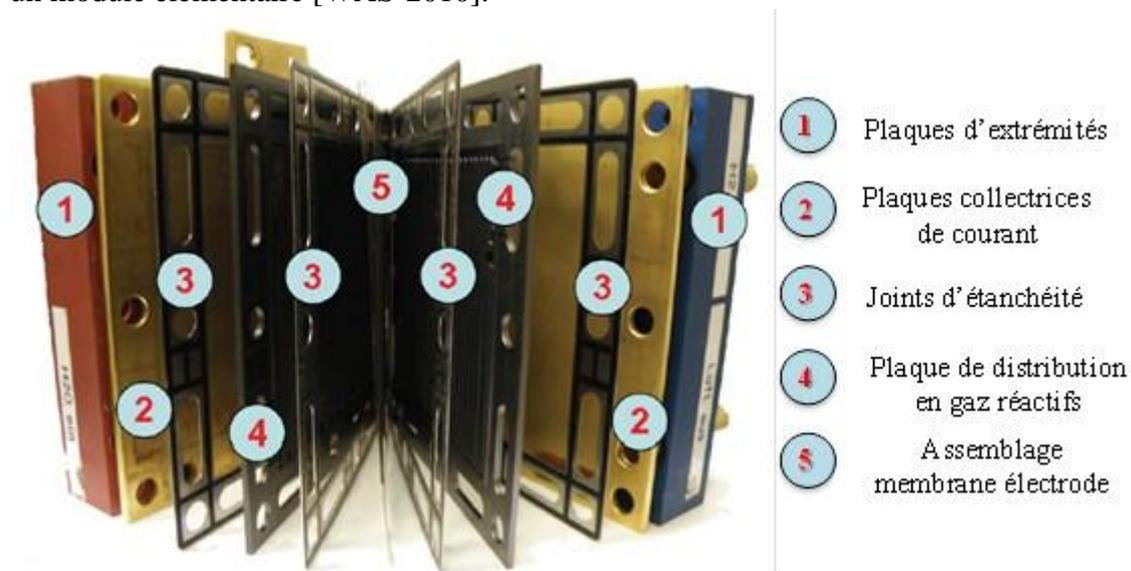


Figure III-11 : Vue éclatée d'une cellule élémentaire PEM (UBzM)

Cette pile, dans sa version stack de 5 cellules, a été assemblée, conditionnée et testée au sein du département ENISYS du laboratoire FEMTO-ST, dans le cadre de l'institut FCLAB (Belfort – France).

Les deux essais se déroulent sur une période de mille heures à une densité de courant de 0,7 A/cm² soit un courant de 70A auquel viendra se superposer une composante alternative de forme triangulaire correspondant à une amplitude crête à crête de +-10% du courant nominal, soit 14A crête à crête à une fréquence de 5 kHz. Le deuxième essai, après réfection du cœur de pile, verra appliqué un courant constant de 70A (0.7A/cm²) sans aucun harmonique de courant. Nous retrouvons sur la Figure III-12 le courant imposé pour chaque essai.

Soulignons que, pour tous ces essais d'endurance (comme pour tous les essais de caractérisation d'ailleurs), le courant de la PAC a été imposé par une charge active (encore appelée charge électronique). Le convertisseur boost a été ainsi émulé. Cette charge active est purement dissipative (toute l'électricité est transformée en chaleur) : ce n'est pas un convertisseur statique. L'intérêt de recourir à une charge active est la flexibilité et la simplicité de mise en œuvre. En général, ces charges actives sont très robustes et donc a priori compatibles avec des essais d'endurance.

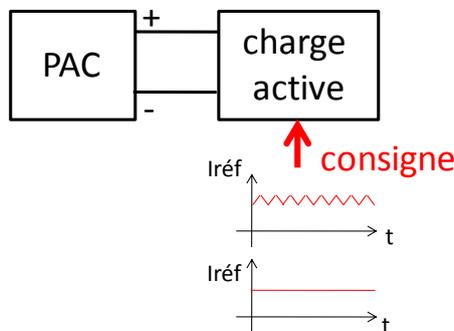
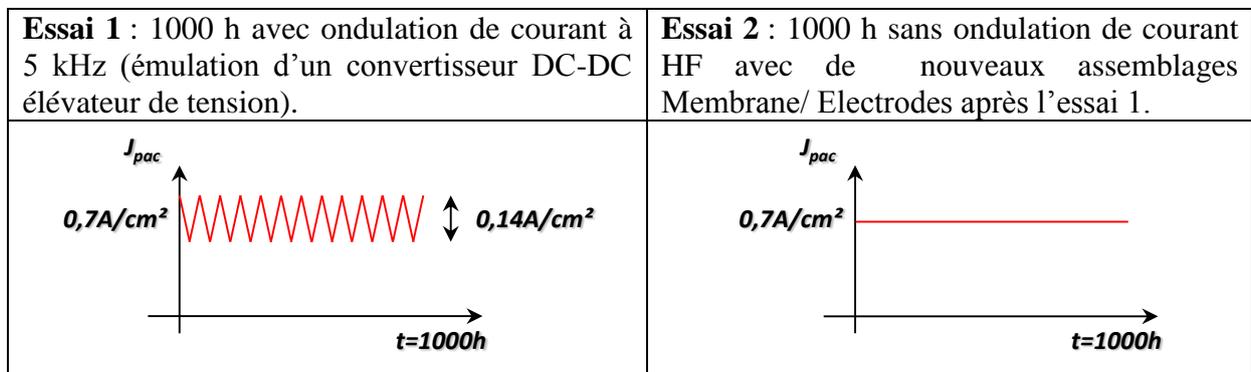


Schéma du montage électrique pour les essais d'endurance

Figure III-12 : Tests d'endurance effectués

Dans le cadre de la collaboration entre le FCLAB et le LAPLACE, voici les différentes étapes effectuées.

1. Assemblage de la pile 1 à Belfort.
2. Envoi de la pile 1 à Toulouse pour caractérisation avant cyclage avec harmoniques de courant.
3. Retour de la pile 1 à Belfort pour un cyclage de 1000 heures avec harmoniques de courant.
4. Envoi de la pile 1 à Toulouse pour caractérisation après cyclage avec harmoniques de courant.

5. Retour de la pile 1 à Belfort pour réfection du cœur de pile. On parlera maintenant de pile 2.
6. Envoi de la pile 2 à Toulouse pour caractérisation avant cyclage sans ondulation de courant.
7. Retour de la pile 2 à Belfort pour un cyclage de 1000 heures sans ondulation de courant.
8. Envoi de la pile 2 à Toulouse pour caractérisation après cyclage sans ondulation de courant.

Comme nous allons le constater plus loin, deux protocoles différents de caractérisation de performances ont été utilisés par chaque laboratoire (un des intérêts du projet). Ceci a permis notamment de croiser différentes méthodes d'analyse.

Les différents transferts des PAC décrits précédemment se sont globalement bien déroulés. Malgré tout, ces transferts ont complexifié nos travaux (transport, bancs différents) et cette méthodologie de travail a montré ses limites. Ainsi, sur le dernier retour de la pile 2 à Toulouse, nous avons eu malheureusement une période de stockage estival (1 mois) sans précaution particulière avant de pouvoir réaliser la dernière campagne de caractérisation. Il semble que ce stockage a eu un effet dégradant important sur le composant. Ainsi, les derniers tests de caractérisation menés au LAPLACE s'avèrent délicats à exploiter : il nous est en effet difficile de dissocier l'effet du vieillissement dû au cyclage sans ondulation de celui du stockage. C'est pourquoi, dans la suite, nous appliquerons aussi nos approches d'analyse aux données recueillies au sein du laboratoire FEMTO-ST/FCLAB.

III.3.1. Protocoles expérimentaux pour les caractérisations

Voici les deux protocoles de caractérisation appliqués au sein des deux laboratoires.

Concernant le FEMTO-ST/FCLAB, durant les 1000 heures de vieillissement, il a été effectué un suivi de l'évolution des performances électriques (tension au fil de la campagne de cyclage) complété par des caractérisations régulières (toutes les 160 heures environ).

Ces caractérisations régulières comprennent une courbe de polarisation décroissante de 1 A/cm² à 0 A/cm² suivie de trois spectroscopies d'impédances de 10 kHz à 0,05 Hz pour les densités de courant suivantes : 0,7 A/cm², 0,45 A/cm² et 0,2 A/cm². Plus exactement, la courbe de polarisation est obtenue en imposant une rampe de courant sur une durée de 17 min.

Concernant le LAPLACE, les protocoles ont été seulement appliqués avant et après chaque cyclage soit aux points T0 et T1000.

Pour chaque caractérisation, nous commençons par une courbe de polarisation croissante puis décroissante de 0 A/cm² à 1 A/cm² : il s'agit plus exactement d'un tracé par paliers de courant de 2 min pendant une heure (soit 15 points aller et 15 points retour). A la fin de chaque palier est réalisée une spectroscopie d'impédance « ciblée » à très hautes fréquences (entre 1 et 20 kHz) pour estimer la résistance électrique à la densité de courant correspondante. Nous nommerons la courbe obtenue « polarisation 1 ».

Puis, une séquence type de caractérisation (Figure III-13) a été effectuée à différentes densités de courants moyennes : 0,125 A/cm², 0,25 A/cm², 0,375 A/cm², 0,5 A/cm². Chaque séquence comporte des balayages en courants sinusoïdaux basses fréquences de fortes amplitudes, précédés et suivis par des spectroscopies d'impédance de 20 kHz à 1 Hz.

Enfin nous terminons par un nouveau tracé de courbe de polarisation croissante et décroissante de la même manière que précédemment. Nous nommerons la courbe obtenue

« polarisation 2 ».

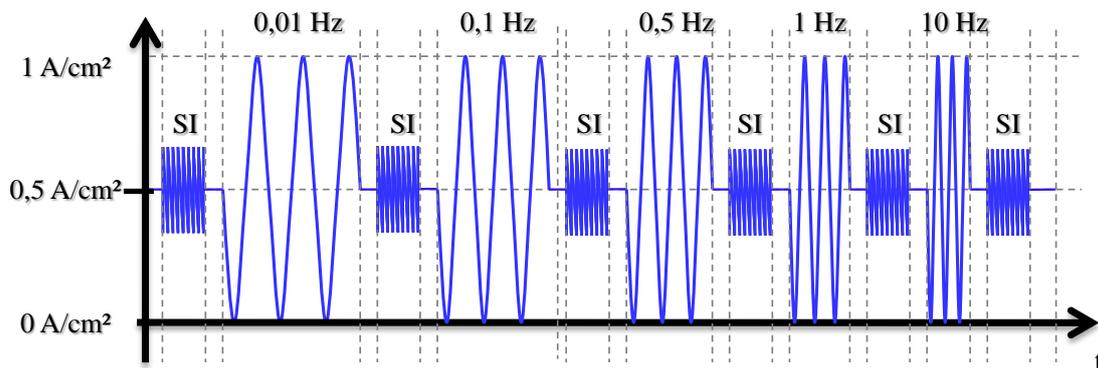


Figure III-13 : Séquence type de caractérisation du LAPLACE à 0,5 A/cm² (50A)
(SI=Spectroscopie d'Impédance)

Sur la Figure III-14, est présenté le déroulement d'une caractérisation globale menée au LAPLACE ; il correspond à un enchaînement de séquences précédemment décrites.

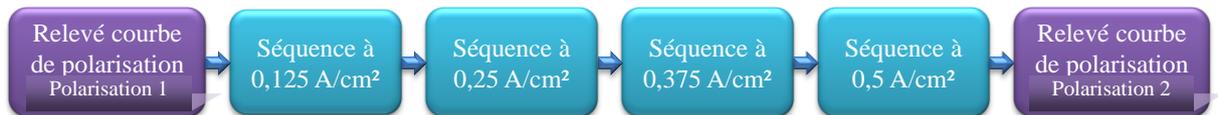


Figure III-14 : Déroulement d'une caractérisation du LAPLACE

III.3.2. Moyens d'essais

Nous allons détailler rapidement dans ce paragraphe les caractéristiques de la pile utilisée, mais aussi les moyens expérimentaux utilisés au FEMTO-ST/FCLAB de Belfort et au LAPLACE de Toulouse. Toutes les données de la partie Belfort pour ce paragraphe seront issues du rapport du projet CO-CONPAC [RAPCNRS-2011] rédigé majoritairement par Jérôme MULOT (Ingénieur de recherche ayant effectué les campagnes de vieillissement à Belfort).

III.3.2.1. Caractéristiques des piles testées

La pile à combustible utilisée est une pile BZ100 achetée à la société UBzM que nous retrouvons en Figure III-15.

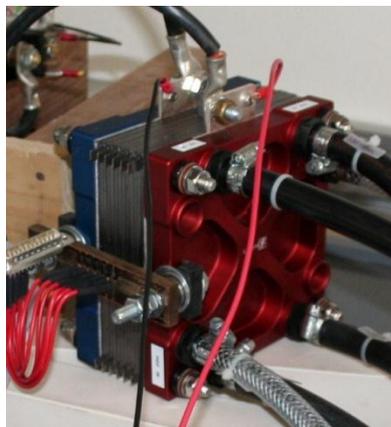


Figure III-15 : Pile UBzM BZ100 composée de 5 cellules

Voici sa composition :

- Assemblages membrane électrode (AME) de type Gore Primea 5761.
- Couches de diffusion (GDL) de type « SGL 10 BB »
- Plaques bipolaires en graphite
- Collecteurs de courant métalliques
- Plaques terminales en aluminium.

Elle est constituée de 5 cellules élémentaires d'une surface active de 100 cm² chacune. La densité de courant nominale de fonctionnement est de 0,7 A/cm², c'est-à-dire 70 A. Comme vu précédemment ce sera le point de courant moyen utilisé pour les campagnes de vieillissement. La densité de courant maximum donnée est de 1 A/cm² soit un courant maximum de 100 A. Nous retrouverons dans le Tableau III- 1 et le Tableau III-2 les principales caractéristiques de fonctionnement des piles UBzM sur les bancs des deux laboratoires. Cette pile sera alimentée en hydrogène à l'anode et air à la cathode. A son point de fonctionnement nominal, la puissance délivrée par cette pile est d'environ 230 Watts électriques.

Soulignons que les moyens d'essais du LAPLACE, à l'époque, n'ont pas permis de reproduire complètement les conditions d'humidification déployées sur le banc de FEMTO-ST/FCLAB, conduisant à des performances légèrement inférieures au LAPLACE aux fortes densités de courant. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

Paramètres de fonctionnement FCLAB	Valeurs
Stœchiométrie anodique	2
Stœchiométrie cathodique	4
Température	55°C
Débit circuit caloporteur	2 L/mn
Régulation de température circuit caloporteur	Aval
Pression anodique	1.3 bara
Pression cathodique	1.3 bara
Delta P maximum admissible	0.5 bar
Régulation de pression	Amont
Humidité relative anodique	Gaz sec
Humidité relative cathodique	50 %

Tableau III- 1 : Paramètres de fonctionnement pour les essais effectués à Belfort

Paramètres de fonctionnement LAPLACE	Valeurs
Stœchiométrie anodique	2
Stœchiométrie cathodique	2
Température	55°C
Débit circuit caloporteur	4 L/mn
Régulation de température circuit caloporteur	Aval
Pression anodique	1.2 bara
Pression cathodique	1.2 bara
Delta P maximum admissible	0.5 bar
Régulation de pression	Amont
Humidité relative anodique	Gaz sec
Humidité relative cathodique	Passage par bulleur (eau à 55°C) : HR non mesurée

Tableau III-2 : Paramètres de fonctionnement pour les essais effectués à Toulouse

III.3.2.2. Les bancs d'essais

Du fait de la collaboration entre deux laboratoires, la pile sera connectée sur deux bancs d'essais différents. Nous détaillerons ici assez rapidement les moyens d'essais utilisés. En effet, nous retrouverons dans le chapitre V les moyens d'essais développés durant cette thèse au sein du laboratoire Laplace concernant le vecteur d'énergie Hydrogène.

III.3.2.2.1. Banc d'essais du FCLAB

Le banc utilisé dans le cadre du projet CO-CONPAC est un banc développé pour le test de piles à combustible fonctionnant en hydrogène/Air allant jusqu'à 1 kW [HAR-2002][HIS-2005]. On retrouve une vue d'ensemble du banc sur la Figure III-16.

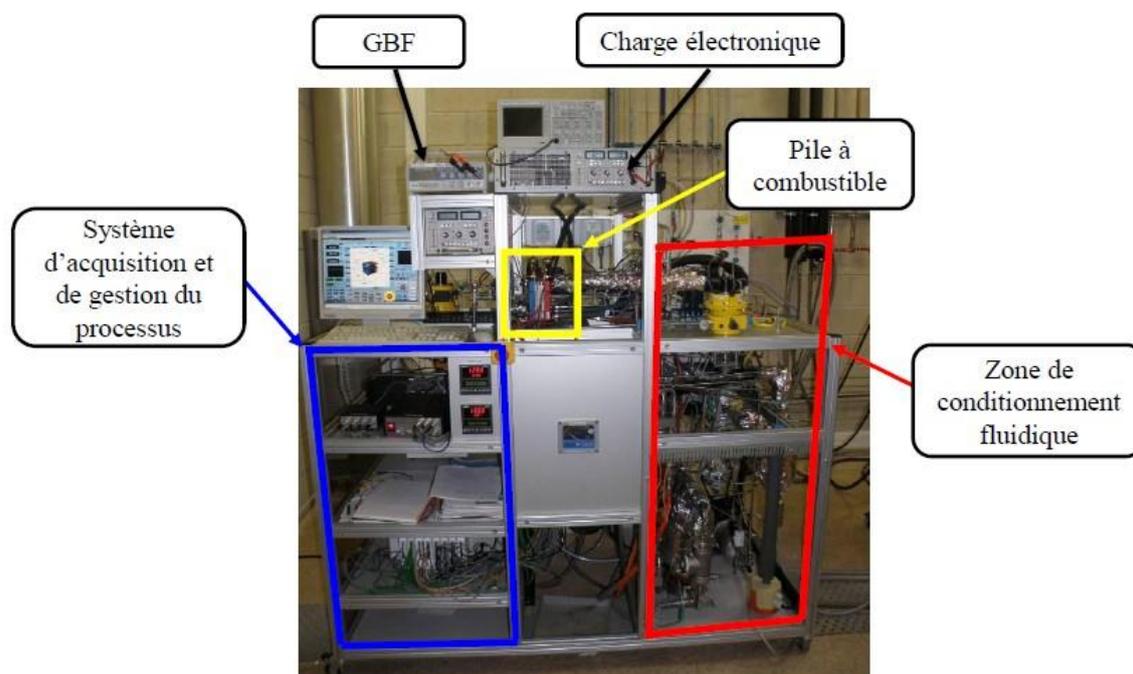


Figure III-16 : Banc d'essais PEMFC utilisé pour le projet CO-CONPAC au FCLAB

Le fonctionnement de ce banc d'essais et les paramètres de la pile sont supervisés par un système PXi National Instrument développé sous environnement Labview. Ce système permet un fonctionnement en continu 24h/24h. Le banc d'essais intègre l'ensemble des auxiliaires nécessaires au fonctionnement d'un système pile à combustible. Il est ainsi possible de contrôler les débits, les pressions et températures des gaz anodiques et cathodiques, le courant, la tension de pile ainsi que les tensions individuelles des cellules. On retrouve le montage de la pile sur le banc en Figure III-17.

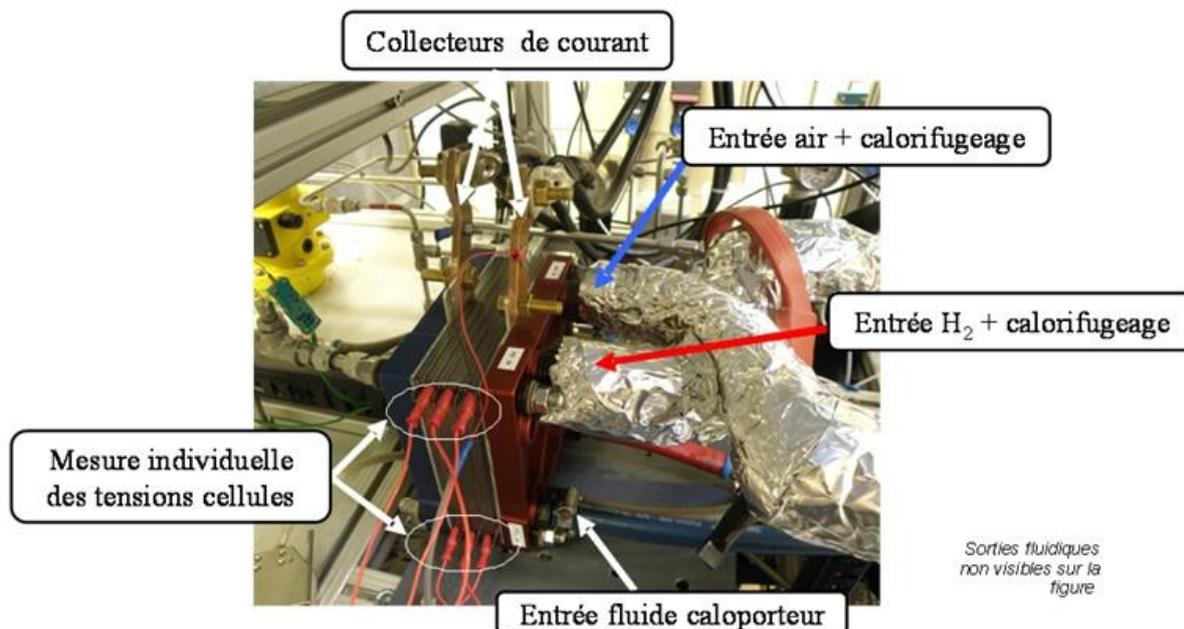


Figure III-17 : Pile PEMFC 5 cellules UBzM montée sur le banc d'essai du FEMTO-ST/FCLAB

L'humidification des gaz est réalisée grâce à deux bouilleurs indépendants et placés en amont de la pile. Dans le cas de ces essais, l'air et l'hydrogène traversent leurs bouilleurs respectifs avant d'atteindre la pile. Toutefois, seul le bouilleur air est chauffé afin d'obtenir le taux d'humidité relative désiré. Le bouilleur hydrogène reste, quant à lui, à température ambiante compte tenu du fonctionnement de la pile UBzM en gaz anodique sec. La température de la pile est réglée par un circuit d'eau.

Le courant délivré par la pile est contrôlé par une charge active de type TDI Dynaload. Dans le cas des essais avec ondulation de courant haute fréquence, cette charge est pilotée par un générateur basse fréquence (GBF). En fonctionnement normal, sans ondulation de courant, la charge est alors pilotée depuis l'interface de supervision Labview avec une consigne de courant constante.

Les mesures d'impédance sont effectuées par un système annexe, à savoir un spectromètre d'impédance électrochimique PP240 de chez ZAHNER-elektrik GmbH.

III.3.2.2.2. Banc d'essais du LAPLACE

Le banc utilisé dans ce projet est le banc dit « forte puissance » du LAPLACE car à l'origine, c'est un banc qui est prévu pour tester des piles jusqu'à 7kWe en fonctionnement Hydrogène/Oxygène, mais il peut toutefois accueillir des piles jusqu'à 1.5 kWe en configuration Hydrogène/Air (ce rapport de puissance est notamment lié au ratio d'oxygène dans l'air). On retrouve sur la Figure III-18 une vue des différents éléments composant le banc à l'époque du projet.



Banc de tests



Système de régulation en température



Humidificateurs (bulleurs)

Figure III-18 : Banc d'essais utilisé dans le projet Co-Conpac à Toulouse

Le fonctionnement du banc est supervisé par un chassis PXI de chez National Instrument sous un environnement Labview. Le courant délivré par la pile est contrôlé par une charge Elektro-Automatik. Celle-ci est pilotée par un système de contrôle/mesures séparé qui va effectuer les mesures d'impédances, de tensions et de courants du composant. Ce système est le « Diagnostack ». Il a été développé par la société Hélium Hydrogen Power en collaboration avec le LAPLACE. Cet équipement nous permet de programmer nos séquences d'essais et ainsi réutiliser les mêmes procédures de caractérisations pour le stack avant et après cyclage. On retrouve cet équipement sur la Figure III-19. Comme mentionné précédemment, les moyens d'essais du LAPLACE développés au cours de cette thèse seront détaillés au chapitre V.

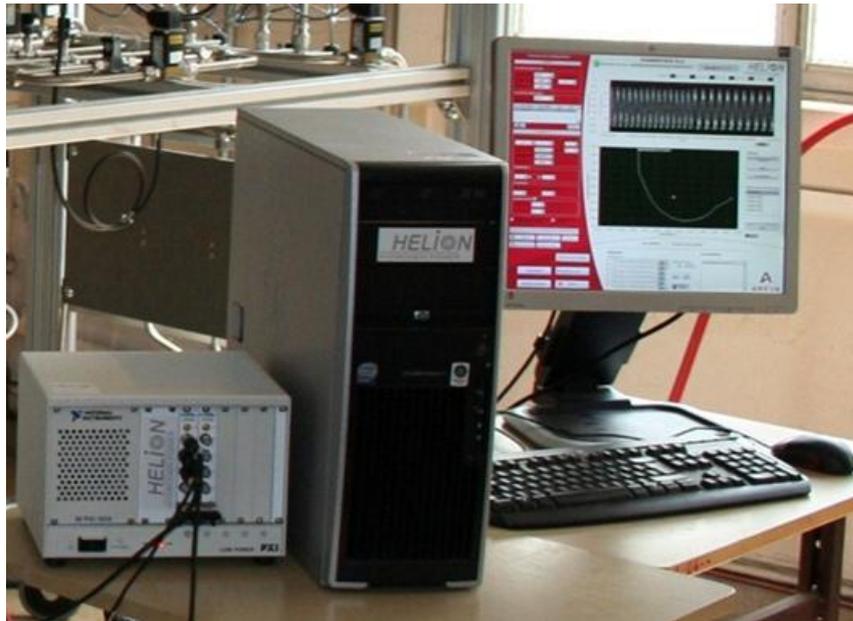


Figure III-19 : Station de caractérisation « Diagnostack »

III.3.2.3. De la cohérence des caractérisations effectuées au LAPLACE et au FEMTO-ST/FCLAB

Les caractérisations sont faites sur deux bancs de tests différents avec des conditions opératoires différentes. Nous avons voulu vérifier la cohérence des mesures, mais aussi voir si ces conditions opératoires différentes pouvaient avoir une influence sur l'analyse finale. Nous allons comparer les courbes de polarisation du LAPLACE à celles du FEMTO-ST/FCLAB avant et après campagne de vieillissement. Pour le LAPLACE, nous avons les courbes de polarisation tracées pour les courants croissants puis décroissants avant et après chaque séquence de caractérisation (« polarisation1 » correspond à la courbe en début de séquence de caractérisation et « polarisation2 » correspond à celle de fin – cf. Figure III-14). Pour le FEMTO-ST/FCLAB, nous avons une courbe de polarisation décroissante avant et après vieillissement (correspondant aux temps T0 et T1000). Nous allons comparer les différents relevés pour les quatre points de caractérisation communs aux deux laboratoires.

Sur la Figure III-20, nous remarquons que les courbes de polarisation aller et retour du LAPLACE ne sont pas parfaitement superposées, ce qui signifie que nous n'étions pas encore dans un régime quasi-statique. Les performances ont augmenté entre la courbe de début de caractérisation et celle de fin, ce qui veut dire que nous n'avions pas réussi à mettre dès le début la pile dans des conditions de fonctionnement optimum. Notons aussi un écart avec la courbe de FEMTO-ST/FCLAB qui a des performances plus élevées (de 8 à 15% au point nominal suivant la courbe considérée). Cet écart peut s'expliquer d'une part par une différence d'humidification de l'air, mais aussi par une différence de stœchiométries côté cathodique qui pourraient correspondre à un effet d'engorgement à la cathode et ainsi avoir une grande influence sur la diffusion lente des espèces comme nous l'avons évoqué au chapitre II. Notons aussi que les relevés au LAPLACE durent 30 mn (pour un aller ; idem pour le retour) contre 17 mn au FEMTO-ST/FCLAB : certaines dynamiques peuvent être masquées par ces différences de temps de relevés.

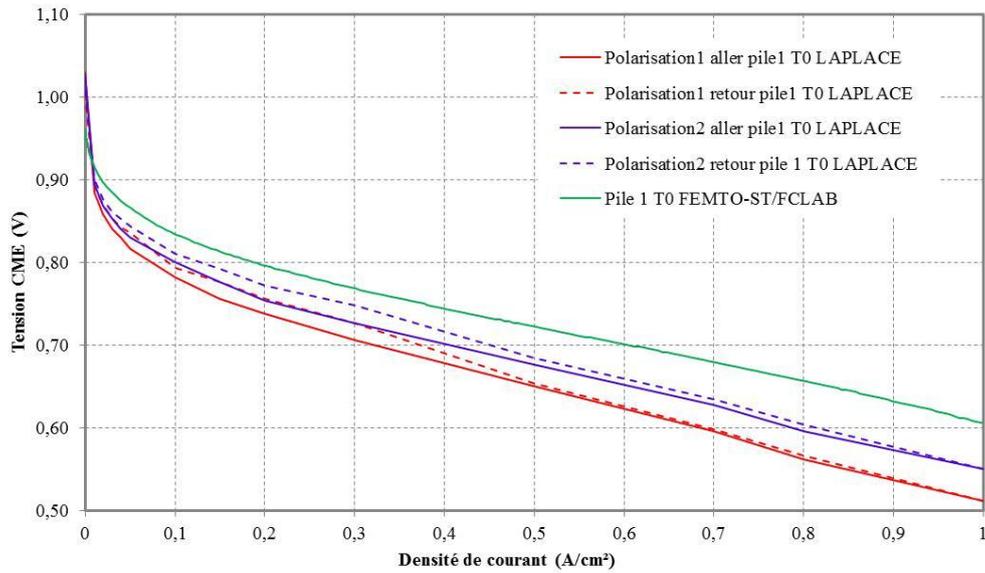


Figure III-20 : Comparaison des courbes de polarisation pour la pile 1 à T0 (cellule moyenne équivalente CME)

Sur la Figure III-21, nous pouvons faire les mêmes constatations que précédemment avec les phénomènes de diffusion fortement marqués sur les courbes du LAPLACE. Nos conditions opératoires plus limitées en termes de stœchiométrie pour l'air et d'humidification auraient tendance à amplifier les conséquences des dégradations (des propriétés de diffusion) dues au cyclage sur harmoniques de courant.

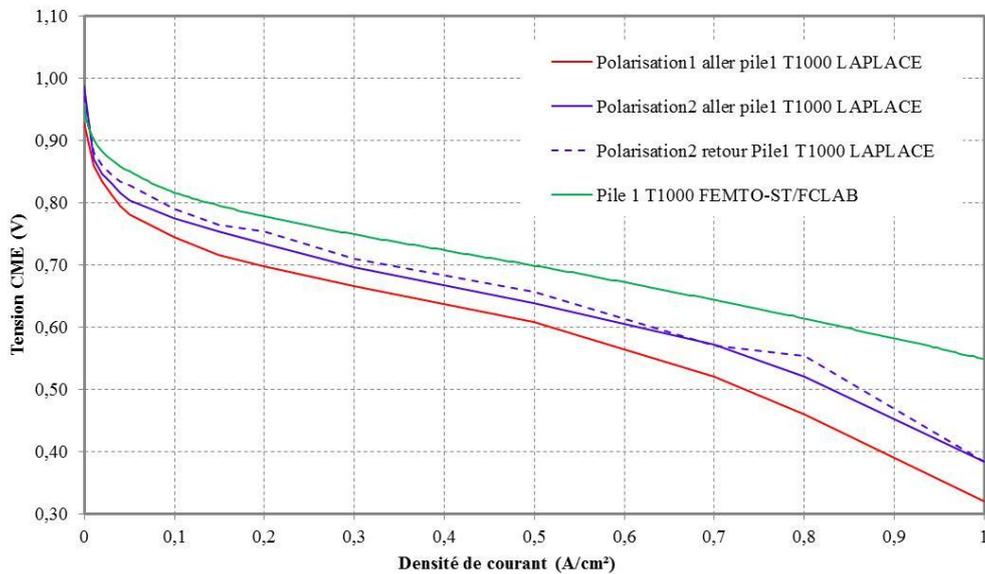


Figure III-21 : Comparaison des courbes de polarisation pour la pile 1 à T1000 (cellule moyenne équivalente CME)

Sur les figures (Figure III-22 et Figure III-23), nous remarquons que sur la pile 2 nous avons réussi à avoir les mêmes performances en début et en fin de caractérisation. Peut-être avons-nous plus d'expérience sur notre banc et avons mieux préparé la pile afin de l'amener à un point stabilisé de fonctionnement. Toutefois, nous retrouvons un écart de performance entre

les deux laboratoires qui confirme les points évoqués précédemment (différence de stoechiométrie et d'humidification).

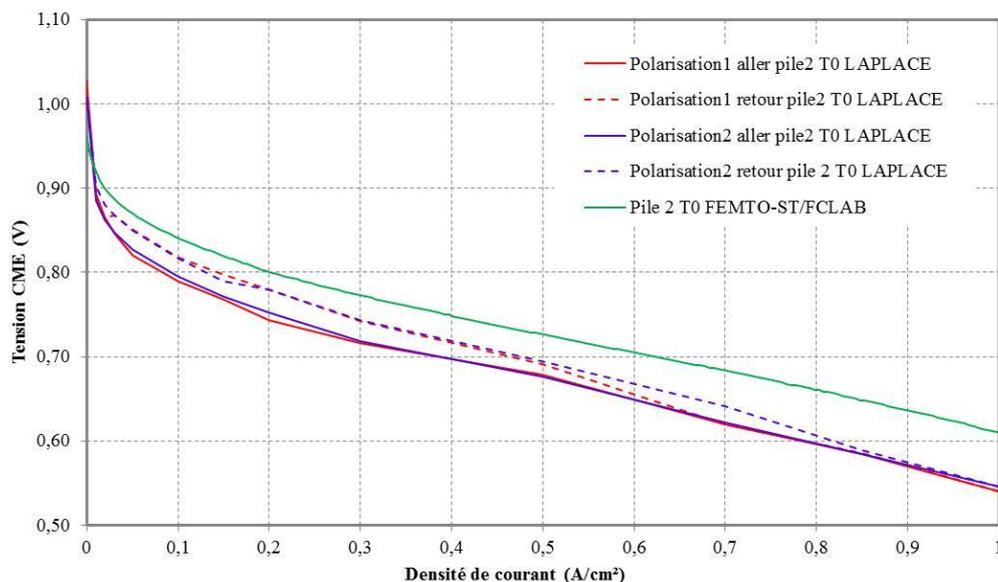


Figure III-22 : Comparaison des courbes de polarisation pour la pile 2 à T0 (cellule moyenne équivalente CME)

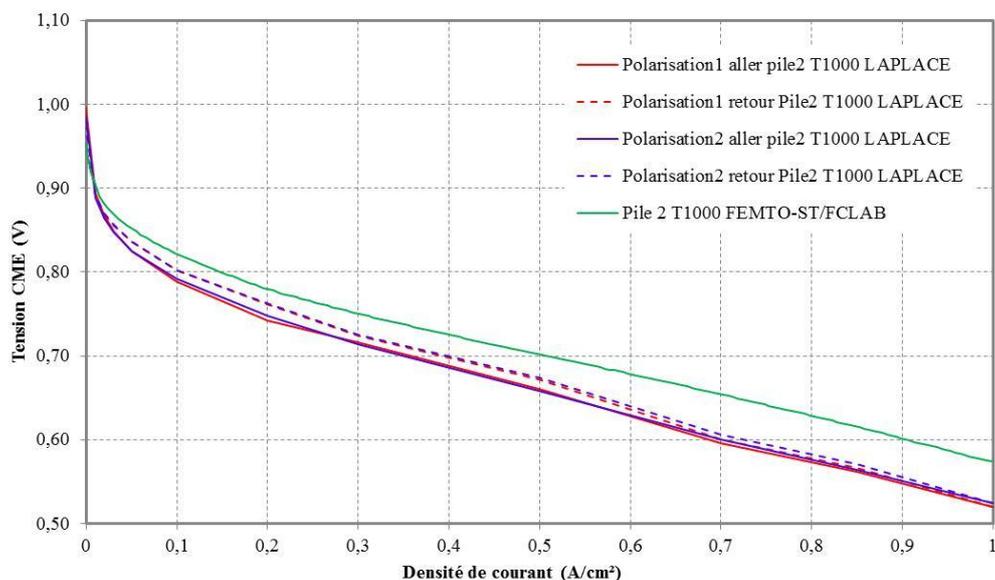


Figure III-23 : Comparaison des courbes de polarisation pour la pile 2 à T1000 (cellule moyenne équivalente CME)

Afin d'apporter des éléments de réponse sur les différences d'humidification, nous avons comparé les valeurs de résistances électriques issues de spectroscopies d'impédance réalisées au sein des deux laboratoires sur des densités de courant proches. En effet, nous avons vu au chapitre II que l'humidification impactait fortement cette résistance.

		Pile 1			Pile 2		
	J (A/cm ²)	T0	T1000	Evolution (%)	T0	T1000	Evolution (%)
Relec (Ω)	0,25	0,00092	0,00098	+6,5%	0,00102	0,00096	-5.8%
LAPLACE	0,5	0,0009	0,00094	+4,4%	0,00094	0,00096	+2%
Relec (Ω)	0,2	0,00095	0,0010	+5,2%	0,0010	0,00102	+2%
FEMTO-ST/FCLAB	0,45	0,000924	0,000976	+5,6%	0,000992	0,001	+0.8%

Tableau III-3: Comparaison des valeurs de résistances électriques (cellule moyenne équivalente) issues des caractérisations du LAPLACE et de celles du FEMTO-ST/FCLAB

Sur le Tableau III-3, nous ne voyons pas de gros écarts entre les mesures de la résistance électrique. En considérant que les différences ne s'expliquent pas par les erreurs de mesures (ce dont nous ne sommes pas sûrs !), les valeurs seraient même plus faibles au LAPLACE, ce qui aurait tendance à exclure un problème d'humidification. Dans le chapitre II, nous avons mis en avant qu'un effet d'engorgement cathodique avait tendance à faire diminuer la résistance électrique et augmenter la résistance aux basses fréquences (plutôt liée aux phénomènes de diffusion). Il se pourrait que ce soit notre cas ici comme évoqué sur la comparaison des courbes de polarisation. Toutefois nous ne savons pas, à ce stade du développement, si cela est dû à une humidification trop importante ou un appauvrissement en gaz, voire les deux. Nous essaierons d'apporter des éléments de réponse au cours de ce chapitre.

Pour conclure sur cette comparaison, nous avons mis en évidence une différence assez nette entre les relevés effectués dans les deux laboratoires s'expliquant par certaines conditions opératoires différentes. La question est alors la suivante : est-ce que ces différences de conditions opératoires viendront influencer les conclusions des études menées à partir des données de chaque laboratoire ?

III.4. ANALYSES

Nous avons un grand nombre de données à exploiter, notamment des données avant/après (0 et 1000 h) pour chaque pile côté LAPLACE et des données tout au long des phases de vieillissement côté Belfort. Les essais n'ayant pas été réalisés rigoureusement dans les mêmes conditions comme nous venons de le voir, les études seront menées séparément. Même si leur cohérence sera discutée au final, nous ne nous interdisons pas des comparaisons au fil du développement. Dans un premier temps, nous étudierons les données de caractérisations effectuées au LAPLACE, puis dans un deuxième temps les données obtenues au FEMTO-ST/FCLAB.

III.4.1. Analyse des caractérisations effectuées au LAPLACE

Les analyses effectuées au LAPLACE sont issues des caractérisations effectuées avant et après vieillissement de 1000 h. Ces analyses ne font donc qu'une comparaison entre le départ et la fin de l'essai et ne retracent donc pas l'évolution au fil du temps des performances électriques. Nous commencerons par une analyse des mesures d'impédances desquelles nous extrairons la valeur de la résistance électrique. Celle-ci sera ensuite injectée dans le modèle de la courbe de polarisation. Nous rappelons que, afin de bien dissocier les différents impacts

(vieillesse standard et celui dû aux ondulations de courant), le premier essai a été effectué avec la « pile 1 » avec ondulations de courant. Cette même pile avec de nouveaux assemblages membrane/électrodes a été ensuite utilisée pour l'essai sans ondulation de courant. Elle sera nommée « pile 2 ».

III.4.1.1. Extraction de la résistance électrique

La résistance électrique est estimée plusieurs fois durant nos séquences de caractérisation à partir de spectroscopies d'impédance. Cette valeur correspondra ici à la valeur de la partie réelle pour une partie imaginaire nulle, c'est pourquoi nous parlons d' « estimation ».

Celle-ci est tout d'abord relevée lors du tracé de la courbe de polarisation. En effet la spectroscopie d'impédance « ciblée » réalisée à la fin de chaque palier permet d'obtenir une mesure de la résistance électrique pour différents points de courant.

Celle-ci peut aussi être obtenue grâce aux séquences types de caractérisation (Figure III-13) à différentes densités moyennes de courant.

Afin de mieux comprendre, nous allons prendre un exemple d'extraction de la résistance électrique pour une séquence type à une densité moyenne de courant de $0,375 \text{ A/cm}^2$, balayant une plage de 0 à $0,75 \text{ A/cm}^2$ sur les excitations fort signal. Comme exposé sur la Figure III-24, nous avons obtenu six spectres d'impédance au cours de cette caractérisation.

Celui qui va particulièrement nous intéresser est celui effectué après le balayage à la fréquence de 10 mHz car une des analyses dite « quasi-statique » sera issue du relevé effectué à cette fréquence. C'est cette identification de paramètre de la résistance électrique que nous injecterons dans le modèle dit « quasi-statique » pour cette fréquence.

Nous regarderons l'évolution des spectres au fil de la caractérisation afin de connaître la stabilité de notre point de fonctionnement. Nous retrouvons ces spectres sur la Figure III-24.

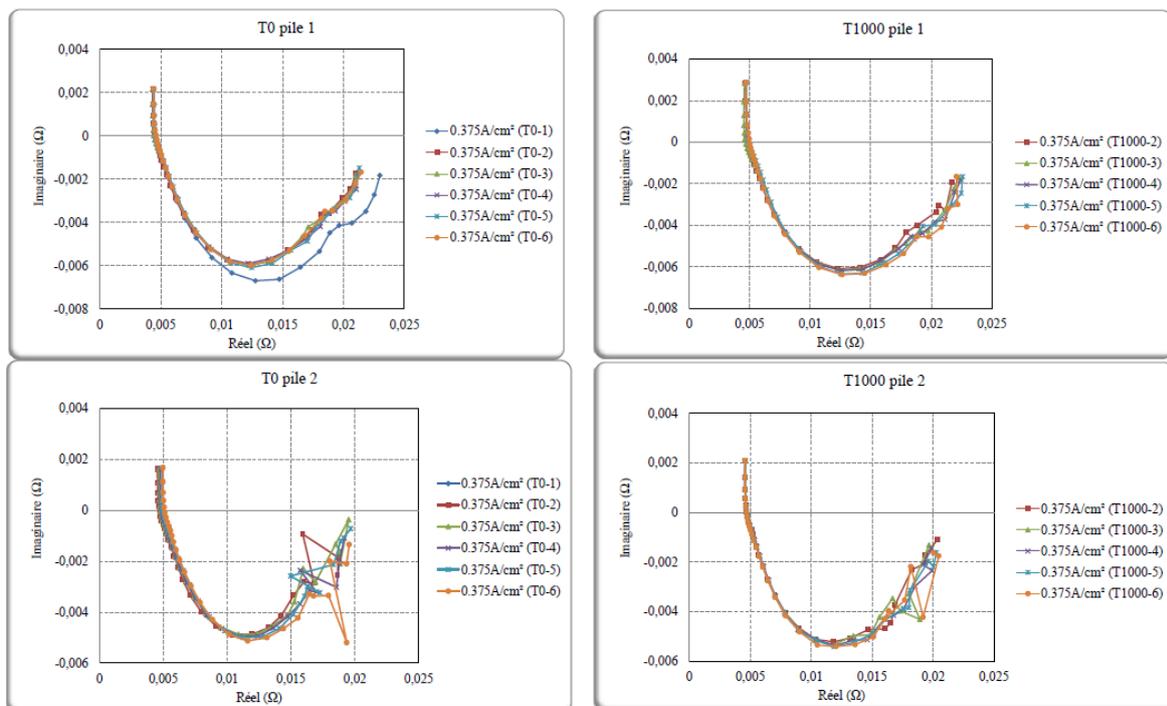


Figure III-24 : Evolutions des spectres d'impédance du stack sur la caractérisation à $0,375 \text{ A/cm}^2$

Précisons que nous n'avons pas pu récupérer les données de la première spectroscopie d'impédance pour chaque séquence effectuée à T0 et T1000 pour les piles 1 et 2, hormis lors de l'application de la toute première séquence de caractérisation sur la pile 1 à T0.

Si nous analysons justement ce seul premier spectre obtenu, nous pouvons constater qu'il est différent des autres ; ce qui signifie qu'en début de cette séquence, nous n'étions pas encore sur un point stabilisé de fonctionnement.

Nous remarquons par ailleurs que les autres spectres (2 à 6) se trouvent très proches avec certes une instabilité aux basses fréquences pour la pile 2.

Sur la Figure III-25 sont données les différentes valeurs des résistances électriques pour la cellule moyenne équivalente issues des spectres n°2 (T0-2 de la Figure III-24).

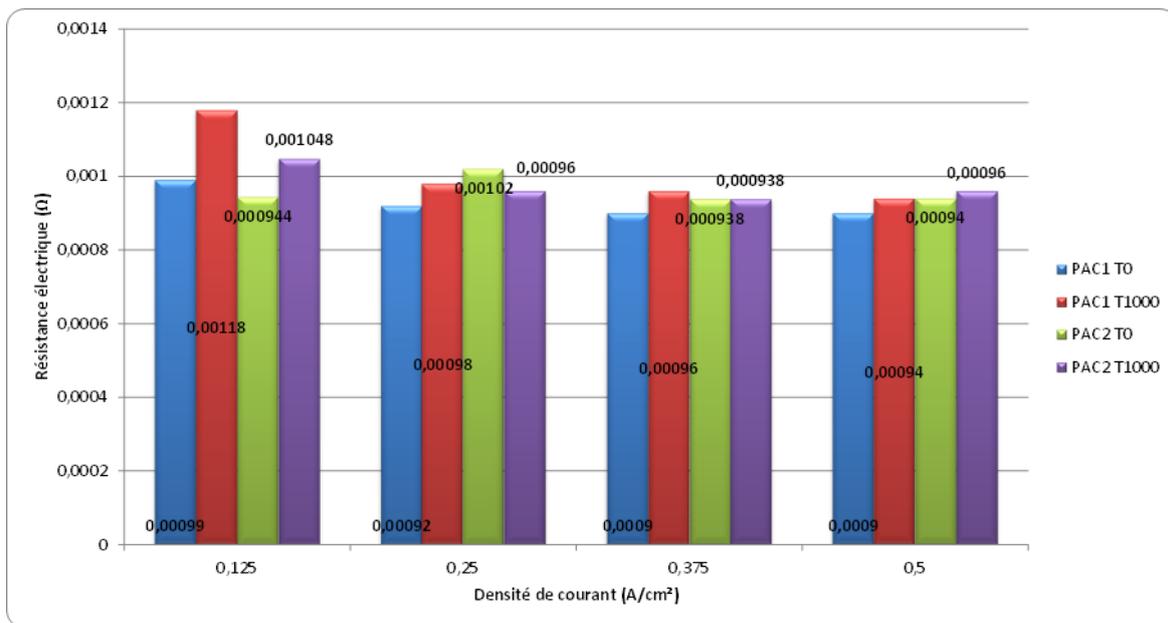


Figure III-25 : Récapitulatif des valeurs de résistances électriques extraites à partir des spectroscopies d'impédance entourant des balayages en courant effectués au LAPLACE (Cellule Moyenne équivalente)

D'une façon générale, la résistance électrique a tendance à diminuer en fonction de la valeur du courant, puis à se stabiliser pour les plus « fortes » densités de courant.

Concernant les aspects vieillissement, la résistance électrique augmente d'une façon générale au fil du temps, avec ou sans ondulations de courant. Le comportement de la pile 2 est un peu moins clair que celui de la pile 1 ayant subi des ondulations de courant. L'écart par rapport à la valeur initiale apparaît assez nettement plus marqué pour la pile 1 ayant subi des ondulations de courant. Plus la densité de courant diminue, plus les dégradations des performances sont visibles.

Nous allons comparer ces valeurs à celles trouvées tout au long du tracé de la courbe de polarisation notée « polarisation 2 » (cf. Figure III-14) sur une polarisation décroissante (Figure III-26).

Nous remarquons la même tendance que précédemment pour les faibles densités de courant. Cette variation peut s'expliquer par le contrôle commande du banc. En effet, le débit des gaz est asservi au courant pour les densités de courant supérieures à 0,2 A/cm². En dessous de cette densité de courant, le débit reste fixé à la valeur correspondant à ce point de fonctionnement. Cette particularité de fonctionnement a tendance à créer un assèchement à la

cathode d'où l'augmentation de la résistance électrique aux faibles densités de courant : l'eau créée par la réaction n'est plus suffisante pour compenser cet effet d'assèchement.

Concernant les aspects vieillissement, ces caractérisations de la résistance électrique ne montreraient pratiquement aucun impact du vieillissement (avec ou sans ondulation de courant), contrairement aux caractérisations de la Figure III-25. Nous savons que cela n'est pas possible et nous conduit à dire que nous étions dans des conditions opératoires particulières, particularités que nous n'avons pas réussi à mettre en exergue.

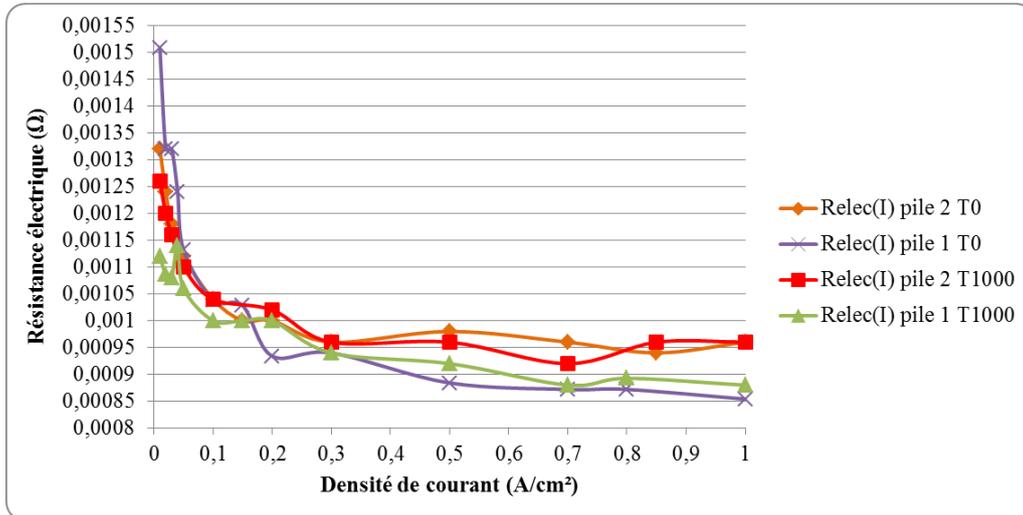


Figure III-26 : Evaluation de la résistance électrique à partir des spectroscopies d'impédance effectuées lors du tracé de la courbe de polarisation au LAPLACE (Cellule Moyenne Equivalente)

La Figure III- 27 propose le bilan des résistances électriques en fonction du courant issu des spectroscopies d'impédance réalisées au FEMTO-ST/FCLAB. Nous constatons exactement la même tendance en fonction du courant, ce qui se justifie par la même gestion des débits de gaz aux faibles densités de courant.

Concernant l'aspect vieillissement, les tendances et les ordres de grandeur sont les mêmes que pour la Figure III-25.

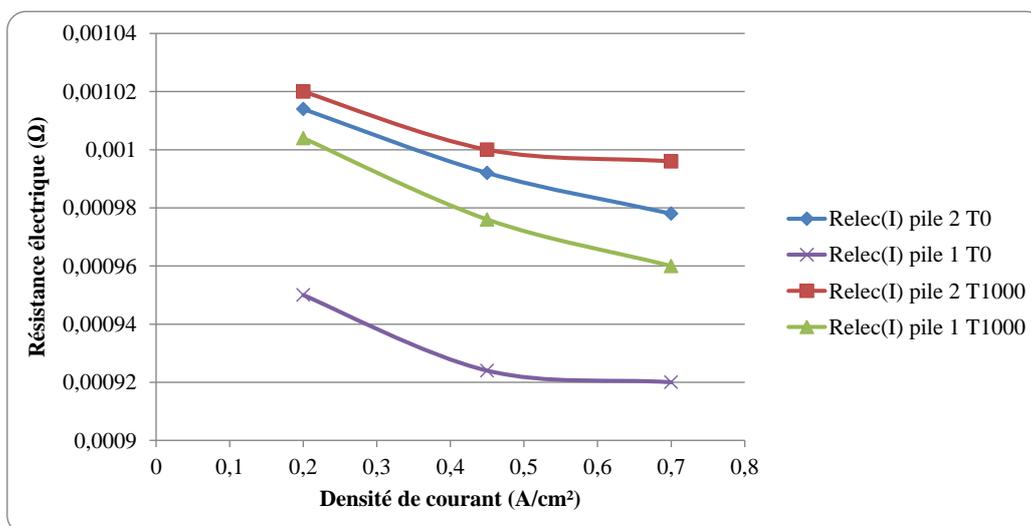


Figure III- 27 : Evaluation de la résistance électrique en fonction du courant à partir des spectroscopies d'impédance réalisées au FEMTO-ST/FCLAB (Cellule Moyenne Equivalente)

Nous pouvons déjà conclure à nouveau sur la très bonne cohérence des estimations entre les caractérisations réalisées au LAPLACE et au FEMTO-ST/FCLAB. De plus, *l'impact des harmoniques de courant sur une accélération du vieillissement la résistance électrique (majoritairement la résistance des membranes) est mis en évidence. Ce qui était attendu (cf. III.2) puisque les phénomènes de double couche ne protègent pas la membrane.*

Toutes ces valeurs de la résistance électrique vont maintenant être utilisées lors de la modélisation des courbes de polarisation obtenues par un tracé en escaliers ou par un balayage en courant basse fréquence. En effet, elles seront directement injectées dans le modèle permettant une extraction plus précise d'autres paramètres.

III.4.1.2. Comparaison des différentes techniques pour tracer les courbes de polarisation

Comme présenté au chapitre I, les balayages en courant sinusoïdaux de fortes amplitudes à très basses fréquences sont censés se rapprocher de tracés de la courbe de polarisation en escalier. Le LAPLACE avait jusque là éprouvé cette technique sur des piles alimentées en H_2/O_2 et le projet COCONPAC était une bonne occasion de la tester sur des piles H_2/air .

Dans ce projet, pour appliquer les balayages, nous avons opté (à tort avec le recul !) pour un débit d'air constant calé sur le courant moyen de la sinusoïde (et non sur le courant max) ; sachant qu'idéalement, il faudrait adapter le débit d'air à l'évolution sinusoïdale du courant : ce qui n'est plus réalisable au dessus d'une certaine fréquence de balayage en termes de contrôle-commande.

A l'opposé, pour le tracé de la courbe de polarisation en escalier, le débit d'air est adapté à la valeur du courant au-delà de $0,2 A/cm^2$ et en dessous de cette densité de courant, le débit d'air est maintenu constant à la valeur correspondant à $0,2 A/cm^2$.

La Figure III-28 présente les différentes courbes de polarisation obtenues pour la pile 1 au temps T0 avec les différentes techniques du LAPLACE et celle du FEMTO-ST/FCLAB.

Pour avoir des éléments de comparaison, rappelons que :

- le tracé en escalier au LAPLACE se fait avec 15 paliers de 2 min aller et 15 paliers de 2 min retour, soit une mesure en 60 min ; ce qui correspondrait approximativement à une fréquence de 0,278 mHz en termes de balayage.
- le tracé par balayage en courant retenu au LAPLACE a été celui à 10 mHz (0,83 min).
- le tracé par rampe décroissante de courant au FEMTO-ST/FCLAB se fait en 17min ; ce qui correspondrait approximativement à une fréquence de 0,49 mHz en termes de balayage.

Nous constatons donc que nous sommes sur des caractérisations très différentes en termes de dynamique et qu'il n'est pas possible de parler réellement de régime quasi-statique. Pour les courbes en escalier du LAPLACE, nous observons clairement une hystérésis entre l'aller et le retour.

La courbe « polarisation 1 » a été tracée avant le balayage à 10 mHz ($I_{max}=1A/cm^2$), lui-même tracé avant la courbe « polarisation 2 » (cf. Figure III-14). Nous voyons que les performances de la pile se sont améliorées au fil de ces caractérisations. Le balayage à 10 mHz est globalement assez proche de la courbe « polarisation 2 » tracée en escalier, sauf pour les basses et fortes densités de courant. Au niveau des basses densités de courant, les

différences s'expliquent par le fait que le balayage à 10mHz balaie plus rapidement cette zone et donc l'assèchement n'a pas le temps de s'installer contrairement au tracé en escalier. Au niveau des fortes densités de courant, il y a probablement eu une sous-alimentation en air étant donné que nous étions malheureusement calés sur un débit d'air correspondant à 0,5 A/cm².

Toutes nos caractérisations sont en-dessous de celle du FEMTO-ST/FCLAB : cela s'explique, comme déjà dit précédemment, par des conditions opératoires différentes (hydratation de l'air et stœchiométries d'air différentes).

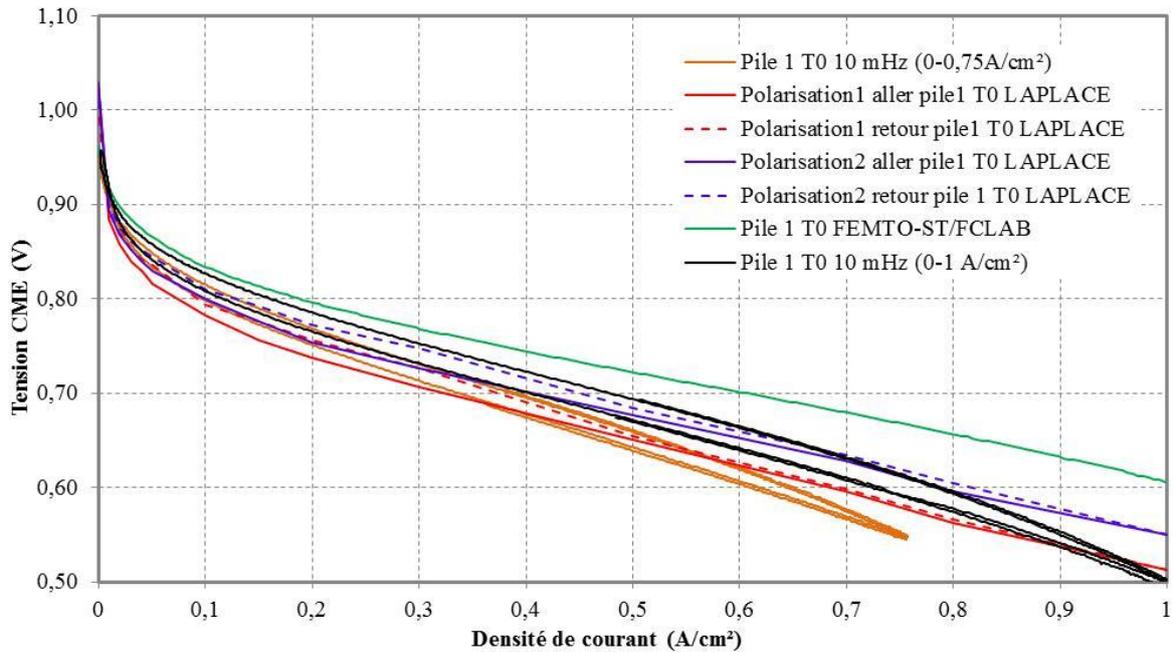


Figure III-28 : Comparaisons de différentes courbes de polarisation

Notons enfin que nous avons tracé sur la Figure III-28 deux plages de balayages en courant à 10 mHz : [0 ; 1 A/cm²] et [0 ; 0,75 A/cm²]. En effet, sur certaines caractérisations, notamment après cycles de vieillissement, les balayages forts courants se trouvent très touchés par la dégradation des phénomènes de diffusion. Dans ce cas, pour l'analyse, nous sommes contraints de recourir à un balayage correspondant à une plage de courant inférieure. Là est tout l'intérêt de réaliser, dans la caractérisation initiale de la pile, une cartographie pour les balayages sur différentes plages de courant car nous ne pouvons pas connaître à l'avance l'état de dégradation final de la pile.

Nous constatons que ce second balayage [0 ; 0,75 A/cm²] est un peu en dessous du précédent [0 ; 1 A/cm²] et qu'il présente la même particularité aux fortes densités de courant car le débit d'air était calé sur la densité de courant moyenne 0,375 A/cm².

En conclusion de ce paragraphe, nous voyons que les techniques et les conditions de tracé de la courbe de polarisation ont été bien différentes au FEMTO-ST/FCLAB et au LAPLACE. En gardant bien cela en tête, nous allons tenter dans la suite de voir si cela affecte ou non les conclusions des analyses des essais menés sur la pile 1 et la pile 2 qui ont cyclé. Nous essaierons d'en tirer les enseignements pour les prochaines études en termes de tracés des courbes de polarisation.

III.4.1.3. Modélisation utilisée pour l'analyse des courbes de polarisation

Afin d'identifier les différents paramètres, nous allons utiliser le modèle suivant qui a été développé au chapitre I.

$$U_{pac} = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I + I_n}{I_0}\right) + \frac{RT}{\beta_{diff} n F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{limdiff}}\right) - Relec.I \quad \text{(III- 1)}$$

Ce modèle a bien fonctionné en général comme nous le verrons. Cependant, à plusieurs reprises, l'optimiseur a rencontré des difficultés à converger. Ces difficultés ont disparu en introduisant un terme linéaire R_{lin} :

$$U_{pac} = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{I + I_n}{I_0}\right) + \frac{RT}{\beta_{diff} n F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{limdiff}}\right) - (R_{lin} + Relec).I \quad \text{(III- 2)}$$

Nous avons alors cherché à comprendre à quel phénomène pouvait correspondre ce terme. Au regard des valeurs qu'il prend, il ne peut être imputé à une erreur sur l'estimation de $Relec$.

Nous pensons en fait qu'il correspond à des phénomènes de diffusion se comportant linéairement parce qu'ils sont éloignés de leur courant limite :

$$\eta_{diffusion} = \frac{RT}{\beta_{diffusion} n F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{limdiffusion}}\right) \underset{I \ll I_{limdiffusion}}{\approx} \frac{RT}{\beta_{diffusion} n F I_{limdiffusion}} I = R_{diffusion} I \quad \text{(III- 3)}$$

Si la courbe de polarisation est tracée à partir de balayages en courant, R_{lin} pourrait correspondre à des phénomènes de diffusion lents plus ou moins fortement « masqués » par rapport à leur valeur réelle en fonction de la fréquence du balayage.

Si la courbe de polarisation est tracée lentement en escalier, la justification précédente n'est plus valable et nous ne savons plus dire si le terme R_{lin} correspond à des phénomènes de diffusion lents ou rapides.

Nous allons utiliser pour l'identification des paramètres de ce modèle un outil développé par Vincent Phlippoteau au cours de sa thèse [PHL-2009].

III.4.1.4. Modélisation des courbes de polarisation issues des balayages en courant à 10mHz

Les courbes utilisées pour cette optimisation sont issues des balayages en courant sinusoïdaux entre 0 et 0,75 A/cm² à la fréquence de 0,01 Hz. Les dégradations dues au vieillissement nous ont effectivement contraints à ne pas balayer toute la plage nominale jusqu'à 1 A/cm².

La Figure III-29 nous montre que les deux balayages à 10 mHz n'étaient malheureusement pas superposés pour les piles 1 et 2 avant chaque campagne de vieillissement. Nous n'avons pas d'explications à ce jour (conditionnement des piles ?). Sur la Figure III-30 sont tracés tous les balayages en courant 10 mHz avant et après vieillissement pour les deux piles. Visuellement, la pile 2 semble avoir été la plus dégradée au regard de ces caractérisations.

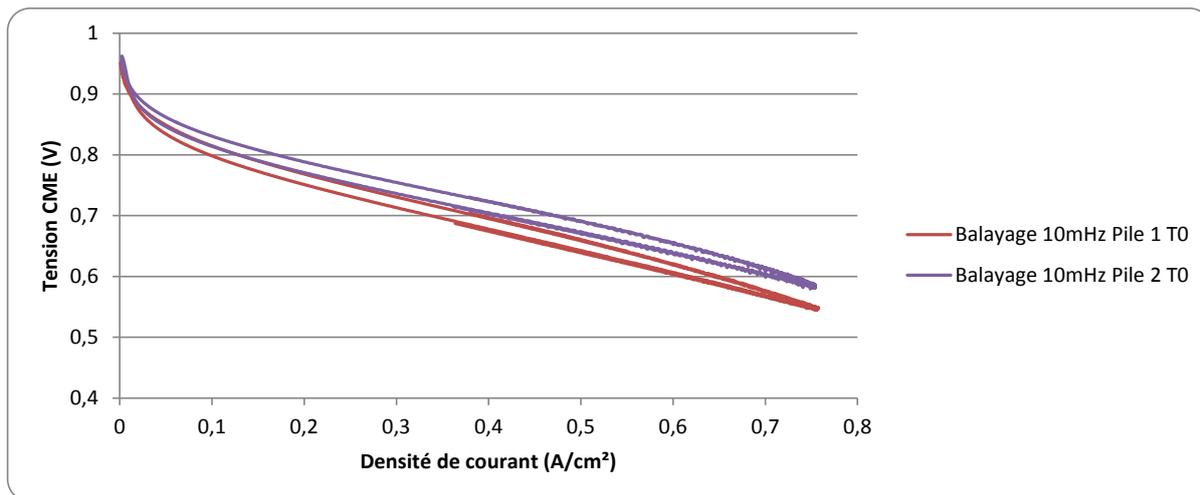


Figure III-29 : Balayages en courant 10mHz avant vieillissement pour les deux piles

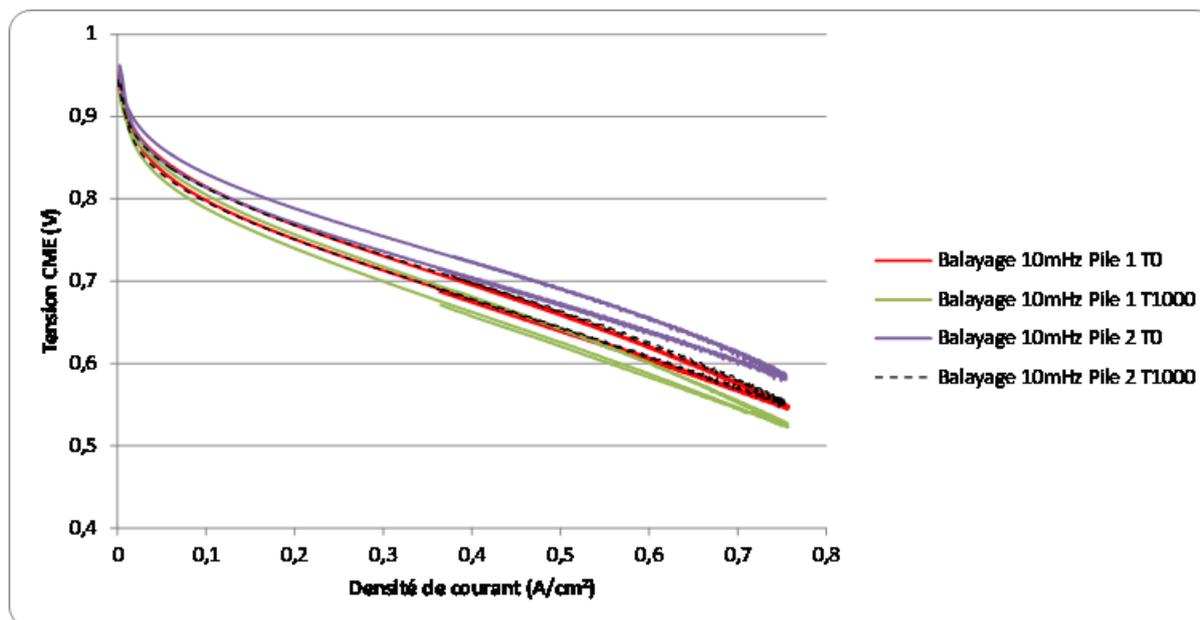


Figure III-30 : Balayages en courant 10mHz avant et après le vieillissement pour les deux piles

Nous allons, dans la suite, tenter d'analyser plus en profondeur ces courbes en les moyennant avec un modèle quasi-statique. Sur la Figure III-31 sont exposés les résultats des quatre optimisations (pile 1 : T0 et T1000 ; pile 2 : T0 et T1000) avant et après vieillissement. Les paramètres identifiés sont exposés dans le Tableau III-4.

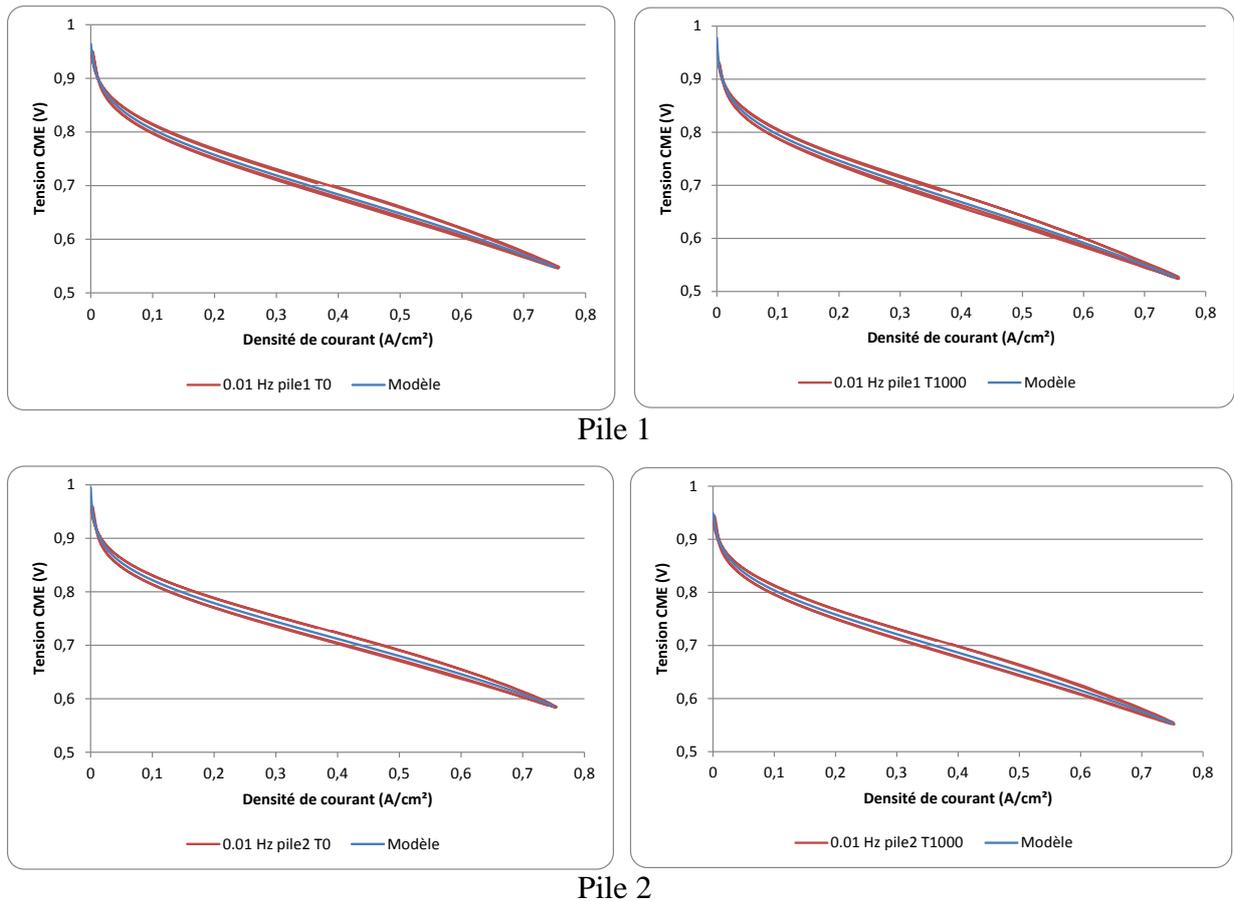


Figure III-31 : Résultats des optimisations effectuées sur les balayages en courant sinusoïdaux à 10mHz de 0 à 0.75A/cm² (cellule moyenne équivalente) pour les deux piles avant et après vieillissement

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Pile 2 T0	Pile 2 T1000
α	0,362	0,402	0,422	0,397
I_0 (A)	0,000739	0,000216	0,000239	0,000286
I_n (A)	0,284	0,103	0,0935	0,302
β_{diff}	0,121	0,137	0,221	0,123
$I_{lim\ diff}$ (A)	111	111	96	111
Relec(Ω)	0,0009	0,00096	0,000938	0,000938
Rlin(Ω)	0	0,000452	0,000267	0

Tableau III-4 : Paramètres identifiés lors des optimisations des balayages 10mHz (Erev=1,1958V dans nos conditions opératoires) sauf Rélec issues des spectroscopies d'impédance à 0,375 A/cm².

Sur la Figure III-31, nous remarquons que le résultat de l'optimisation ne conduit pas tout à fait au moyennage que l'on aurait pu attendre de l'hystérésis : ce moyennage est en fait non linéaire.

Si nous observons à présent le Tableau III-4, il est difficile de tirer des enseignements. Nous voyons que l'optimiseur a dû recourir à plusieurs reprises au terme Rlin qui pourrait correspondre ici à des phénomènes de diffusion lents.

Nous resterons prudents par rapport à l'interprétation de ces seuls paramètres car il est possible d'avoir plusieurs solutions mathématiques pour des couples de paramètres

concernant le même phénomène physico-chimique (ex : une infinité de possibilités existent pour le couple (β_{diff} , $I_{limdiff}$) donnant le même résultat pour les pertes η_{diff} ; seules des bornes physiques fixées par l'utilisateur vont limiter le champ des possibilités). Nous préférons donc raisonner en termes de pertes par phénomène tout du moins sur cette analyse. Les différentes pertes comparées seront les suivantes :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I + I_n}{I_0} \right) \quad (\text{III- 4})$$

$$\eta_{diff} = -\frac{RT}{\beta_{diff} n F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{limdiff}} \right) \quad (\text{III- 5})$$

$$\eta_{lin} = R_{lin} \cdot I \quad (\text{III- 6})$$

$$\eta_{elec} = R_{elec} \cdot I \quad (\text{III- 7})$$

Sur la Figure III-32 et la Figure III-33 sont représentées les évolutions des différentes pertes en fonction de la densité de courant. Nous avons aussi rajouté l'évolution des pertes totales qui permet de quantifier les pertes de performances sur chaque pile.

Nous remarquons que la pile 2 a subi des dégradations plus importantes à la vue de l'augmentation de ses pertes globales qui sont plus élevées que pour la pile 1. Par contre la répartition des pertes n'est pas identique sur les deux piles. Afin de quantifier cela, nous récapitulons dans le Tableau III-5 et le Tableau III-6 les valeurs des différentes pertes, toujours pour une cellule moyenne équivalente, pour le point à 0,7 A/cm².

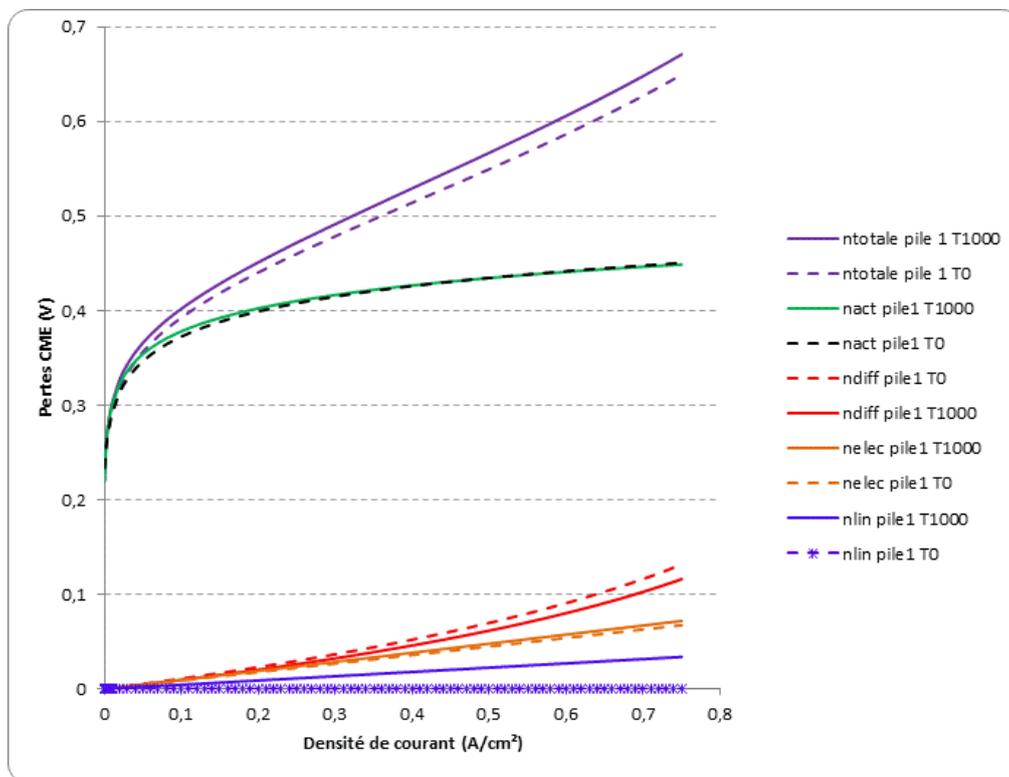


Figure III-32 : Evolution des pertes sur la pile 1 (vieillesse avec ondulations de courant) (cellule moyenne équivalente) – analyse des balayages à 10 mHz

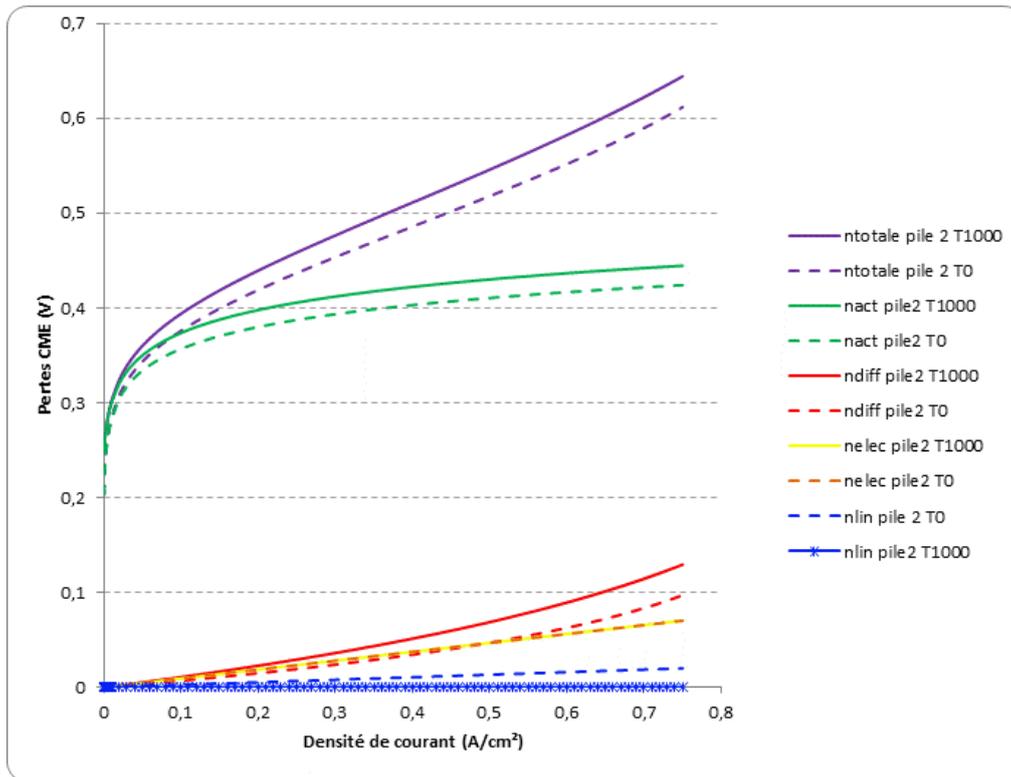


Figure III-33 : Evolution des pertes sur la pile 2 (vieillesse sans ondulation de courant) (cellule moyenne équivalente) - analyse des balayages à 10 mHz

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Pile 2 T0	Pile 2 T1000
Pertes totales CME (V)	0,627	0,647	0,589	0,622
Evolutions entre T0 et T1000 (%)	3,2% (référence pile 1)		5,6% (référence pile 2)	
Comparaison des variations	$\Delta \text{pertes}_{\text{avec ondulation}} = +0,02\text{V}$ et $\Delta \text{pertes}_{\text{sans ondulation}} = +0,033\text{V}$ soit -39% de différence (référence pile 2)			

Tableau III-5 : Comparaison des pertes totales à 0,7 A/cm² (résultats des balayages en courant sinusoïdaux à 10 mHz)

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Evolution (%) (référence pile 1)	Pile 2 T0	Pile 2 T1000	Evolution (%) (référence pile 2)
nact (V)	0,447	0,446	-0,2	0,421	0,442	+5
ndiff (V)	0,116	0,102	-12	0,0835	0,114	+36
nlin (V)	0	0,03164	++	0,01869	0	--
nelec (V)	0,063	0,0672	+6,7	0,06566	0,06566	0
nact (V)	$ \Delta \text{pertes}_{\text{avec ondulation}} = 0,001\text{V}$ et $\Delta \text{pertes}_{\text{sans ondulation}} = +0,021\text{V}$ soit -78% de différence (référence pile 2)					
$\Sigma \text{ndiff (V)}$	$\Delta \text{pertes}_{\text{avec ondulation}} = +0,017\text{V}$ et $\Delta \text{pertes}_{\text{sans ondulation}} = +0,012\text{V}$ soit +41,7% de différence (référence pile 2)					
nelec (V)	$\Delta \text{pertes}_{\text{avec ondulation}} = +0,0042\text{V}$ et $\Delta \text{pertes}_{\text{sans ondulation}} = 0\text{V}$ soit ++% de différence (référence pile 2)					

Tableau III-6 : Comparaison des différentes pertes à 0,7A/cm² (résultats des balayages en courant sinusoïdaux à 10 mHz)

Si l'on regarde l'évolution des pertes globales issues de ces caractérisations (Tableau III-5), nous nous apercevons que la pile 2 n'ayant pas subi d'ondulation de courant a des pertes de performances plus élevées que la pile 1.

En observant le Tableau III-6, les évolutions sont vraiment très différentes d'un mode de fonctionnement à l'autre et difficiles à analyser par ce seul pourcentage d'évolution. Malgré tout, nous pouvons observer un couplage entre les évolutions des phénomènes d'activation et des phénomènes (rapides ?) de diffusion : ils s'améliorent ou se dégradent dans le même sens. nlin (phénomènes lents de diffusion ?) évolue en revanche dans le sens contraire.

Toujours d'après le Tableau III-6, **les pertes par diffusion et les pertes électriques sont accrues par les ondulations de courant, alors que les pertes d'activation semblent ne pas avoir évolué. Ce constat est assez surprenant car nous nous attendions à ce que les phénomènes d'activation ne soient protégés par les phénomènes de double couche que des harmoniques de courant hautes fréquences et pas totalement comme cette analyse tend à le dire.**

Nous proposons à présent de regarder ces pertes sous un autre angle. Sur la Figure III-34, nous présentons les parts qu'occupent les variations de chaque perte par rapport à la variation globale des pertes entre T0 et T1000 : $\Delta\text{perte}_{\text{phénomène}} / \Delta\text{pertes}_{\text{totales}} * 100$. Soulignons que nous avons sommé toutes les pertes par diffusion (Σndiff et $R_{\text{lin.I}}$).

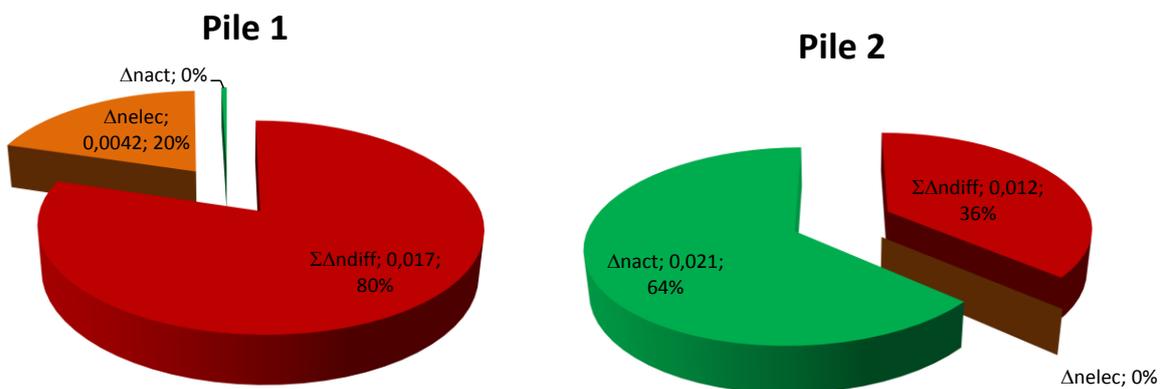


Figure III-34 : Part des variations de chaque perte par rapport à la variation globale des pertes entre T0 et T1000 pour les deux piles (cellule moyenne équivalente) - résultats des balayages en courant sinusoïdaux à 10mHz

Nous remarquons sur la Figure III-34 que la majorité des pertes sont dues aux phénomènes de diffusion pour la pile 1 ayant cyclé avec des harmoniques de courant. Les phénomènes d'activation n'évoluent pas quant à eux.

A l'inverse la majorité des pertes pour la pile ayant fonctionné sans ondulation de courant viennent des phénomènes d'activation et dans une moindre mesure des phénomènes de diffusion.

Remarques :

- il faut garder en tête que la pile 2 a subi une période de stockage d'un mois avant sa caractérisation finale au LAPLACE.
- nous ne pouvons pas dire quel impact a, sur cette analyse, le fait de ne pas être partis rigoureusement des mêmes conditions initiales (Figure III-29).

III.4.1.5. Modélisation des courbes de polarisation tracées en escalier (équivalent à 0,278 mHz)

La même analyse qu’au paragraphe précédent va être menée sur les courbes de polarisation tracées en escalier avant et après chaque séquence de caractérisation. En fait, nous n’analyserons que la courbe de polarisation décroissante (« polarisation 2 » de la Figure III-14) réalisée en fin de chaque séquence de caractérisation.

La Figure III-35 expose les courbes de polarisation obtenues pour les piles 1 et 2 avant et après le vieillissement. Nous constatons que les courbes de polarisation des piles 1 et 2 étaient quasiment confondues avant chaque période de vieillissement comme souhaité. Visuellement, il apparaît en outre nettement que la pile 1, qui a cyclé sur les ondulations de courant, a été plus dégradée que la pile 2.

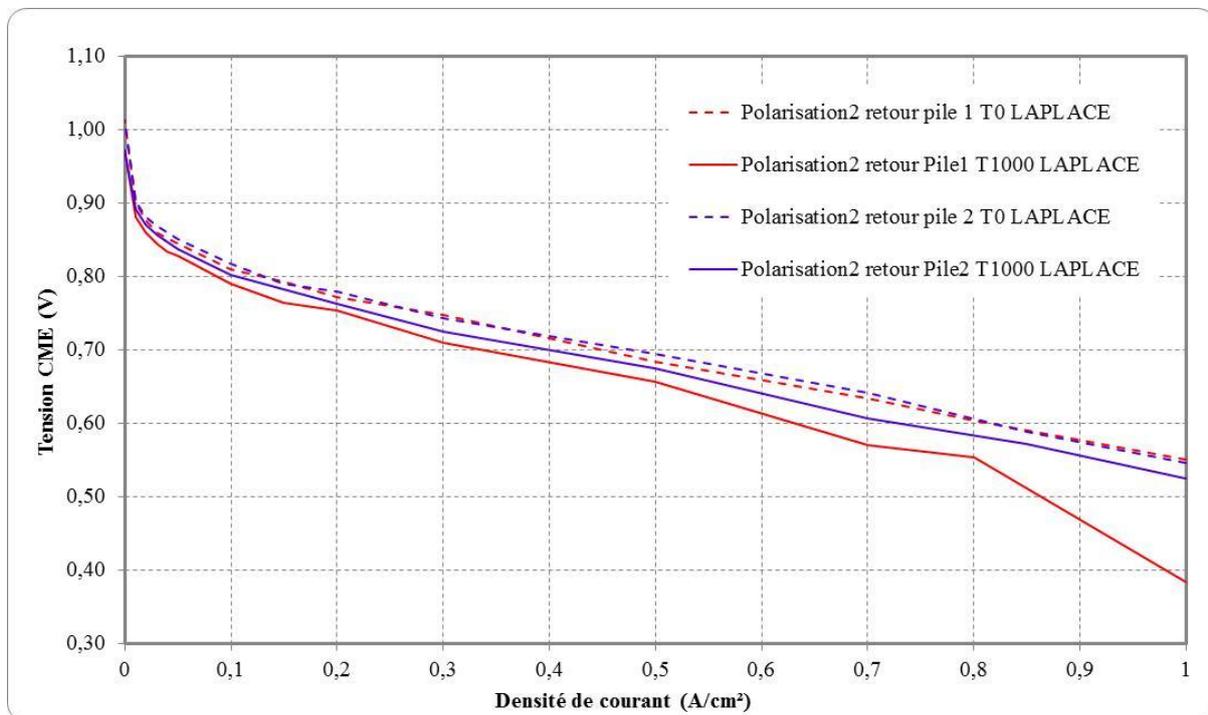


Figure III-35 : Courbes de polarisation décroissante tracées en escalier en fin de séquence de caractérisation au LAPLACE (« pola 2 ») avant et après le vieillissement pour les deux piles

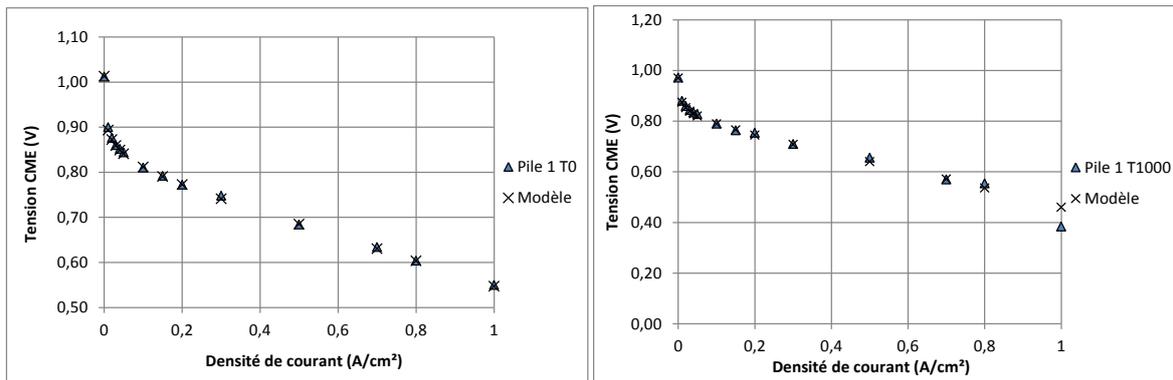
Nous allons maintenant essayer d’affiner notre analyse en tentant de séparer les différentes pertes grâce à la modélisation. Nous avons utilisé le même modèle que précédemment (cf. III.4.1.3).

Nous trouvons sur la Figure III-36 et dans le Tableau III-7 les résultats de nos optimisations. Nous constatons que l’optimiseur n’a pas eu besoin, cette fois-ci, de recourir à Rlin pour bien « coller » aux résultats expérimentaux.

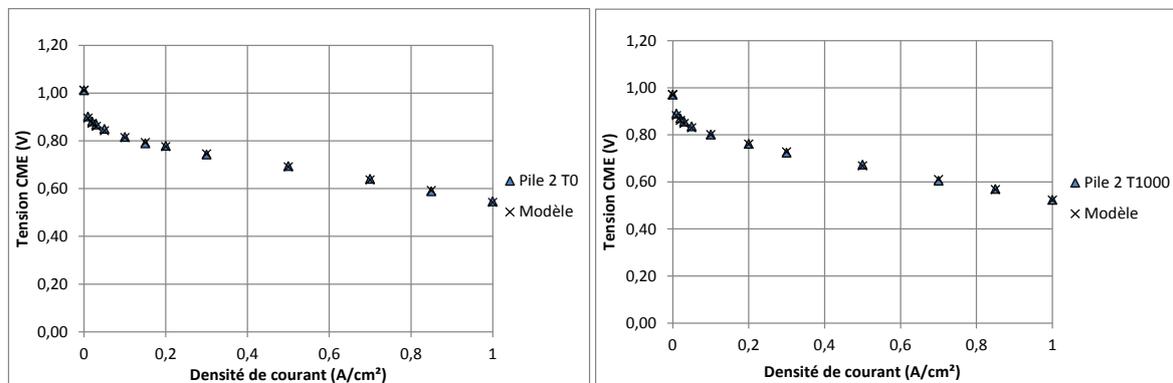
Précisons que nous avons décidé de ne pas tenir compte du dernier point de la courbe de polarisation de la pile 1 à T1000 qui nous semblait répondre à un comportement chaotique et inexplicable. C’est pour cette raison qu’il y a un point isolé sur la courbe Pile 1 – T1000 de la Figure III-36. C’est la seule exclusion que nous avons faite dans nos analyses.

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Pile 2 T0	Pile 2 T1000
α	0,5	0,5	0,493	0,527
I_0 (A)	0,0000247	0,0000135	0,000030	0,0000093
I_n (A)	0,016	0,038	0,0182	0,04
β_{diff}	0,059	0,05	0,126	0,0405
$I_{lim\ diff}$ (A)	240	200	148	300
Relec(Ω)	0,000893	0,0009187	0,000966	0,000963
Rlin(Ω)	0	0	0	0

Tableau III-7 : Paramètres identifiés lors des optimisations des courbes de polarisation tracées en escalier (Erev=1,1958 V dans nos conditions opératoires) sauf Rélec issue des spectroscopies d'impédance (moyenne des valeurs mesurées entre 0,2 et 1 A/cm²).



Pile 1



Pile 2

Figure III-36 : Résultats d'optimisations sur les courbes de polarisation décroissante tracées en escalier en fin de séquence de caractérisation au LAPLACE (« pola 2 »)

Comme pour la précédente étude, nous ne nous attarderons pas sur la valeur des paramètres identifiés. Nous recréons les pertes par rapport aux paramètres identifiés afin de pouvoir comparer leurs répartitions et impacts sur les différents phénomènes physico-chimiques (Figure III-37 et Figure III-38).

Comme attendu, nous trouvons des pertes totales plus élevées pour la pile 1 que pour la pile 2. Le Tableau III-8 permet de fixer un ordre de grandeur de l'évolution de ces pertes globales. A la vue de ces analyses, l'impact des harmoniques de courant sur la dégradation des pertes semble très important (facteur 2 !).

La répartition des pertes n'est pas identique pour les deux piles. Le Tableau III-9 propose une quantification de ces pertes au point nominal de fonctionnement (0,7 A/cm²).

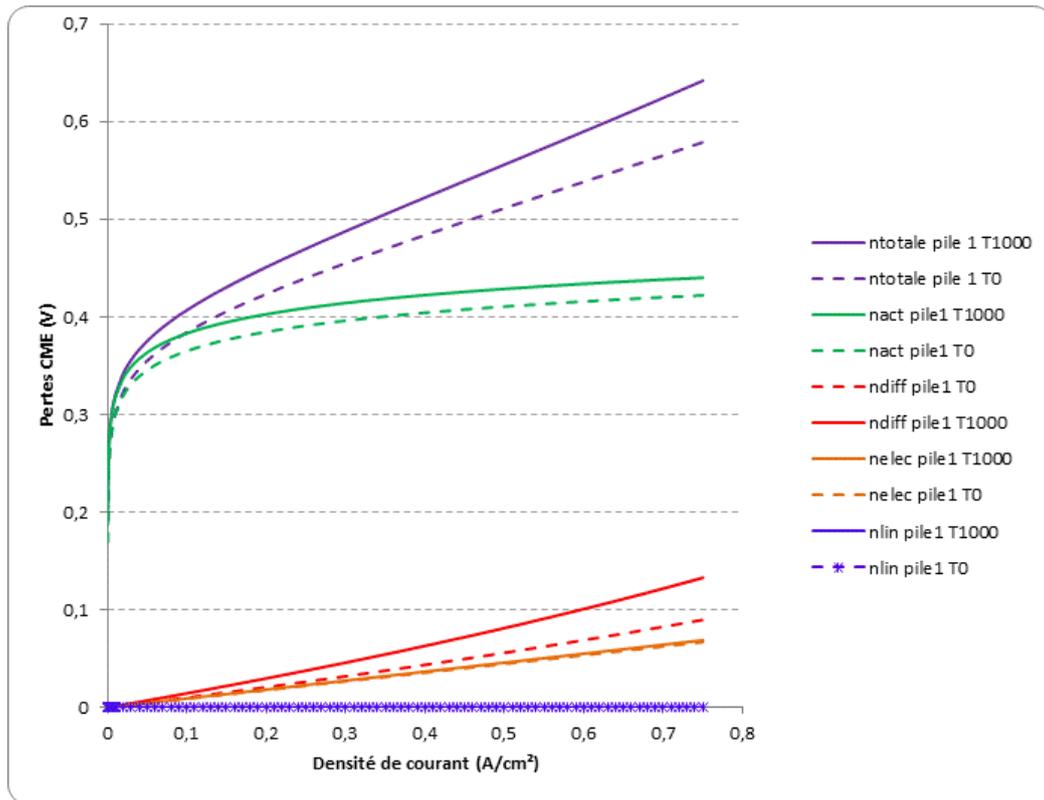


Figure III-37 : Evolution des pertes sur la pile 1 (vieillessement avec ondulations de courant) (cellule moyenne équivalente) - analyse des courbes de polarisation en escalier

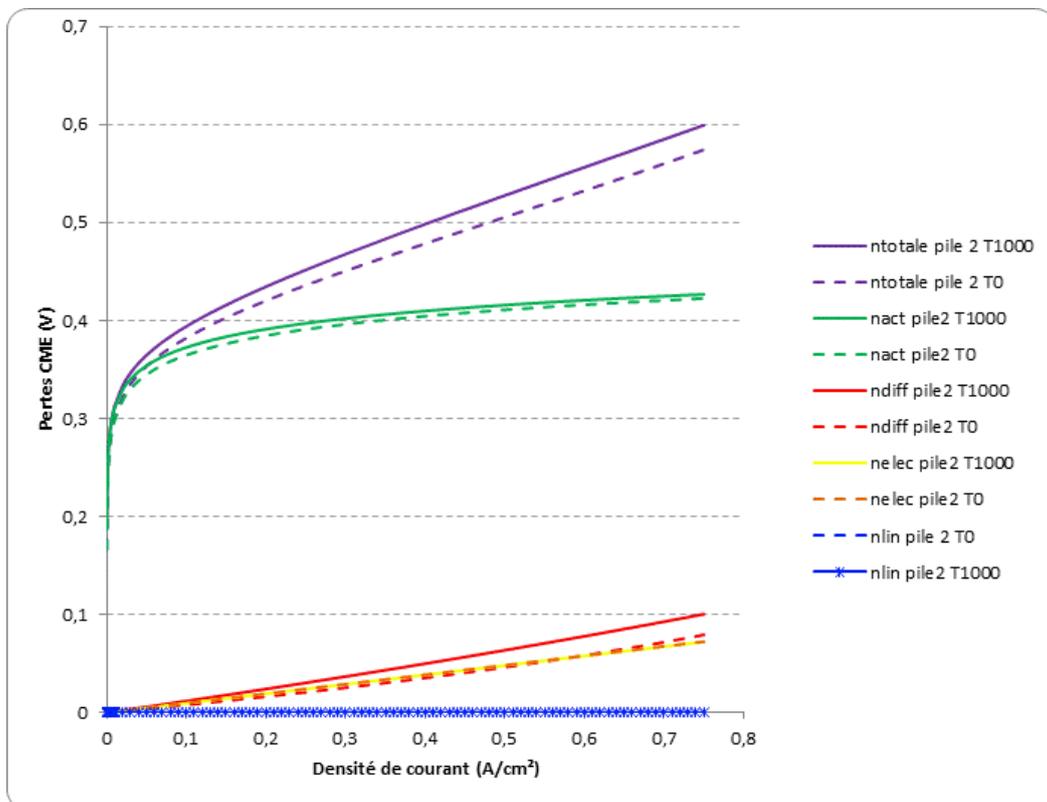


Figure III-38 : Evolution des pertes sur la pile 2 (vieillessement sans ondulation de courant) (cellule moyenne équivalente) - analyse des courbes de polarisation en escalier

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Pile 2 T0	Pile 2 T1000
Pertes totales CME (V)	0,5652	0,6196	0,560	0,5850
Evolutions entre T0 et T1000 (%)	+ 9,6% (référence pile 1)		+ 4,5% (référence pile 2)	
Comparaison des variations	$\Delta\text{pertes}_{\text{avec ondulation}}=+0,0544\text{V}$ et $\Delta\text{pertes}_{\text{sans ondulation}}=+0,025\text{V}$ soit +117% de différence (référence pile 2)			

Tableau III-8 : Comparaison des pertes globales à 0,7 A/cm² - analyse des courbes de polarisation en escalier

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Evolution (%) (référence pile 1)	Pile 2 T0	Pile 2 T1000	Evolution (%) (référence pile 2)
nact (V)	0,4201	0,4382	+ 4,3%	0,4205	0,4248	+ 1%
ndiff(V)	0,0826	0,122	+ 47,7 %	0,0719	0,0928	+29%
nlin (V)	0	0	0 %	0	0	0 %
nelec (V)	0,0625	0,0643	+ 2,9 %	0,0676	0,0674	- 0,3%
nact (V)	$\Delta\text{pertes}_{\text{avec ondulation}}=+0,0181\text{V}$ et $\Delta\text{pertes}_{\text{sans ondulation}}=+0,0043\text{V}$ soit +321% de différence (référence pile 2)					
$\sum\text{ndiff(V)}$	$\Delta\text{pertes}_{\text{avec ondulation}}=+0,0394\text{V}$ et $\Delta\text{pertes}_{\text{sans ondulation}}=+0,0209\text{V}$ soit +88,5% de différence (référence pile 2)					
nelec (V)	$\Delta\text{pertes}_{\text{avec ondulation}}=+0,0018\text{V}$ et $\Delta\text{pertes}_{\text{sans ondulation}}=-0,0002\text{V}$ soit +800% de différence (référence pile 2)					

Tableau III-9 : Comparaison des différentes pertes à 0,7 A/cm² - analyse des courbes de polarisation en escalier

Le Tableau III-9 nous indique que, d'après cette caractérisation, tous les phénomènes ont été affectés lors du cyclage sur harmoniques de courant. Les pertes par diffusion sont ceux qui ont subi la plus forte dégradation. Pour la pile 2, ayant cyclé sans ondulation de courant, les phénomènes de diffusion sont également les principaux à avoir été dégradés.

Dans ce tableau apparaît clairement une amplification du vieillissement due aux ondulations de courant sur toutes les pertes.

Sur la Figure III-39 est proposée une autre vision de la répartition de ces pertes : il s'agit de la part des variations de chaque perte par rapport à la variation globale des pertes entre avant et après le vieillissement pour chaque pile.

Pour la pile 1, nous constatons que les pertes par diffusion sont responsables de la majorité des dégradations, et que les pertes d'activation jouent également un certain rôle.

Pour la pile 2, les pertes par diffusion sont largement majoritaires. Il faut garder en tête que la pile 2 a subi une période de stockage d'un mois (période de fermeture estivale du laboratoire) avant sa caractérisation finale au LAPLACE. Il se peut qu'il y ait eu un effet dégradant important lié au stockage. Dans ce cas, le problème est que nous ne pourrions jamais dissocier les effets du vieillissement liés au cyclage de ceux du stockage. Un effet dégradant lié au stockage a déjà été remarqué dans [FON-2005]. Celui-ci avait été attribué majoritairement à une dégradation de la couche de diffusion des gaz.

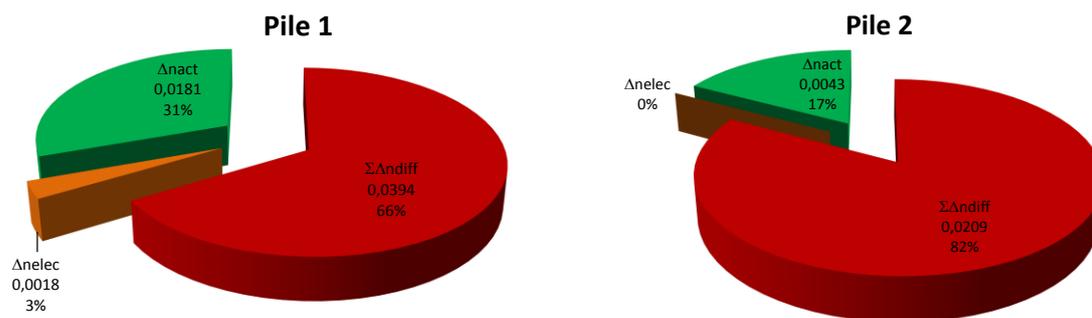


Figure III-39 : Part des variations de chaque perte par rapport à la variation globale des pertes entre T0 et T1000 pour les deux piles (cellule moyenne équivalente) - résultats des courbes de polarisation en escalier

III.4.1.6. Conclusion sur l'analyse des caractérisations effectuées au LAPLACE

Si nous comparons la Figure III-34 et la Figure III-39, nous constatons des résultats très différents aussi bien pour la pile 1 que pour la pile 2. Nous ne pouvons donc pas conclure sur un diagnostic certain. C'est pourquoi nous allons maintenant analyser les caractérisations effectuées au FEMTO-ST/ FCLAB pour tenter d'obtenir des éléments de comparaison et arriver à une conclusion probante.

III.4.2. Analyse des caractérisations effectuées au FEMTO-ST/ FCLAB

Les analyses effectuées au FEMTO-ST/FCLAB sont issues des caractérisations effectuées tout au long du vieillissement sur une durée d'environ 1000 heures. Elles sont effectuées environ toutes les 160 heures et comprennent une courbe de polarisation décroissante tracée via une rampe de courant (de 1 A/cm² à 0 A/cm² en 17 min), suivie de 3 mesures d'impédances. Nous analyserons, dans une première approche, l'évolution au cours du temps de différentes grandeurs que nous tirerons directement de courbes de polarisation et de spectroscopies d'impédance. Cette première approche s'inspirera des analyses faites par Jérôme Mulo, ingénieur de recherche au FEMTO-ST/FCLAB [RAPCNRS-2011]. Dans un deuxième temps, nous mènerons des analyses via un modèle de courbe de polarisation et un modèle d'impédance afin de suivre l'évolution des différents phénomènes physico-chimiques au sein des piles à combustible qui ont cyclé dans cette étude.

III.4.2.1. Comparaison préliminaire des piles avant et après le vieillissement

Nous comparons sur la Figure III-40 les performances électriques des deux piles avant et après vieillissement.

Avant le vieillissement, elles présentent des niveaux de performance très proches et nous pouvons donc considérer que nous partons d'un même niveau initial de performances. Nous verrons toutefois un peu plus loin que la répartition des pertes initiales sur chaque pile n'est pas rigoureusement identique et en suivrons leur évolution.

Après le vieillissement, les performances des deux piles ont clairement diminué. Les performances de la pile 1 sont inférieures à celles de la pile 2 : un petit écart semble exister

aux basses densités de courant, l'écart se creusant surtout aux fortes densités de courant domaine principal d'expression des phénomènes de diffusion.

Nous allons dans la suite essayer de quantifier cela en tentant de séparer les différentes pertes.

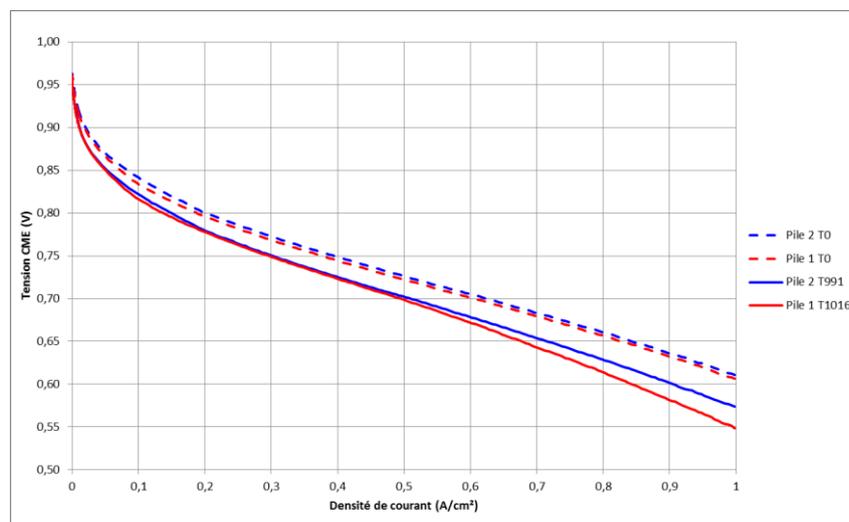


Figure III-40 : Comparaison des performances avant et après vieillissement – courbes de polarisation tracées via une rampe de courant

III.4.2.2. Première approche : suivi temporel de grandeurs mesurées

Dans cette première approche, nous suivons temporellement différentes grandeurs issues des courbes de polarisation et des spectroscopies d'impédance. Cette approche va nous permettre de mettre en évidence assez rapidement l'impact des harmoniques de courant sur les performances de la pile. Est présentée sur la Figure III-41 une comparaison de l'évolution de tension de la cellule moyenne équivalente pendant les essais longue durée pour chaque pile.

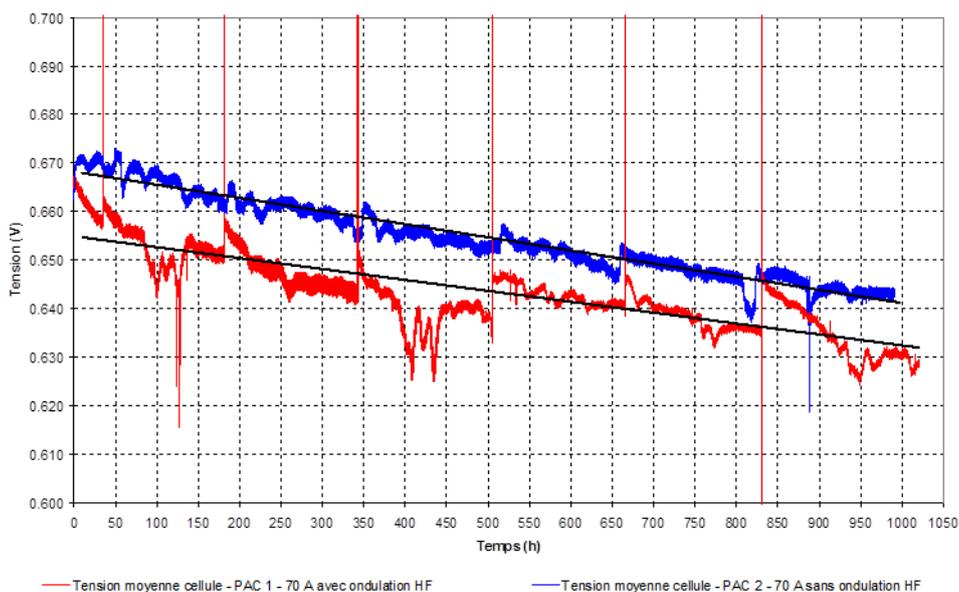


Figure III-41 : Evolution de la tension de la cellule moyenne équivalente à 0,7 A/cm²

Nous remarquons que la pile 1 (avec ondulation HF) présente des performances assez chaotiques avec notamment des regains de performance lors des phases de caractérisation. D'ailleurs si nous effectuons une moyenne de cette tension cellule suivant une régression linéaire, nous arriverions même à dire, à tort, que les pertes de performance sont plus importantes pour la pile 2. Cette évolution sera donc suivie comme exposé sur la Figure III-45 par les points à 0,7 A/cm² issus des courbes de polarisation. Nous retrouvons sur la Figure III-42 et la Figure III-43 la comparaison entre ces deux suivis d'évolution.

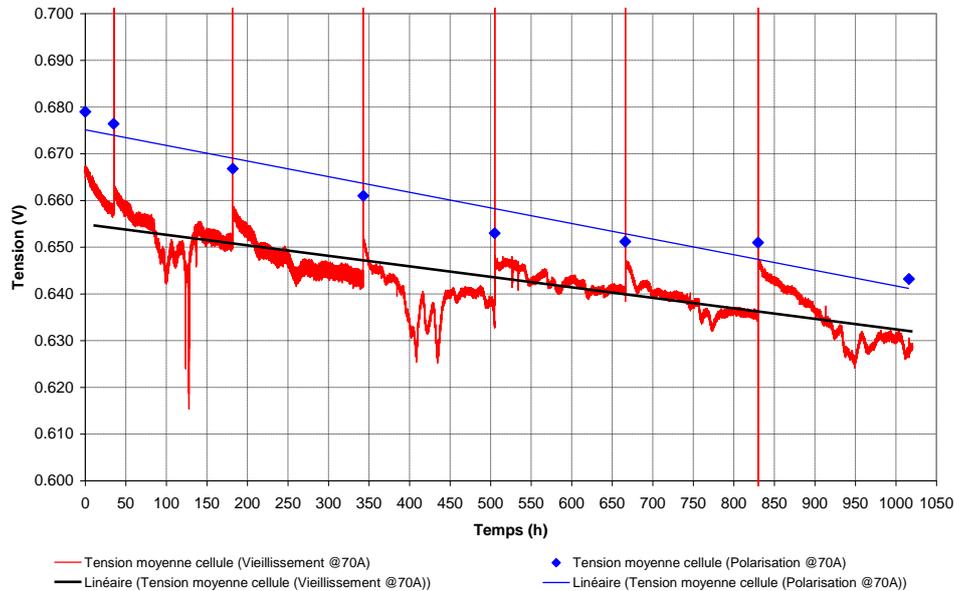


Figure III-42 : Essai avec ondulation de courant HF - Comparaison entre l'évolution de la tension moyenne de cellule pendant l'essai de longue durée et la tension moyenne de cellule relevée sur les courbes de polarisation après arrêt à I = 70 A (0,7 A/cm²)

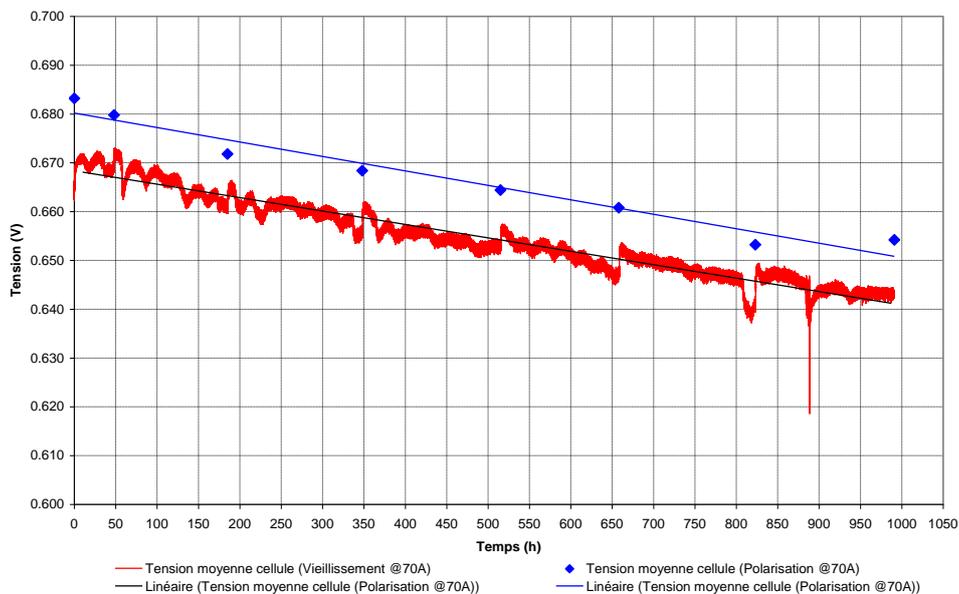


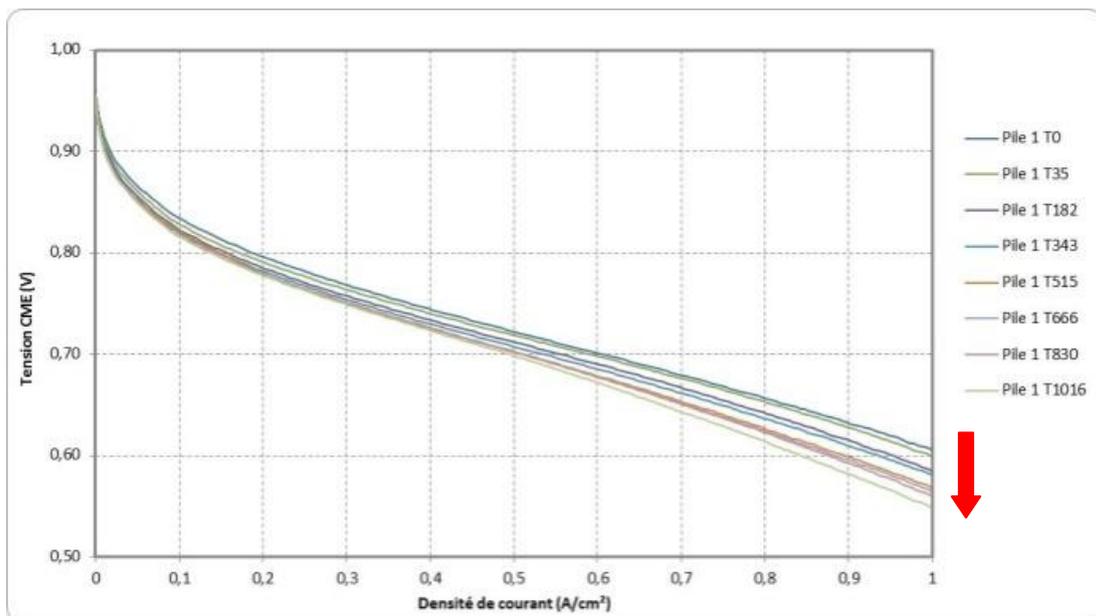
Figure III-43 : Essai sans ondulation de courant HF - Comparaison entre l'évolution de la tension moyenne de cellule pendant l'essai de longue durée et la tension moyenne de cellule relevée sur les courbes de polarisation après arrêt à I = 70 A (0,7 A/cm²)

On constate que les niveaux de tensions obtenus lors des tracés de courbes de polarisation se retrouvent supérieurs à ceux relevés en cours de vieillissement aussi bien pour les essais avec ou sans ondulation de courant. Ce regain de performance se retrouve à chaque arrêt de la campagne de vieillissement afin d'effectuer les caractérisations. Ce phénomène a déjà été observé lors d'essais de vieillissement sur des piles PEM [CLE-2006][KUN-2008][YOU-2008][WAS-2010]. On parlera de mécanisme de dégradations « réversibles » comme cela a été proposé dans [GER-2010]. Ce phénomène apparaît bien plus exacerbé et chaotique dans le cas avec ondulation de courant comme mis en évidence par [GER-2010]. Dans notre cas, nous pensons que ces pertes viennent d'un problème très lent d'accumulation d'eau dans le composant ne permettant plus aux gaz d'arriver en bonne stœchiométrie jusqu'aux sites actifs. Sur une phase d'arrêt, cette eau peut plus facilement s'évacuer d'où ce regain de performance. Toutefois ce regain de performance n'est que de courte durée (quelques heures). **Il est donc légitime de s'interroger si ce n'est pas ce phénomène de pertes réversibles qui conduit sur le long terme à augmenter les pertes irréversibles comme par exemple une dégradation progressive du caractère hydrophobe des couches de diffusion.** Ceci reste bien sûr à valider par d'autres essais expérimentaux permettant de suivre en ligne l'évolution des différents paramètres de la pile afin de déterminer quel ou quels phénomènes sont impactés par ces mécanismes.

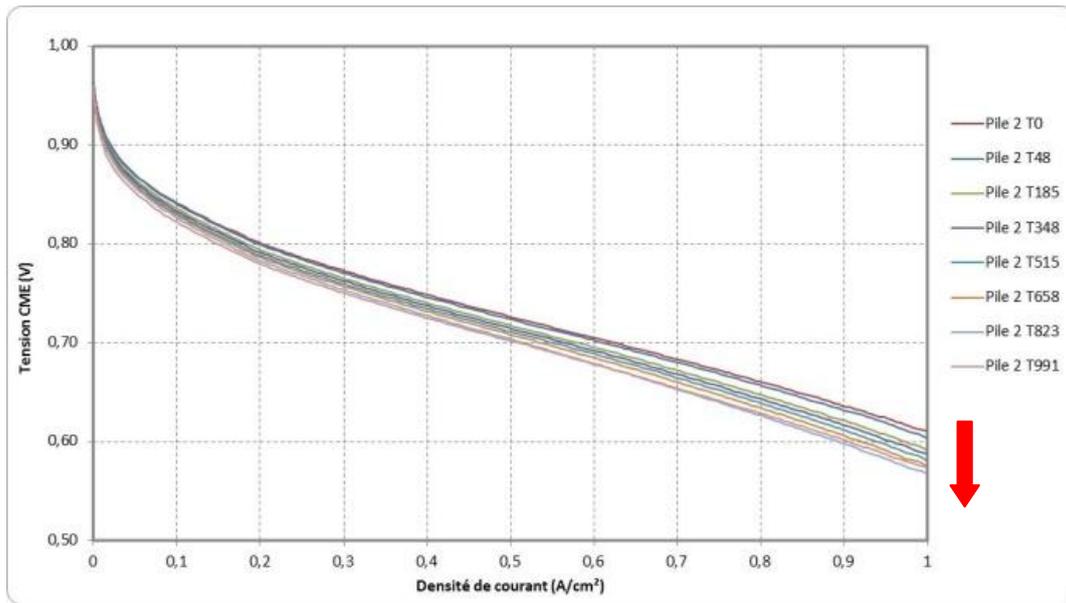
D'après [GER-2010], le vieillissement doit être calculé hors pertes réversibles. Nous analyserons donc les différentes évolutions sur nos points de caractérisation se trouvant juste après une « régénération » des performances (courbes bleues des Figure III-42 et Figure III-43).

III.4.2.2.1. Grandeurs issues des courbes de polarisation tracées via une rampe

Les courbes de polarisation pour la cellule moyenne équivalente (notée CME), présentées sur la Figure III-44, ne font pas remarquer d'évolution chaotique, mais plutôt une dégradation progressive des performances électriques dans les deux cas testés.



Avec ondulation de courant



Sans ondulation de courant

Figure III-44 : Evolution des courbes de polarisation au fil du temps (CME)

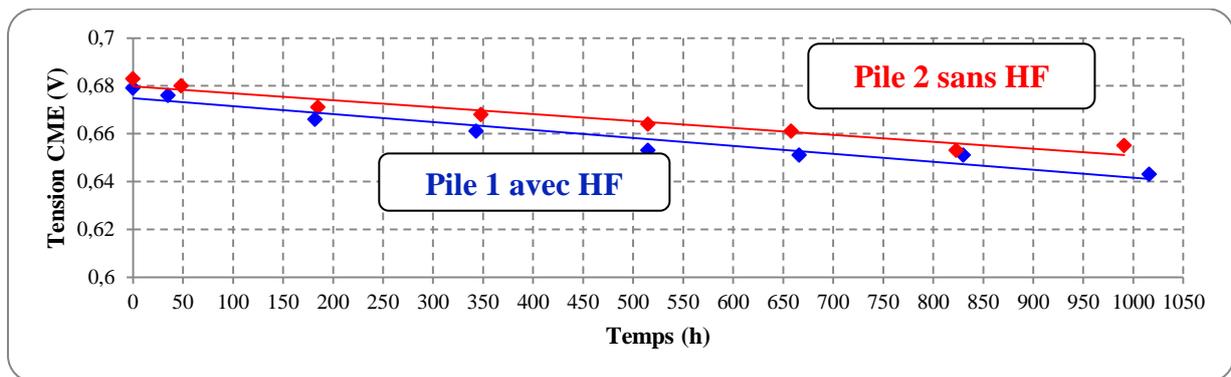


Figure III-45 : Evolution des performances sur la tension d'une cellule moyenne équivalente à 0,7 A/cm²

On retrouve sur la Figure III-45 l'évolution de la tension de la cellule moyenne équivalente obtenue pour la densité de courant nominale (dans notre cas 0,7 A/cm²) pour les différentes étapes de caractérisation au fil du vieillissement.

L'évolution de la tension moyenne est de -33,5 μV/h/cellule pour la pile 1 (avec ondulation de courant haute fréquence) et -29,6 μV/h/cellule pour la pile 2 (sans ondulation de courant HF), *soit une accélération du vieillissement de l'ordre de 13% liée aux ondulations de courant.*

Le fabricant, GORE, donne, pour cet assemblage membrane électrodes (série 57) sur un essai de vieillissement d'environ 1400 heures, une diminution de la tension cellule de l'ordre de 28 μV/h pour une densité de courant de 0,8 A/cm², nous offrant un élément de comparaison extérieur [WEBGORE]. C'est tout à fait l'ordre de grandeur que nous retrouvons sur un fonctionnement à courant constant : dans notre cas diminution de 29,6 μV/h à 0,7 A/cm².

On remarque avec cette analyse une accélération du vieillissement de l'ordre de 13% sur un fonctionnement avec harmoniques de courant comparativement à un fonctionnement sans harmonique. Nous allons essayer dans la suite de cette étude de connaître la répartition des pertes au sein du composant afin de voir leur impact sur les différents phénomènes physico-chimiques.

III.4.2.2.2. Grandeurs issues des spectroscopies d'impédance

Après chaque polarisation décroissante sont effectuées trois spectroscopies d'impédance. Celles-ci correspondent à trois niveaux de densité de courant. Sur la Figure III-46 sont présentés les spectres mesurés de la cellule moyenne équivalente tracés dans le plan de Nyquist.

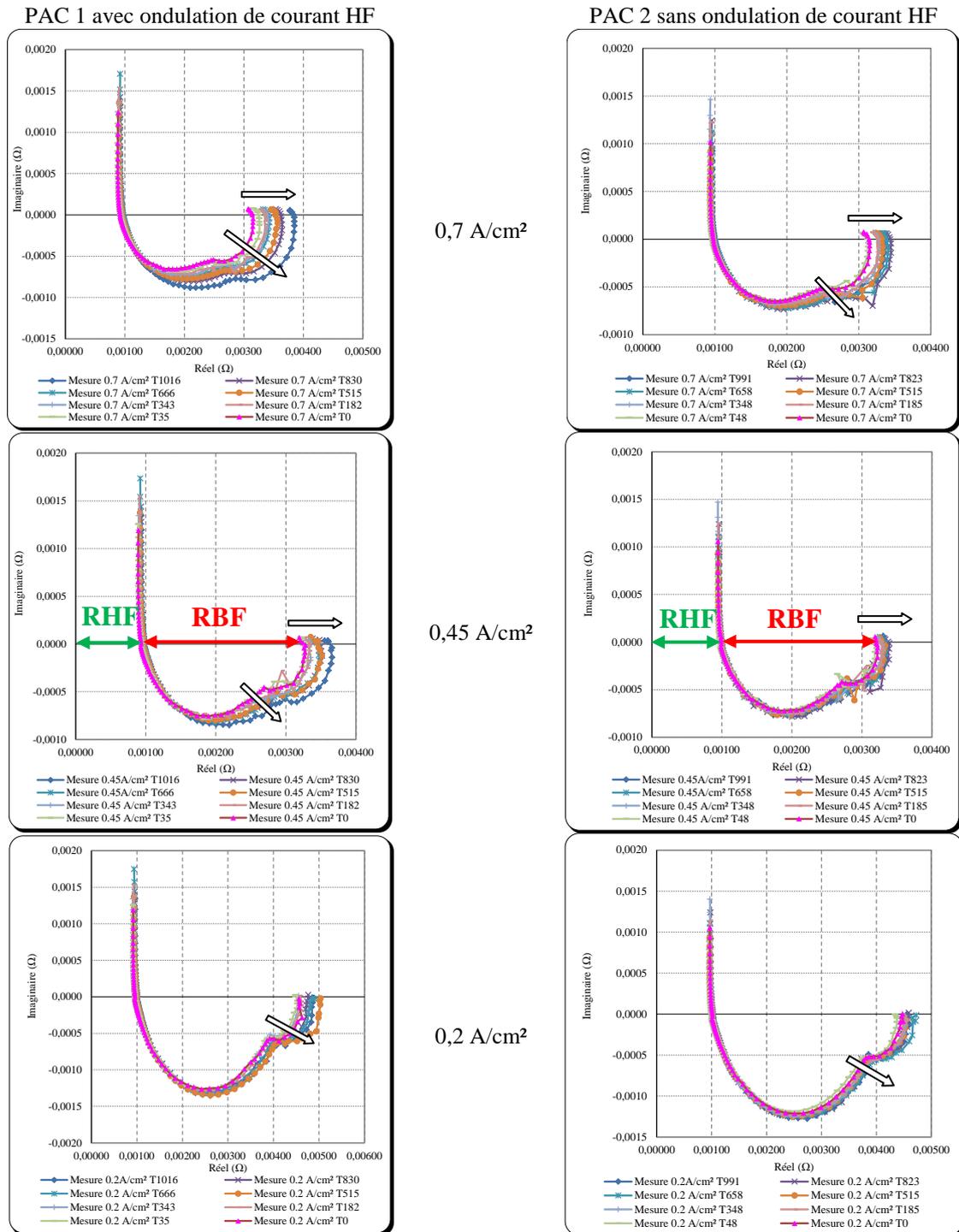


Figure III-46 : Spectroscopies d'impédance au fil du vieillissement

Dans cette première approche, nous suivons l'évolution des parties réelles de l'impédance pour une partie imaginaire nulle (cf. Figure III-46; notations sur diagrammes du milieu). Nous

noterons RHF la première grandeur qui est obtenue aux hautes fréquences. Celle-ci correspond approximativement à la résistance électrique globale du composant englobant la résistance de la membrane et les différentes résistances électroniques et de contact. La deuxième grandeur, que nous noterons RBF, correspond à l'évolution de la résistance basse fréquence et inclue notamment la diffusion (lente) de matière (petit arc de cercle basse fréquence) au sein du composant. Nous retrouvons dans le Tableau III-10 les pourcentages d'évolution de ces deux grandeurs pour les différentes densités de courant.

	I (A/cm ²)	0,2	0,45	0,7		I (A/cm ²)	0,2	0,45	0,7	
RHF	ΔRHF (%)	+5,7	+5,6	+4,3	PAC 1 (avec HF)	ΔRBF (%)	+6,5	+12	+22	RBF
	ΔRHF (%)	+1,6	+0,8	+1,6	PAC 2 (sans HF)	ΔRBF (%)	+1,9	+3,8	+6,2	

Tableau III-10 : Evolutions de grandeurs issues des spectroscopies d'impédance

Nous voyons que *l'impact des ondulations de courant est confirmé* : elles accélèrent le vieillissement comme cela avait été constaté par [WAH-2008]. *Les membranes ont été affectées, mais les phénomènes de diffusion ont été parmi les plus touchés.*

III.4.2.3. Deuxième approche : suivi temporel de paramètres de modèles identifiés

Dans cette deuxième approche, nous utiliserons un modèle de courbe de polarisation et un modèle d'impédance (dynamique petit-signal) afin de suivre les paramètres de la pile correspondant aux différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Cette deuxième approche doit permettre a priori de déterminer plus précisément l'impact des ondulations de courant sur les différentes parties du cœur de pile. Le modèle utilisé pour la courbe de polarisation sera le même que celui utilisé pour les analyses des courbes de polarisation tracées au LAPLACE dans ce même chapitre (cf. III.4.1.3). Concernant le modèle d'impédance, il a été présenté en détails dans le chapitre I et nous ne reprendrons ici qu'une description très rapide.

III.4.2.3.1. Analyses à partir des courbes de polarisation tracées via une rampe de courant (équivalent à 0,49 mHz)

Nous identifions, dans un premier temps, grâce aux spectroscopies d'impédance, les valeurs de la résistance électrique moyenne pour chaque point temporel. Chacun de ces points de caractérisation regroupe trois spectres d'impédance, les valeurs étant très proches nous en ferons la moyenne. Si tel n'était pas le cas, nous aurions modélisé cette résistance en fonction de la densité de courant. Ces valeurs sont ensuite injectées dans l'identification des paramètres du modèle de la courbe de polarisation (cf. III.4.1.3) qui s'exécutera suivant une minimisation de l'erreur quadratique moyenne. $E_{rev} = 1,1975$ V dans nos conditions expérimentales.

La Figure III-47 et la Figure III-48 donnent quelques exemples de résultats de ces optimisations alors que sont donnés dans le Tableau III-11 pour la pile 1 et le Tableau III-12 pour la pile 2, les différents paramètres identifiés par l'optimisation.

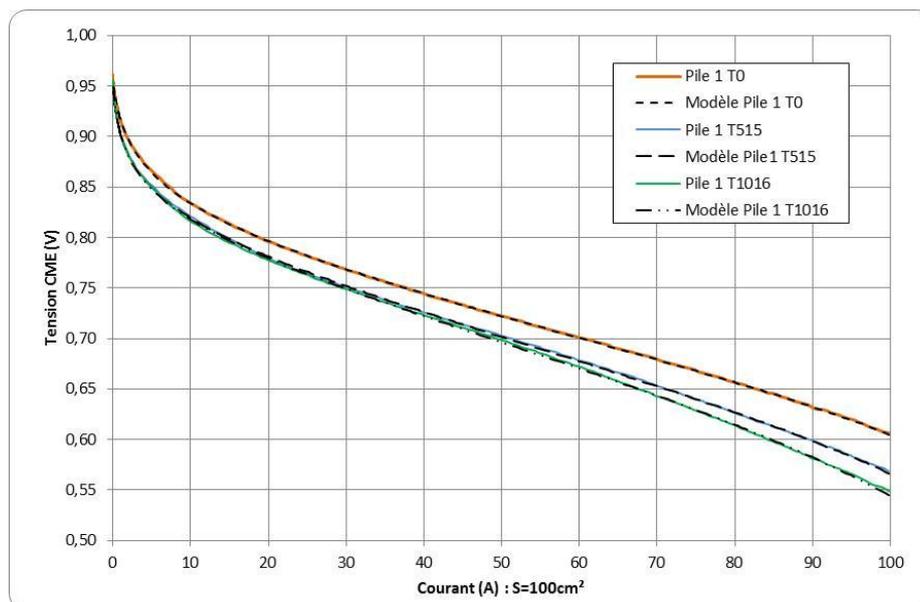


Figure III-47 : Résultats d'optimisation pour les courbes de polarisation tracées par rampe de courant pour la pile 1 à T0, T515 et T1016

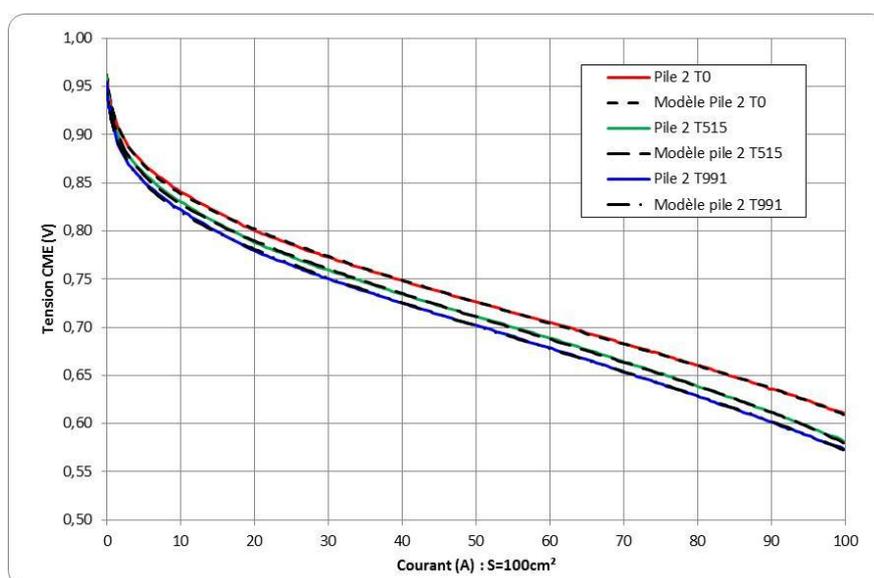


Figure III-48 : Résultats d'optimisation pour les courbes de polarisation tracées par rampe de courant pour la pile 2 à T0, T515 et T991

Pile1	α	i_0 (A)	β_{diff}	$l_{limdiff}$ (A)	ln (A)	$Relec$ (Ω)	$Rlin$ (Ω)	Norme
T0	0,381	0,000821	0,389	120	0,543	0,000890	0,000044	7,28E-05
T35	0,385	0,000615	0,414	115	0,435	0,000890	0,000000	1,03E-04
T182	0,396	0,000414	0,336	116	0,391	0,000890	0,000000	2,16E-04
T343	0,396	0,000385	0,294	121	0,391	0,000880	0,000000	1,70E-04
T515	0,409	0,000281	0,224	128	0,366	0,000917	0,000000	2,80E-04
T666	0,408	0,000267	0,239	123	0,328	0,000917	0,000000	3,24E-04
T830	0,409	0,000264	0,243	120	0,326	0,000917	0,000000	3,57E-04
T1016	0,425	0,000178	0,190	125	0,243	0,000917	0,000000	4,49E-04

Tableau III-11 : Paramètres identifiés par optimisation pour la pile 1
sauf $Relec$ identifié par spectroscopie d'impédance (moyenne sur 3 spectres à 0,2, 0,45 et 0,7 A/cm²)
Résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant

Interactions convertisseurs statiques et piles à combustible

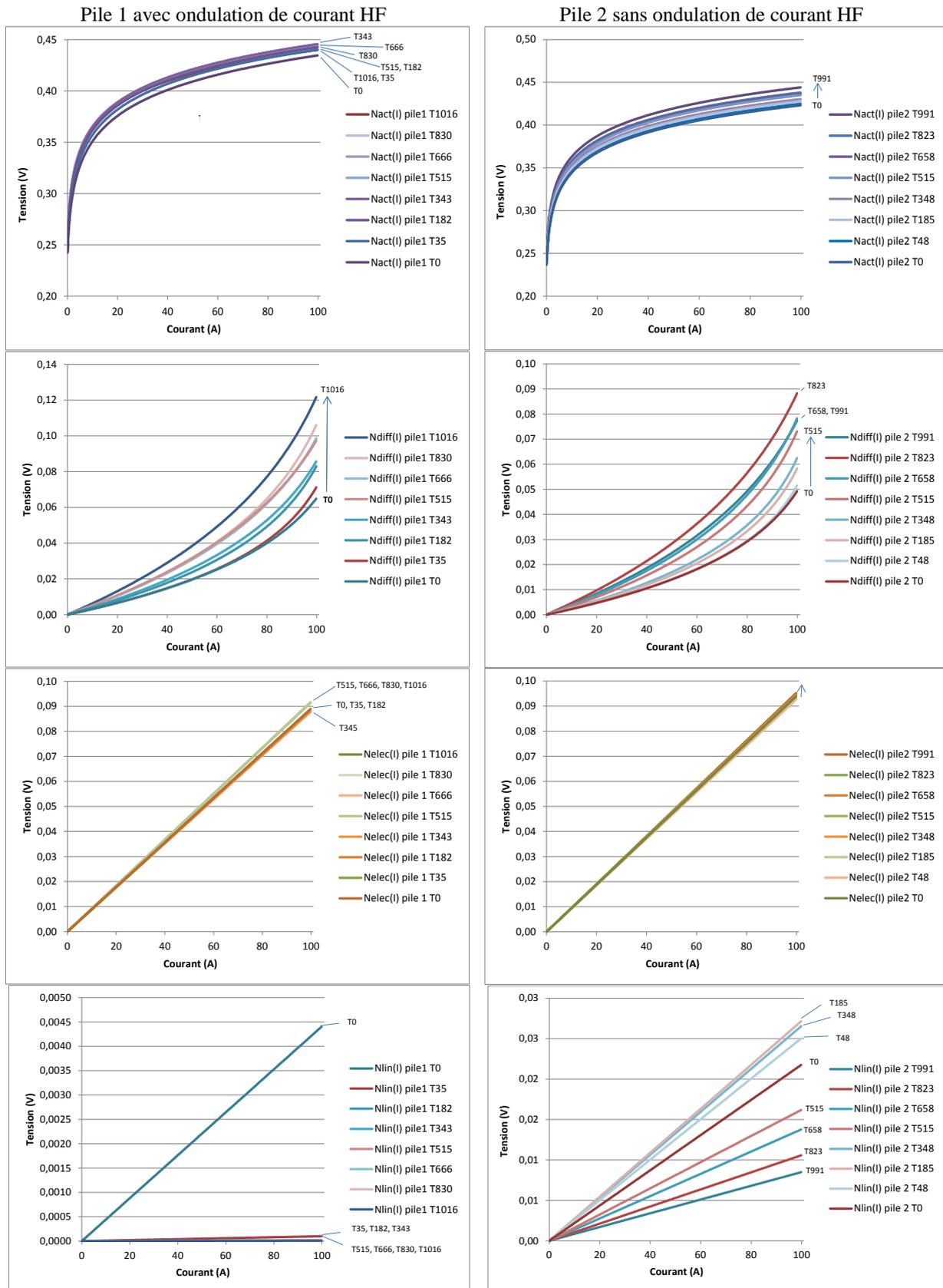
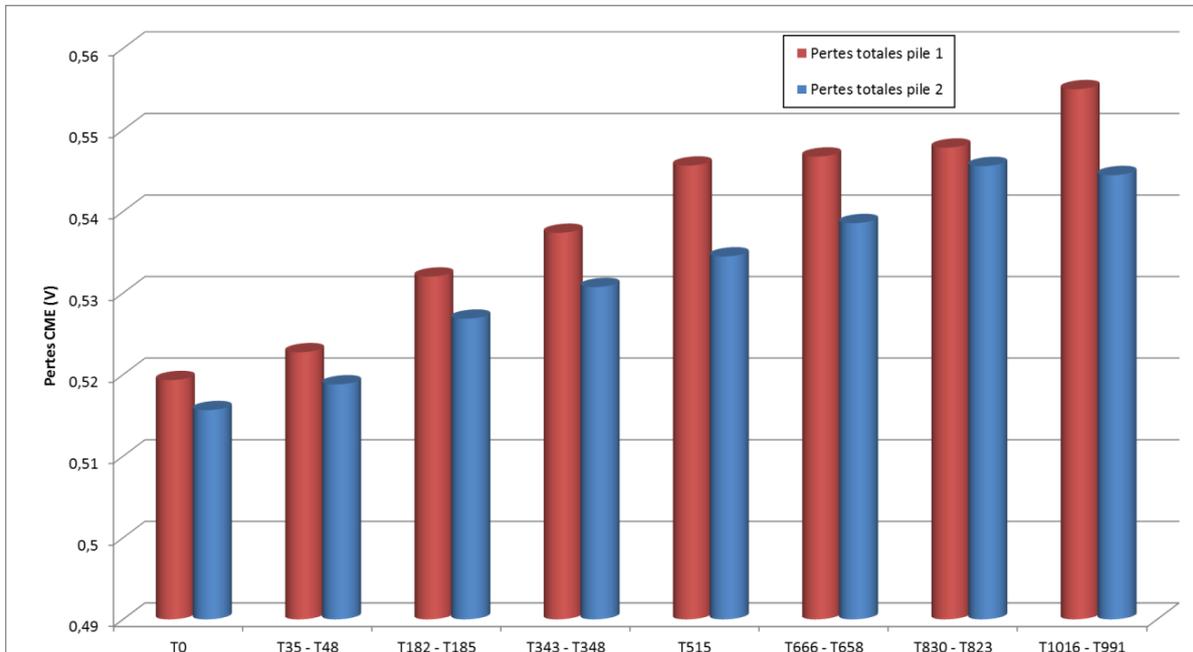


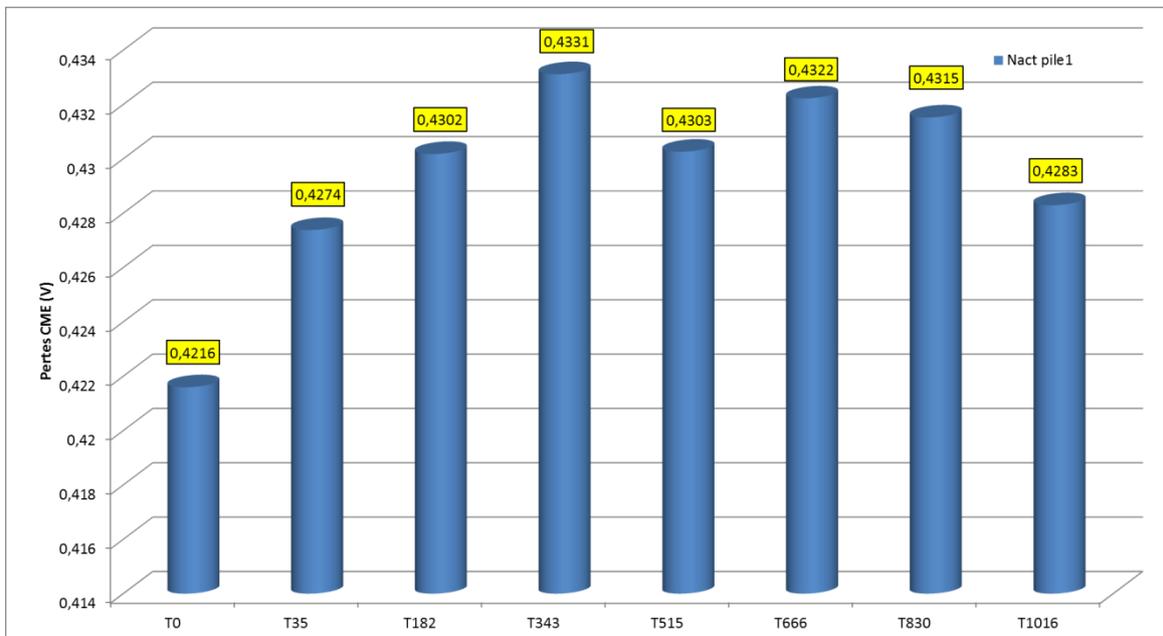
Figure III-50 : Evolutions des pertes issues de la modélisation des courbes de polarisation tracées par rampe de courant (cellule moyenne équivalente)

Sur la Figure III-50 sont maintenant présentées les évolutions de toutes ces pertes

(correspondants à la CME) au fil du temps. On peut remarquer que certaines pertes ne font pas qu'augmenter comme on aurait pu l'envisager et que les évolutions sont différentes avec et sans harmoniques de courant. Pour faciliter notre analyse, nous présentons sur les figures suivantes (Figure III-51, Figure III-52, Figure III-53, Figure III-54 et Figure III-55) les différentes pertes correspondant à la cellule moyenne équivalente pour le point de courant nominal (70 A).



**Figure III-51 : Evolution des pertes totales pour les deux piles à 0,7 A/cm²
Résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant (zoom)**



**Figure III-52 : Evolution des pertes d'activation pour la pile 1 à 0,7 A/cm²
Résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant (zoom)**

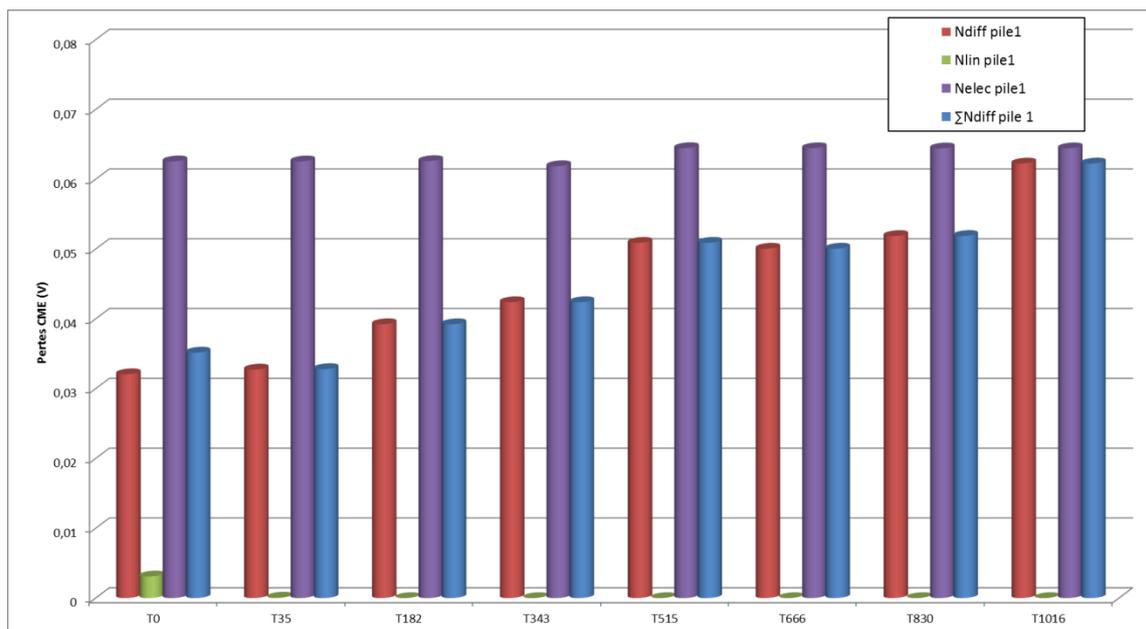


Figure III-53 : Evolution des autres pertes pour la pile 1 à 0,7 A/cm²
Résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant

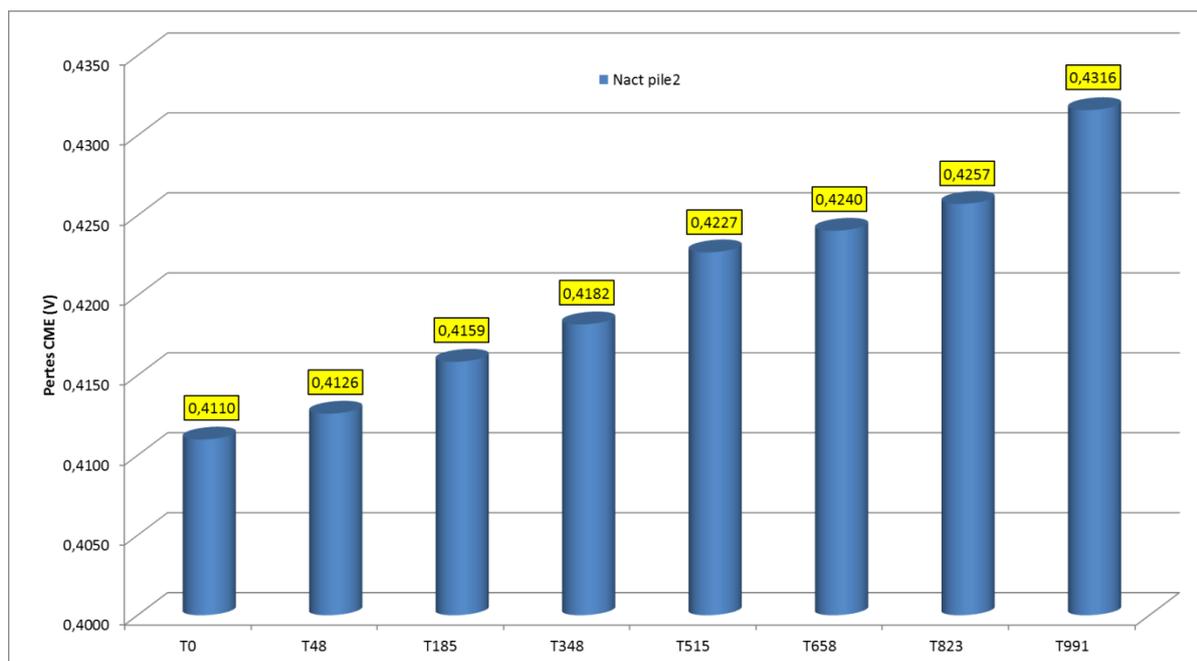
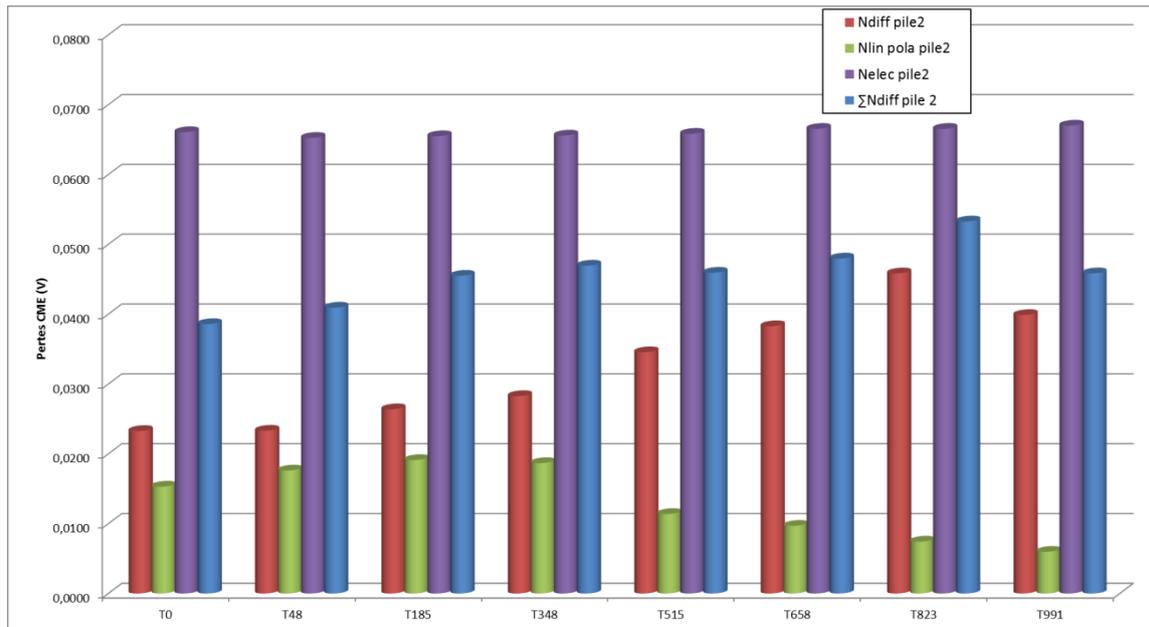


Figure III-54 : Evolution des pertes d'activation pour la pile 2 à 0,7 A/cm²
Résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant (zoom)



**Figure III-55 : Evolution des autres pertes pour la pile 2 à 0.7A/cm²
Résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant**

Les pertes totales (Figure III-51) ne sont pas en fait tout à fait identiques à T0 (écart inférieur à 1%). Nous re-constatons bien que les pertes totales augmentent plus rapidement avec la présence des harmoniques, comme cela avait été mis en évidence au III.4.2.2.1

En observant les quatre dernières figures (Figure III-52, Figure III-53, Figure III-54 et Figure III-55), nous constatons que les pertes d'activation n'évoluent pas de la même manière avec ou sans ondulations de courant. Lors du vieillissement sans ondulation de courant, les pertes d'activation se dégradent lentement et progressivement avec une évolution quasi linéaire. Dans le cas du vieillissement avec ondulation de courant, ces pertes se dégradent dans un premier temps plus rapidement pour ensuite diminuer progressivement. Les valeurs finales atteintes sont assez proches, malgré une évolution très différente avec et sans ondulations de courant. Mais, au final, les pertes d'activation sans ondulation de courant ont bien plus augmenté que celles avec ondulation de courant. Les ondulations de courant semblent avoir réduit la dégradation des pertes d'activation.

Concernant les pertes par diffusion, la progression est à peu près linéaire dans les deux cas, mais la vitesse d'évolution n'est pas du tout la même : les ondulations de courant semblent accroître assez fortement la dégradation de ces phénomènes.

Concernant les pertes électriques, elles semblent peu varier sur ces graphiques.

Nous proposons maintenant un autre regard sur ces données dans le même esprit que pour la partie III.4 afin d'avoir des éléments de comparaison entre toutes les analyses réalisées.

Est présentée dans le Tableau III-13 l'évolution des pertes totales entre les points T0 et T1000 soit l'évolution globale des différentes pertes sur la durée de 1000 heures au point nominal de courant (70A). Les ondulations de courant augmentent significativement (+20%) les pertes totales par rapport à un vieillissement sans ondulation de courant.

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Pile 2 T0	Pile 2 T1000
Pertes totales CME (V)	0,5191	0,5549	0,5146	0,5444
Evolution entre T0 et T1000 (%)	+ 6,9 % (référence pile 1)		+ 5,8% (référence pile 2)	
Comparaison des variations	$\Delta p_{ertes_{avec\ ondulation}} = +0,0358V$ et $\Delta p_{ertes_{sans\ ondulation}} = +0,0298V$ soit +20% de différence (référence pile 2)			

Tableau III-13 : Evolution des pertes totales au point nominal de courant (0,7 A/cm², 70 A) – résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant

Le Tableau III-14 présente l'évolution des différentes pertes entre le début et la fin du vieillissement. Pour la pile 1 ayant cyclé sur harmoniques de courant, les pertes par diffusion sont celles qui se sont le plus dégradées. Pour la pile 2, ayant cyclé sans ondulation de courant, ce sont principalement les pertes d'activation qui se sont dégradées.

De plus, ce tableau fait apparaître que *les ondulations ont fortement accéléré le vieillissement des pertes par diffusion*, et dans une moindre mesure, les pertes électriques.

En revanche, comme affirmé juste avant, *les ondulations de courant semblent avoir ralenti la vitesse de dégradation des pertes d'activation*. Cela rejoint le constat fait au III.4.1.4. Une nouvelle fois, *cela est quelque peu inattendu* puisque nous pensions que les phénomènes d'activation étaient certes « protégés » des ondulations de courant hautes fréquences par les phénomènes de double couche (cf. III.2), mais pas contre le vieillissement normal dû au courant moyen. *Est-ce en relation avec l'exacerbation des phénomènes de pertes dites « réversibles » lors d'un cyclage sur ondulations de courant ?*

	Pile 1 T0	Pile 1 T1000	Evolution (%) (référence pile 1)	Pile 2 T0	Pile 2 T1000	Evolution (%) (référence pile 2)
nact (V)	0,4216	0,4283	+ 1,6 %	0,4101	0,4316	+ 5,2 %
ndiff(V)	0,03225	0,062	+ 92,2 %	0,0232	0,0399	+ 72%
nlin (V)	0,0031	0,00000703	- 98 %	0,0153	0,005977	- 60 %
nelec (V)	0,0625	0,0644	+ 3 %	0,066	0,067	+ 1,5 %
nact (V)	$\Delta p_{ertes_{avec\ ondulation}} = +0,0067V$ et $\Delta p_{ertes_{sans\ ondulation}} = +0,0215V$ soit - 69% de différence (référence pile 2)					
$\sum ndiff(V)$	$\Delta p_{ertes_{avec\ ondulation}} = +0,0272V$ et $\Delta p_{ertes_{sans\ ondulation}} = +0,0073V$ soit +264% de différence (référence pile 2)					
nelec (V)	$\Delta p_{ertes_{avec\ ondulation}} = +0,0019V$ et $\Delta p_{ertes_{sans\ ondulation}} = +0,001V$ soit +90% de différence (référence pile 2)					

Tableau III-14 : Comparaison des différentes pertes à 0.7A/cm² – résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant

Pour terminer cette analyse, observons la Figure III-56 qui illustre la part de la variation de chaque perte dans la dégradation totale pour chaque pile. C'est en fait un regard sous un autre angle des précédents résultats. Pour la pile 1, l'écrasante majorité de la dégradation est due à la dégradation des pertes par diffusion. Pour la pile 2, c'est en revanche la dégradation des pertes d'activation qui constitue très majoritairement la dégradation totale.

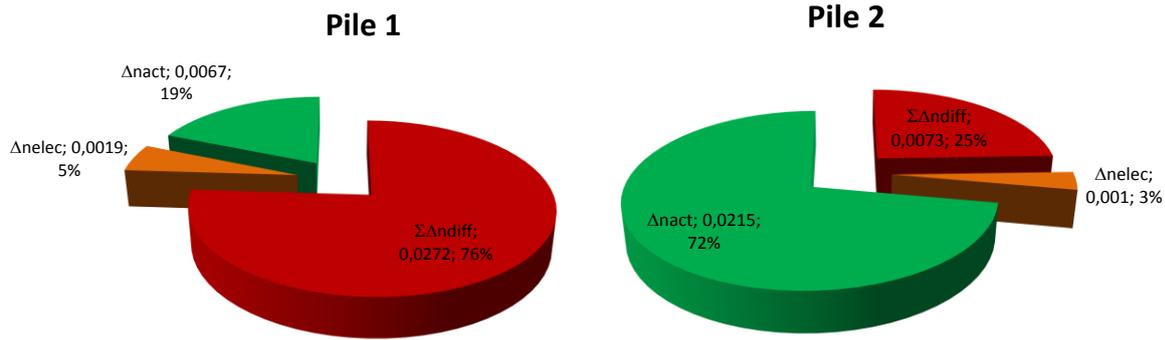


Figure III-56 : Part des variations de chaque perte par rapport à la variation globale des pertes entre T0 et T1000 pour les deux piles (cellule moyenne équivalente) – résultats issus des courbes de polarisation tracées par rampe de courant

III.4.2.3.2. Analyses à partir des spectres d'impédance

Nous avons adopté ici l'analyse multispectres basée sur un modèle d'impédance prédictif en fonction du point de fonctionnement comme exposé au chapitre I. Rappelons que le principe de l'analyse multispectres consiste à identifier un jeu de paramètres unique permettant de décrire simultanément tous les spectres utilisés pour l'identification paramétrique. Le modèle d'impédance, rappelé sur la Figure III-57, met en œuvre des puissances non entières.

Nous ne disposons ici que de trois spectres d'impédance répartis le long de la courbe de polarisation (0,2 A/cm², 0,45 A/cm² et 0,7 A/cm²), ce qui constitue une situation limite pour une telle approche. Une difficulté est ainsi apparue pour identifier le paramètre α (coefficient d'activation) car nous ne disposons pas d'assez de données pour les basses densités de courant. Ainsi, nous avons opté pour injecter la valeur du paramètre α identifié à partir des courbes de polarisation (Tableau III-11 et Tableau III-12) dans notre identification multispectres. La Figure III-58 représente un exemple de résultat obtenu.

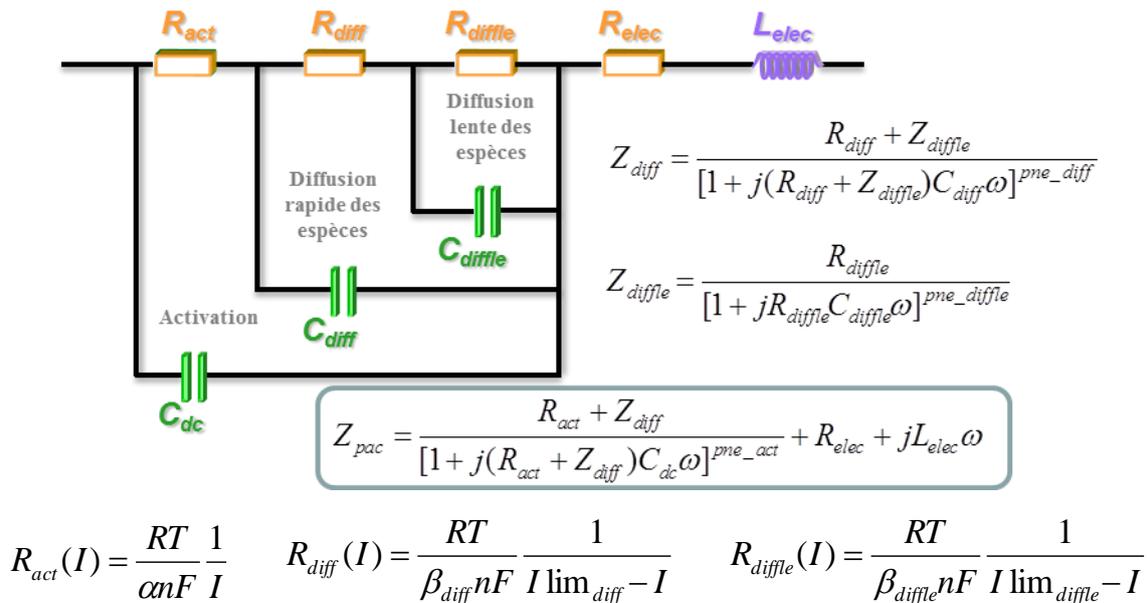


Figure III-57 : Modèle d'impédance utilisé
(pour la représentation circuit de cette figure, tous les puissances non entières sont égales à 1)

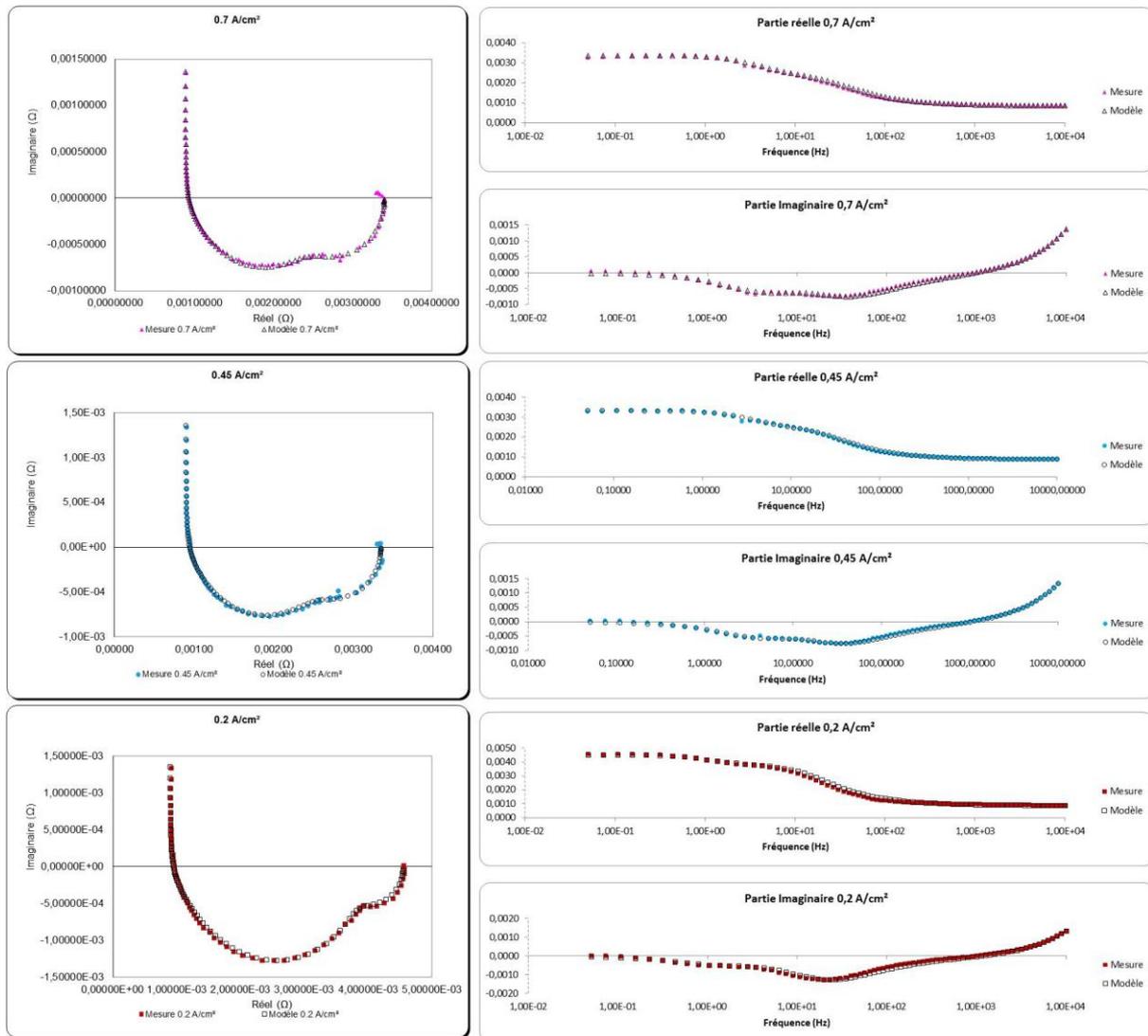


Figure III-58 : Optimisation multispectres pour la pile 1 à T343

Au lieu de présenter les valeurs séparées des paramètres identifiés (β_{diff} , $I_{limdiff}$, β_{diffe} , $I_{limdiffe}$), nous proposons directement sur la Figure III-59 les différentes résistances calculées à partir de celles-ci pour le point nominal de courant (70 A). Rappelons que le paramètre α est issu de la modélisation de la courbe de polarisation.

Même si cela n'apparaît clairement, précisons que nous avons dû faire dépendre du courant les courants limites de diffusion et la résistance électrique, ce qui était attendu.

La Figure III-60 expose tous les autres paramètres identifiés.

Nous remarquons que nous avons légèrement corrigé, dans certains cas, la valeur de L_{elec} en fonction du courant. Rien de significatif à notre sens.

En revanche, nous avons dû faire également dépendre du courant la capacité de diffusion lente. Nous avons dû recourir à cette solution pour bien modéliser l'arc de cercle aux basses fréquences. Ce n'était pas attendu : nous n'avons pas de signification physique claire à ce jour.

Notons enfin qu'un certain nombre de paramètres (C_{dc} , C_{diff} , p_{ne_act} , p_{ne_diff} , p_{ne_diffe}) ont la même valeur pour la pile 1 et la pile 2. Nous noterons que p_{ne_act} n'est pas égal à 0,5 comme attendu.

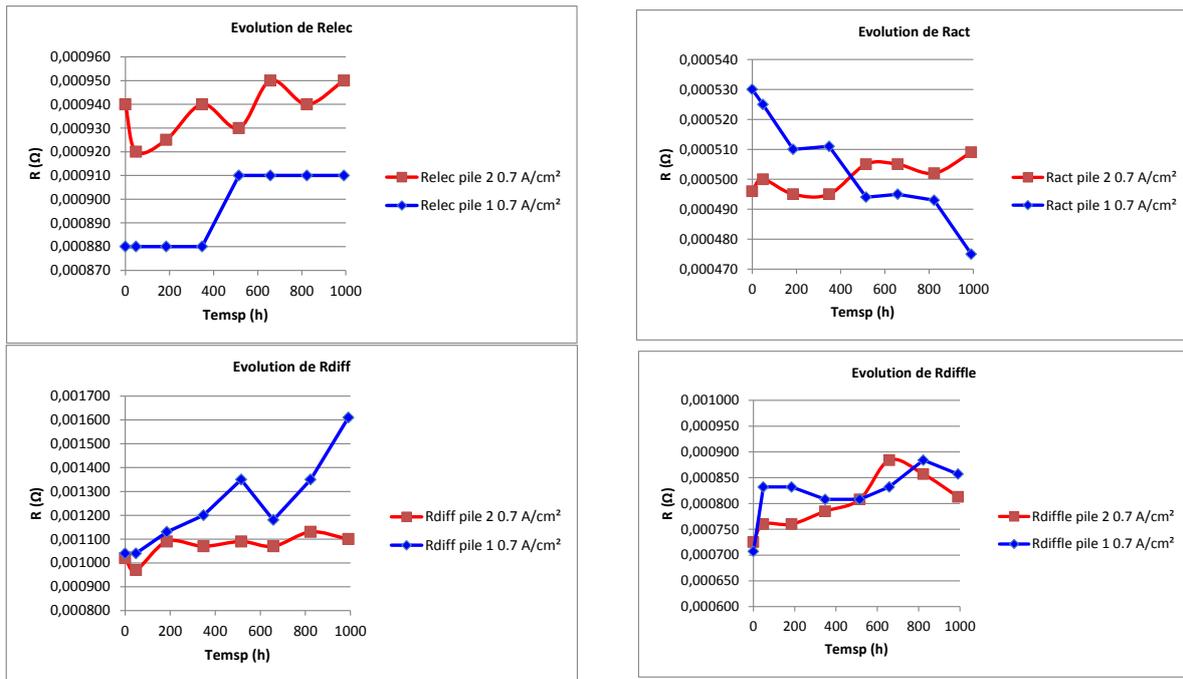


Figure III-59 : Evolution des résistances issues des modélisations des mesures d'impédance au point nominal de courant (0,7 A/cm², 70 A) pour la pile 1 et pour la pile 2

Cdc (F)	Cdiff (F)	Pne_act	Pne_diff	Pne_diffle
3	0,1	0,7	1	1

Pile 1	Lelec (H)			Cdiffle (F)		
	0,2 A/cm ²	0,45 A/cm ²	0,7 A/cm ²	0,2 A/cm ²	0,45 A/cm ²	0,7 A/cm ²
T0	1,90E-08	1,90E-08	2,00E-08	200	70	50
T35	2,00E-08			200	60	50
T182	2,50E-08			220	60	50
T343	2,20E-08			220	60	50
T515	2,20E-08			200	80	50
T666	2,80E-08			200	75	50
T830	2,35E-08			200	55	45
T1016	2,15E-08			200	75	45

Pile 2	Lelec (H)			Cdiffle (F)		
	0,2 A/cm ²	0,45 A/cm ²	0,7 A/cm ²	0,2 A/cm ²	0,45 A/cm ²	0,7 A/cm ²
T0	1,70E-08			200	110	60
T48	1,46E-08	1,43E-08	1,42E-08	200	90	55
T185	1,90E-08	2,00E-08	2,00E-08	200	90	50
T348	2,28E-08	2,40E-08	2,35E-08	160	90	50
T515	1,50E-08			190	90	50
T658	1,80E-08			180	100	60
T823	2,00E-08			160	90	50
T991	1,50E-08			160	90	50

Figure III-60 : Paramètres identifiés pour le modèle des spectroscopies d'impédance (hors α , β_{diff} , β_{diffle} , β_{diffle}) de la pile 1 et de la pile 2

Comparons à présent la Figure III-59 aux Figure III-52, Figure III-53, Figure III-54 et Figure III-55.

Nous constatons que l'évolution de R_{diff} suit bien celle de η_{diff} aussi bien pour la pile 1 que pour la pile 2.

R_{diff} suit bien celle de η_{lin} pour la pile 2 aussi bien en ce qui concerne l'évolution temporelle que concernant l'ordre de grandeur numérique. Il existe bien un R_{diff} pour la pile 1, mais il n'y a quasiment pas de η_{lin} identifié pour la pile 1 : la comparaison est donc délicate et confirme qu'il est difficile dans certains cas de séparer les phénomènes de diffusion lents et rapides à partir de la seule de courbe de polarisation. L'approche multispectres d'impédance le permet si le nombre de spectres est suffisant.

Pour terminer cette comparaison, l'évolution de R_{act} devrait être très cohérente avec η_{act} puisque nous réutilisons les valeurs de α déterminées à partir de la courbe de polarisation : c'est vrai pour la pile 1 et pas pour la pile 2. Mais ne perdons pas de vue que i_o intervient dans η_{act} et vient influencer son évolution, alors que par hypothèse R_{act} ne dépend pas de i_o (cf. chapitre I). Cet aspect reste à approfondir.

Nous présentons dans le Tableau III-15, l'évolution des différentes résistances sur la durée des 1000 h pour le point de courant nominal que nous mettons en regard des valeurs trouvées dans le Tableau III-10. ***Nous retrouvons bien une forte dégradation sur les phénomènes de diffusion, surtout dans la couche active ainsi qu'une dégradation de la résistance électrique pour la pile ayant subi des ondulations de courant.***

Pile 1 avec ondulation de courant HF				Pile 2 sans ondulation de courant HF			
RHF	+4.3%	Relec	+3%	RHF	+1.6%	Relec	+1.4%
RBF	+22%	Ract	-10%	RBF	+6.2%	Ract	+2.62%
		Rdiff	+54.81%			Rdiff	+7.84%
		Rdiffle	+21.22%			Rdiffle	+12.14%

Tableau III-15 : Evolution des différentes résistances au point nominal de courant (0,7 A/cm², 70 A)

Nous nous attendions à percevoir un impact sur la capacité de double couche car c'est elle qui est supposée filtrer toute les hautes fréquences, mais celle-ci, suivant nos identifications, ne varie pas dans le temps et est même égale pour les deux piles. Les harmoniques de courant n'ont donc pas eu un effet dégradant sur cette capacité et de façon plus générale la résistance d'activation a même été diminuée. Afin d'approfondir cette constatation, d'autres essais devront être réalisés en incluant l'impact des harmoniques de courant sur les différents phénomènes en fonction de la fréquence et de l'amplitude du courant. Ces informations seront très importantes pour les concepteurs de convertisseurs statiques en vue de leur dimensionnement.

Globalement, nous pouvons conclure que cette approche multispectres d'impédance a donné des résultats cohérents avec ceux issus des courbes de polarisation tracées en rampe de courant. Malgré tout, nous sommes convaincus qu'il aurait fallu disposer de plus de spectres le long de la courbe de polarisation pour mieux caractériser l'activation notamment.

III.4.2.4. Vérification de l'effet de la capacité de double couche

Des essais additionnels ont été réalisés avec la pile 2 avec pour objectif de vérifier, une nouvelle fois, le filtrage des courants hautes fréquences par les phénomènes de double couche. Sur la Figure III-61 sont représentées trois réponses de la tension du stack (pile 2) à une ondulation de courant triangulaire correspondant à celle de l'essai sur la pile 1 pour trois fréquences différentes. Ces trois relevés permettent d'estimer la valeur de la résistance électrique totale du stack, si toutefois il y a bien un filtrage haute fréquence par la capacité de double couche électrochimique comme supposé [FON-2005] et négligeant en première approche l'effet inductif :

$$\text{Relec } (\Omega) = \frac{\Delta V_{\text{stack}} (V)}{\Delta I_{\text{stack}} (A)} \quad \text{(III- 8)}$$

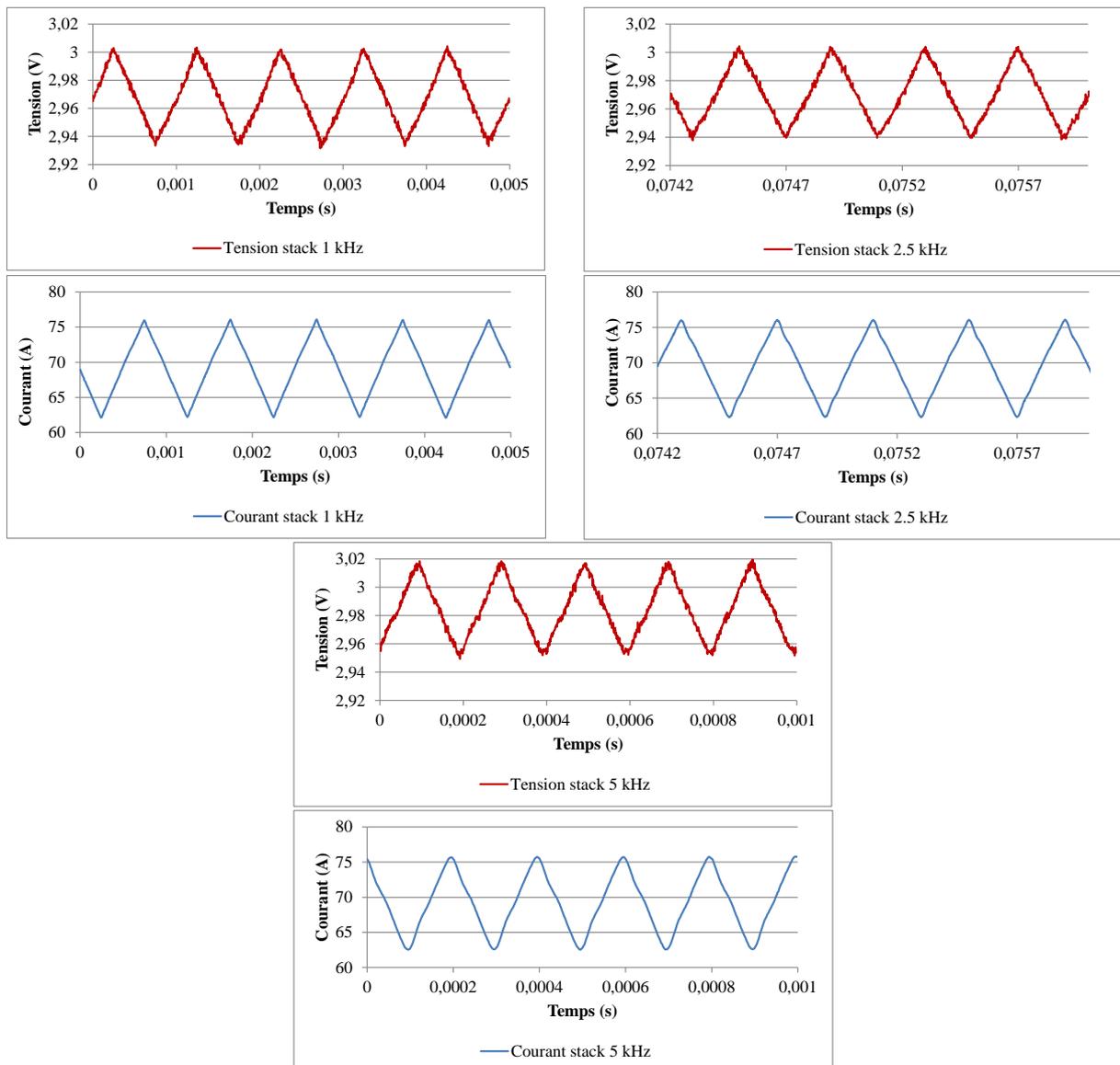


Figure III-61 : Réponses en tension du stack pour différentes fréquences d'ondulations de courant

Les valeurs calculées sur ces essais pour la résistance électrique du stack puis celle de la cellule moyenne équivalente sont données dans le Tableau III-16.

Fréquence (Hz)	Relecstack (Ω)	Relec CME (Ω)
1000	0,00485	0,00097
2500	0,00442	0,000884
5000	0,00478	0,000956

Tableau III-16 : Estimation de la résistance électrique à partir de l'ondulation de courant HF et de l'ondulation de tension HF

Cet essai ayant été fait en fin de campagne globale, il doit correspondre à la résistance électrique identifiée sur la pile 2 au temps $t=T1000$. Nous avons pour ce point temporel une valeur de la résistance électrique pour la cellule moyenne équivalente de l'ordre de 0,00095 Ω . C'est bien cet ordre de grandeur que nous retrouvons dans ces essais. L'effet de filtrage des ondulations de courant haute fréquence par les phénomènes de double couche est donc ainsi confirmé.

III.5. VERS L'ETUDE DES INTERACTIONS CONVERTISSEURS STATIQUES/ ELECTROLYSEURS

Nous cherchons ici à démontrer que les phénomènes de double couche vont jouer un rôle fondamental dans les interactions convertisseurs statiques/ électrolyseurs du même ordre que dans les interactions convertisseurs statiques/ piles à combustible. Cette première étude a été menée sur un électrolyseur de faible puissance fabriquée par la société H-TEC.

Tout d'abord, cela nous a permis de valider un modèle quasi-statique similaire (aux signes près) à celui de la pile conformément à ce qui est exposé dans le chapitre I et comme cela sera repris dans le chapitre IV. Les hypothèses pour ce modèle sont les suivantes :

- On suppose être en quasi-statique
- On suppose que les phénomènes de diffusion se comportent linéairement.

Le modèle proposé est le suivant (en supposant $I \gg I_0$; I_n négligé) :

$$U_{elyz} = E_{rev} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) + (R_{diff\ liné} + R_{elec}) I \quad \text{(III- 9)}$$

La résistance électrique sera identifiée à partir d'une spectroscopie d'impédance.

Une première identification est présentée sur la Figure III-62.

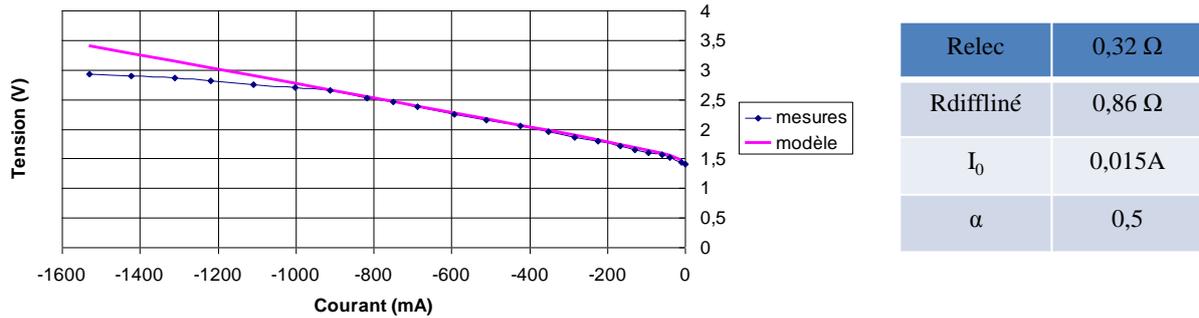


Figure III-62 : Identification des paramètres du modèle quasi-statique pour un électrolyseur PEM H-TEC

Le modèle se comporte bien sur la partie avant le changement de pente. Il est illustré que la résistance électrique ne peut à elle seule justifier la partie « linéaire » de la courbe de polarisation : les phénomènes de diffusion (et les phénomènes d'activation d'ailleurs) sont bien à considérer. Nous n'avons pas à ce jour d'explications pour le comportement mesuré aux « grandes » densités de courant, zone sur laquelle le rendement de l'électrolyseur s'améliore notablement.

Revenons à nos objectifs initiaux concernant la mise en évidence du rôle des phénomènes de double couche face aux ondulations de courant. Sur la Figure III-64, nous montrons la réponse en tension de l'électrolyseur à l'application de créneaux de courant d'une amplitude de 0,7 A à la fréquence de 10 kHz.

Pour démontrer le rôle de filtrage des phénomènes de double couche, nous allons poser les hypothèses suivantes :

- les créneaux haute fréquence sont totalement filtrés par C_{dc}
- les pertes d'activation et de diffusion ($\eta_{act} + \eta_{diffiné}$) ne dépendent alors que du courant moyen
- la dynamique de diffusion est non sollicitée à cette fréquence.

Ce qui nous amène au modèle électrique équivalent suivant :

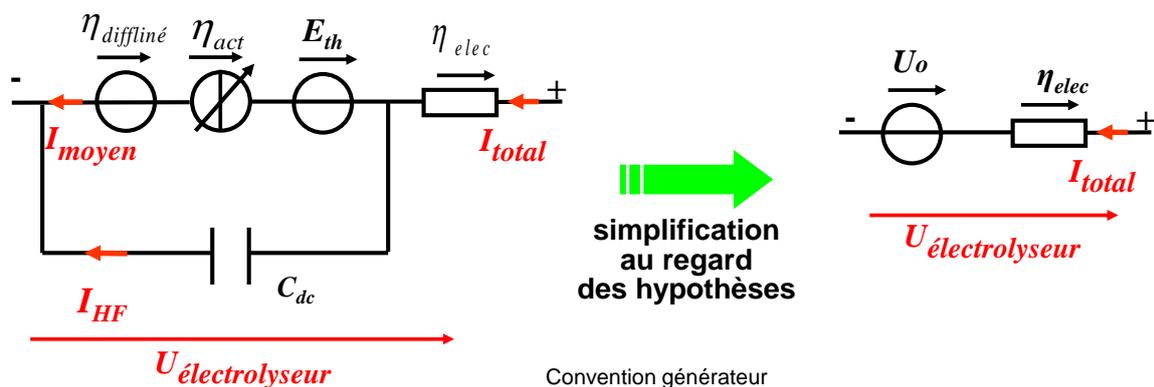


Figure III-63 : Modèle circuit pour prédire une réponse à des créneaux de courant HF

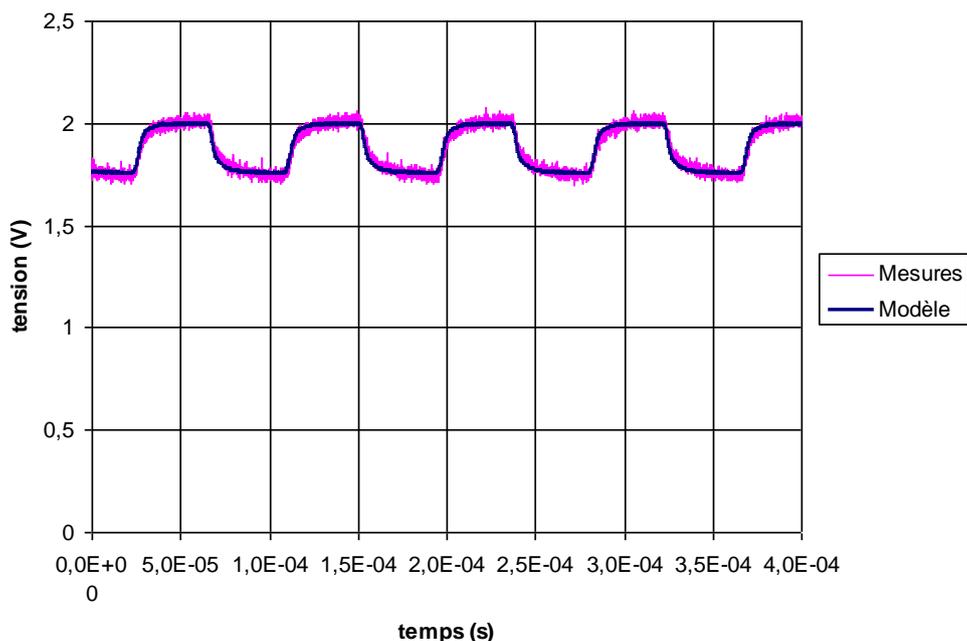


Figure III-64 : Réponse de l'électrolyseur à des créneaux de courant HF

En injectant le courant total mesuré dans ce modèle simplifié et en identifiant les deux paramètres U_0 et $Relec$, nous trouvons :

$$U_0 \approx 1,75 \text{ V}$$
$$Relec \approx 0,35 \Omega$$

On retrouve une valeur de $Relec$ très proche de celle identifiée par spectroscopie d'impédance. Le modèle simplifié fonctionne très bien et nous pouvons considérer que nos hypothèses sont validées : le phénomène de double couche électrochimique filtre donc bien les courants hautes fréquences.

Toutes les questions qui se posent pour la pile en termes d'interactions avec leurs convertisseurs se posent aussi pour l'électrolyseur. Des études seront donc aussi à mener sur ces interactions.

III.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons analysé différentes caractérisations en vue de déterminer s'il y a un impact ou pas des harmoniques de courant sur la durée de vie d'une pile à combustible.

La Figure III-65, le Tableau III-17 et Tableau III-18 proposent une synthèse des résultats obtenus pour trois types de caractérisation.

	Balayages sinus 10mHz		Polarisation en escalier (0.278mHz)		Polarisation par rampe (0.49mHz)	
	Pile 1	Pile 2	Pile 1	Pile 2	Pile 1	Pile 2
Δn_{act} (V)	-0,001V	+0,021V	+0,0181V	+0,0043V	+0,0067V	+0,0215V
$\Sigma \Delta n_{diff}$ (V)	+0,017V	+0,012V	+0,0394V	+0,0209V	+0,0272V	+0,0073V
Δn_{elec} (V)	+0,0042V	0V	+0,0018V	-0,0002V	+0,0019V	+0,001V

Tableau III-17 : Comparaison des différentes variations pertes à 0.7A/cm²

	Balayages sinus 10mHz	Polarisation en escalier (0.278mHz)	Polarisation par rampe (0.49mHz)
Total	-39%	+117%	+20%
Δn_{act} (V)	-78%	+321%	-69%
$\Sigma \Delta n_{diff}$ (V)	+41,7%	+88,5%	+264%
Δn_{elec} (V)	++%	+800%	+90%

Tableau III-18 : Comparaison des différentes variations pertes à 0,7 A/cm² ; différence pile1/pile2 en prenant la pile 2 pour référence

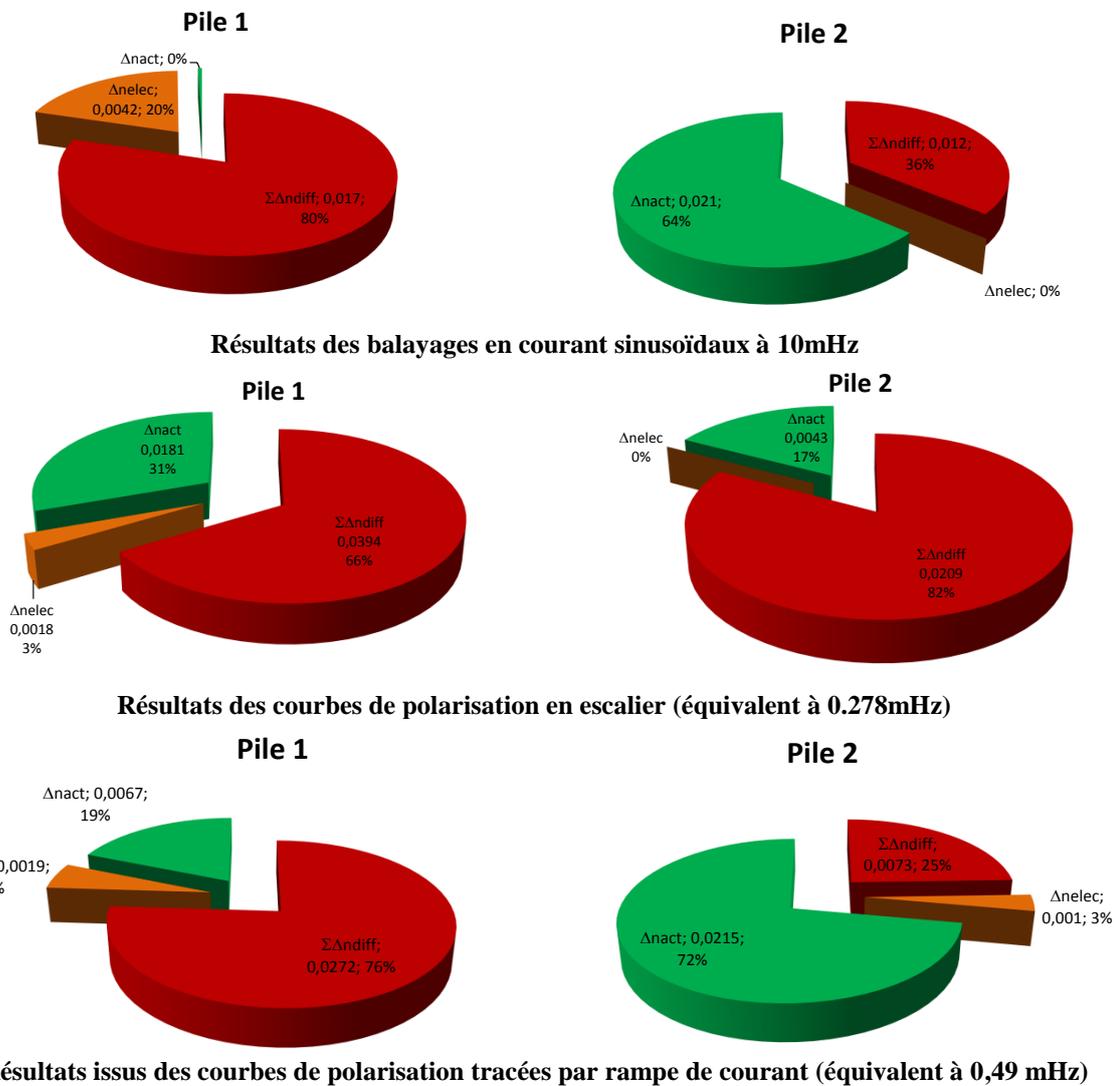


Figure III-65 : Part des variations de chaque perte par rapport à la variation globale des pertes entre T0 et T1000 pour les deux piles (cellule moyenne équivalente)

Les caractérisations par balayages et par rampe donnent des tendances proches pertes par pertes, mais arrivent à une conclusion finale opposée. Selon nous, l'explication la plus probable pour expliquer cette incohérence finale est que nous ne sommes pas partis de conditions initiales identiques pour les deux piles dans le cas des balayages (Figure III-29), contrairement au tracé par rampe (Figure III-40).

Ces deux analyses tendent à dire que les harmoniques de courant ralentiraient la dégradation des phénomènes d'activation. Ce résultat, s'il se confirmait, est très surprenant : les phénomènes de double couche ne filtrent en effet que les ondulations de courant (comme cela a été confirmé à la fin du chapitre) et naturellement pas sa valeur moyenne.

A l'opposé, il en ressortirait que les ondulations de courant accélèreraient assez fortement la dégradation des phénomènes de diffusion, et dans une moindre mesure la résistance électrique (majoritairement la résistance des membranes). Les analyses multispectres d'impédance nous pousseraient même à affirmer que la ***dégradation se situerait majoritairement au niveau de la diffusion rapide dans la couche d'activation.*** Nous attendions ce résultat pour la résistance électrique, mais pas pour les phénomènes de diffusion que nous pensions également protégés par les phénomènes de double couche.

Si cela se confirmait, il nous faudrait alors peut-être reconsidérer notre modèle dynamique fort signal proposé au chapitre I quant aux imbrications dynamiques des phénomènes de diffusion et de double couche. Mais ne perdons pas de vue le phénomène inexplicé à ce jour qui génère des pertes réversibles lors du cyclage : peut-être y-a-t-il un lien fort avec ce que nos analyses laissent apparaître ?

Les caractérisations en escalier iraient dans le même sens pour la pile 1 que les deux autres caractérisations, sauf en ce qui concerne les pertes d'activation. Pour la pile 2, les résultats sont en revanche très différents. Nous sommes tentés de pousser la piste des conséquences du stockage d'un mois de cette pile, conséquences qui se manifesteraient fortement lors de ces caractérisations très lentes en escalier, et beaucoup moins lors des balayages très rapides comparativement. Ainsi, le stockage aurait fortement dégradé les capacités diffusives du stack.

A l'issue de ces analyses en profondeur, nous ne pouvons que conclure à l'impact des harmoniques de courant sur la durée de vie d'une pile à combustible. Cette conclusion demande toutefois à être validée par d'autres essais de vieillissement qui pourront être complétés par l'exploration de plusieurs fréquences et amplitudes de courant concernant les harmoniques de courant. La dissociation des phénomènes tentée dans ce chapitre montre qu'il y a encore bien des choses à comprendre.

Ces réflexions pourront logiquement être étendues au cas de l'électrolyseur PEM au regard de la similitude de comportement avec une pile à combustible PEM constatée face à des ondulations de courant, comme cela a été annoncé dans [LOP-2009].

En termes de méthodologie de caractérisations, nos travaux prouvent qu'une réflexion approfondie devra être menée pour tirer toute l'essence d'essais futurs.

CHAPITRE IV

VALIDATION DE LA MODELISATION PROPOSEE D'UN ELECTROLYSEUR PEM

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la validation de notre modélisation d'un électrolyseur PEM présentée dans le chapitre I. Celle-ci s'est faite dans le cadre du projet ANR « AIRELLES » qui visait à faire émerger de nouveaux matériaux pour l'électrolyseur PEM. Nous commencerons ce chapitre par un état de l'art des différentes technologies, puis sur la modélisation d'un électrolyseur PEM. Après avoir présenté les moyens expérimentaux et les campagnes de caractérisation menées sur un électrolyseur fabriqué par la société Hélium Hydrogen Power, nous commencerons par rappeler deux méthodes pour le traçage de la courbe de polarisation pour ensuite les comparer. Suivra ensuite une analyse qualitative des différents balayages en courant de fortes amplitudes.

Suivra ensuite notre cheminement pour valider notre modélisation : approche multi spectres d'impédance, couplage de cette approche avec la courbe de polarisation, suivi du couplage du tout avec l'approche dynamique fort signal. Nous terminerons par une approche multi balayages sinusoïdaux basses fréquences. Tous ces procédés ont été présentés dans le chapitre I.

IV.1. ETAT DE L'ART

A qui revient la paternité de l'électrolyse de l'eau ? Cette question n'est pas évidente car il apparaît dans la littérature plusieurs versions : [MIL2007] l'attribue à William Nicholson (1753-1815), chimiste anglais qui, après avoir lu les travaux de Volta sur les batteries électriques, construisit une pile. C'est durant ces essais qu'il découvrit, par hasard, qu'en immergeant les extrémités des conducteurs électriques dans l'eau, celle-ci était décomposée en molécules d'hydrogène et d'oxygène (1800). [TRA-1999] avait aussi attribué cette paternité à William Nicholson, mais également à Sir Anthony Carlisle (1768-1840), chirurgien anglais. Toutefois [TRA-1999] a reconnu qu'il aurait dû être plus prudent dans ses écrits et parler d'observation plutôt que de découverte. [LEV-1999], repris par [RAS-2001], explique que la première découverte et interprétation de la décomposition de l'eau par électrolyse a été réalisée en 1789 par Adrian Paets van Troostwijk (1752-1837) qui était un commerçant d'Amsterdam, et son ami Johan Rudolph Deiman (1743-1808) qui était médecin. Ils ont notamment remarqué une recombinaison des gaz par explosion pour donner de l'eau. Cette constatation avait déjà été démontrée par Henry Cavendish (1731-1810) en 1784 par la synthèse de l'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène. Le nom hydrogène a été donné par Antoine Lavoisier (1743-1794), qui vient du grec « hydro » et « gène » pour signifier qui engendre l'eau. C'est le nom qu'il a donné au gaz appelé « air inflammable » mis en évidence par Henry Cavendish en 1766. Il s'agit du gaz noté H_2 dont le nom scientifique est « dihydrogène » mais encore couramment appelé hydrogène comme nous le faisons dans ce manuscrit.

IV.1.1. Etat de l'art sur les technologies des électrolyseurs d'eau

Il existe trois technologies d'électrolyseur d'eau. Chacune d'elle dépend de la nature de l'électrolyte utilisé, d'où découle leur température de fonctionnement.

- Les électrolyseurs alcalins qui utilisent un électrolyte liquide, généralement une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH).

- Les électrolyseurs à oxyde solide (SOE : Solid Oxide Electrolyser) utilisent un électrolyte en céramique.
- Les électrolyseurs PEM (Proton exchange membrane) qui utilisent un électrolyte solide à membrane polymère conductrice de proton (typiquement du Nafion).

La technologie la plus mature et la plus utilisée actuellement est l'électrolyse alcaline. Sur la Figure IV-1, nous montrons un électrolyseur alcalin utilisé dans le cadre du projet Althytude. Ce projet a été coordonné par GDF SUEZ et accueilli par la communauté urbaine de Dunkerque. Son objectif était de tester le fonctionnement de bus alimentés à l'Hytane : un mélange de gaz naturel (80%) et d'hydrogène (20%). Ce nouveau carburant fut testé sur site réel et son intérêt technique et économique fut évalué [WEBHAL].



Figure IV-1 : Station de production d'hydrogène dans le projet ALTHYTUDE (ALternative Hydrogène dans les Transports Urbains à Dunkerque).

Electrolyseur alcalin permettant une production d'hydrogène de 4 Nm³/h sous une pression de 10 bar. Puissance électrique : 20 kVA. Consommation moyenne d'eau : 12 l/h

Le Tableau IV-1 issu de [SMO-2010] donne les deux demi-réactions pour chaque électrode et les porteurs de charges pour les différents types d'électrolyseurs.

Technologie	Electrode négative	Porteur de charge	Electrode positive
Electrolyse alcaline	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	OH^-	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$
Electrolyse PEM	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	H^+	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$
Electrolyse haute température	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$	O^{2-}	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

Tableau IV-1 : Réactions et porteurs de charge pour différents types d'électrolyseurs d'eau

Dans le Tableau IV-2, nous trouvons les principales données techniques de ces trois familles d'électrolyseurs [ASS-2008][RAB-2008][PET-2011][HOL-2009][GRI-2005].

	Type d'électrolyse		
	Alcaline	PEM	SOE
Température de fonctionnement (°C)	40 - 90	20 - 100	700 - 1000
Pression de fonctionnement (bars)	3 - 30	1 - 400	50
Consommation électrique (kWh/Nm ³ de H ₂)	4 - 5	6	3 - 3.5
Rendement énergétique (%)	70 - 90	80 - 90	80 - 90
Durée de vie (ans)	15 - 20	15 - 20	??
Etat de développement	Commercialisé	Développement	Recherche

Tableau IV-2 : Données techniques actuelles sur les différentes familles d'électrolyseurs

Ce dernier tableau montre que l'électrolyse alcaline et PEM se retrouvent dans les mêmes gammes de températures de fonctionnement. Ces deux procédés se retrouvent donc en concurrence. De plus, à ce jour, ce sont les deux seules technologies que nous trouvons sur le marché. Nous allons dans le Tableau IV-3 comparer les principales caractéristiques de ces deux technologies [NEW-2008][ASS-2007][RAB-2008].

Caractéristiques	Type d'électrolyse	
	Alcaline	PEM
Electrolyte	Solution aqueuse (principalement KOH)	Membrane polymère solide (Nafion)
Densité de courant (A/cm ²)	<0.4A/cm ²	2 A/cm ²
Fiabilité	Utilisation commerciale éprouvée.	Haute fiabilité dans le temps (utilisation spatiale, sous-marins)
Avantages	Actuellement le coût le plus bas avec de bons rendements	Électrolyte solide (pas de pièces mobiles, pas de liquide corrosif); fortes densités de courant ; conception compacte; grande production de gaz sous pression; peut fonctionner à haut ΔP
Inconvénients	Faible densité de courant; électrolyte liquide ; maintenance ; auxiliaires souvent nécessaires pour la compression du gaz.	Le coût élevé des membranes polymères et des catalyseurs en métal noble; processus de fabrication compliqués et coûteux

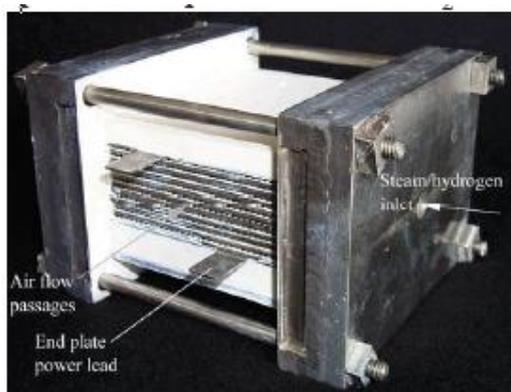
Tableau IV-3 : Comparaison des technologies alcaline et PEM

L'électrolyse devient une option intéressante pour le stockage des énergies renouvelables [BUS-2003][DAR-2010][BAR2-2005][AGB-2000][BIL-2006][BER-2005]. Cependant dans [NEW-2008] et [MIL-2007], il est noté que les électrolyseurs alcalins doivent avoir des modes de fonctionnement statiques et n'apprécient pas les alimentations fluctuantes. Il semblerait que les technologies PEM acceptent davantage, quant à elle, ces modes de

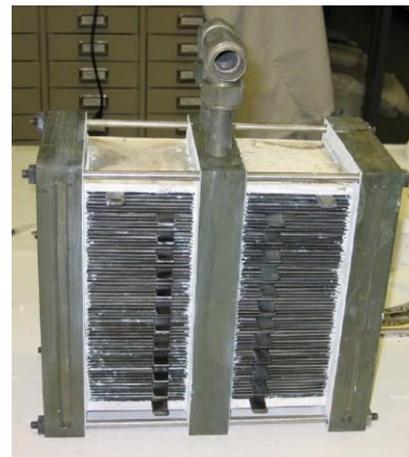
production transitoires permettant d'envisager des couplages avec des éoliennes ou des panneaux photovoltaïques par exemple. Restons cependant prudents, par rapport à l'impact de ces modes de production sur leur durée de vie dont les études évoquées au chapitre III restent à mener.

Des fonctionnements à des densités de courant plus hautes permettent à l'électrolyseur PEM d'être moins volumineux pour une même production de gaz, cependant, une mauvaise homogénéité de la répartition des lignes de courant au niveau des différentes interfaces peut avoir des conséquences sur la durée de vie des assemblages membrane électrodes. La technologie PEM bénéficie des avancées faites sur les piles à combustibles du même type. Rappelons que c'est cette technologie que nous étudierons dans ce chapitre.

Même si nous ne l'étudions pas pour l'instant, la technologie haute température reste une solution très prometteuse pour le futur car elle bénéficie d'un très bon rendement énergétique. Son seul obstacle vient de sa température de fonctionnement, mais dans [LAB-2006], il est évoqué une étude utilisant la géothermie comme source d'énergie pour chauffer l'eau jusqu'à 200°C. Puis cette vapeur est chauffée jusqu'à 900°C afin d'être utilisée par l'électrolyse haute température. Une partie de l'énergie nécessaire au réchauffement de la vapeur sera récupérée par les calories perdues lors du fonctionnement de l'électrolyseur. Cette solution technique permettrait de faire diminuer la consommation électrique de ce mode de production et donc les coûts de production des gaz.



Stack SOE 10 cellules [WEBHYD]



Stack SOE 60 cellules [WEBWIK]

Figure IV-2 : Photos de stack SO-E (Solid Oxid Electrolyzer)

IV.1.2. Etat de l'art sur la modélisation des électrolyseurs PEM

Les travaux de modélisation des piles à combustibles PEM sont de loin beaucoup plus avancés que ceux des électrolyseurs du même type. Nous allons dans ce paragraphe faire un rapide état de l'art des différentes méthodes de modélisation que nous avons recensées à ce jour.

Dans [BUS-2004], les auteurs utilisent un modèle empirique qui, par utilisation des résultats expérimentaux, permet d'avoir l'influence de la pression et de la température. Ils couplent ainsi un modèle électrique avec les modèles thermiques et fluidiques.

[SOL-2009] et [LEB-2009] utilisent un modèle quasi-statique couplé à un modèle thermique dynamique. De même pour [SHE-2011] où le modèle permet de valider l'utilisation de matériaux différents pour les électrodes ainsi que différentes surfaces catalytiques actives.

[MAR-2009] utilise un modèle correspondant à la courbe de polarisation théorique qui prend en considération les changements de température et de pression. Nous montrons, sur la Figure IV-3, l'influence de la pression et de la température sur le potentiel à vide.

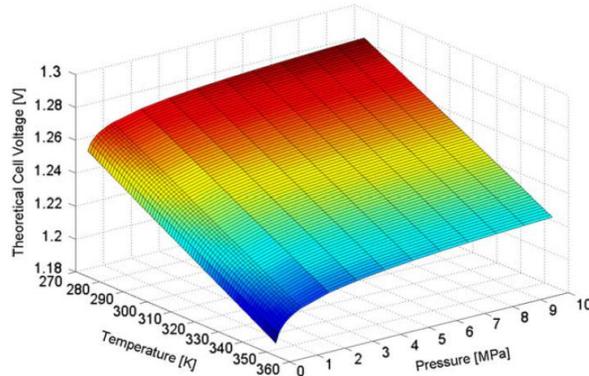


Figure IV-3 : Potentiel à vide en fonction de la pression et de la température [MAR-2009]

[ATL-2011] utilise un modèle électrique assez simple prenant en compte les effets de la température et de la pression afin d'analyser aisément le comportement des systèmes d'énergie électrique où cette énergie sera stockée sous forme chimique par le biais de l'hydrogène.

Une modélisation prédictive des performances d'un électrolyseur PEM est décrite dans [BEC-2009]. Les modèles prédictifs sont construits à partir de réseaux de neurones dont l'apprentissage est issu d'essais expérimentaux. Ces réseaux peuvent comporter une ou plusieurs couches suivant la complexité du système à modéliser. Dans [BEC-2009], il est utilisé un réseau à six couches (Figure IV-4).

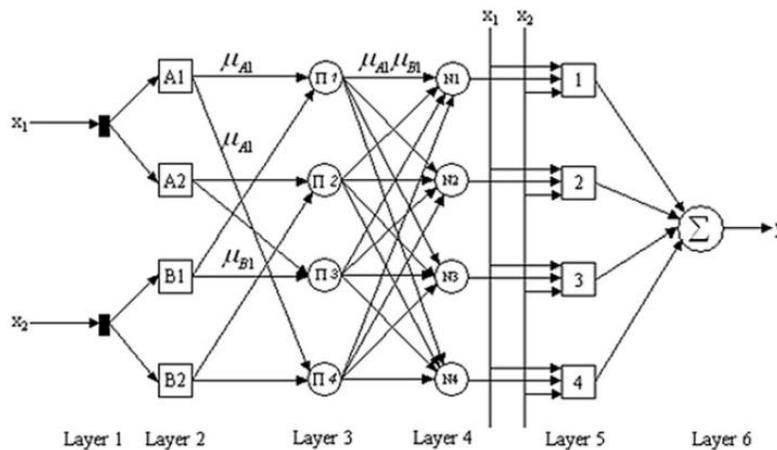


Figure IV-4 : Réseau de neurone à 6 couches et deux entrées [BEC-2009]

Une modélisation par circuits électriques est utilisée dans [LOP-2009]. Celle-ci tient compte du potentiel réversible noté E_{rev} considéré comme constant pour un point de température donné, des pertes ohmiques liées à la résistance de la membrane (ici dépendante de l'épaisseur

et de la conductivité de la membrane ainsi que de la densité de courant) et les pertes d'activation modélisées par l'équation de Butler-Volmer. Sur la Figure IV-5, sont représentés les circuits électriques équivalents d'un électrolyseur PEM proposés. La figure (a) représente la tension totale de l'électrolyseur composée de trois sources de tension. Le potentiel réversible est représenté par une source constante pour une température fixée alors que les pertes ohmiques et d'activation seront représentées par des sources de tension pilotées en courant. La figure (b), représentant le modèle d'impédance, permettra d'analyser le comportement dynamique de l'électrolyseur.

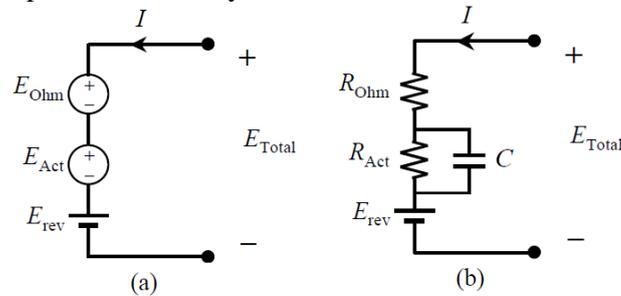


Figure IV-5 : Représentations du circuit électrique équivalent d'un électrolyseur PEM [LOP-2009]

Les auteurs ont voulu vérifier par leur modèle dynamique l'influence d'ondulations de courant (ou harmoniques de courant) sur le comportement de l'électrolyseur. Ils concluent qu'au-delà d'une certaine fréquence (dans ces cas 40 Hz) l'impédance liée à la capacité de double couche électrochimique diminue et la courbe dans le plan V(I) devient une droite (Figure IV-6). Ainsi, aux hautes fréquences où les convertisseurs statiques opèrent, le circuit se comporte comme un circuit résistif. Cette constatation est en concordance avec nos constatations du chapitre III où nous évoquons le filtrage des harmoniques haute fréquence par la double couche électrochimique.

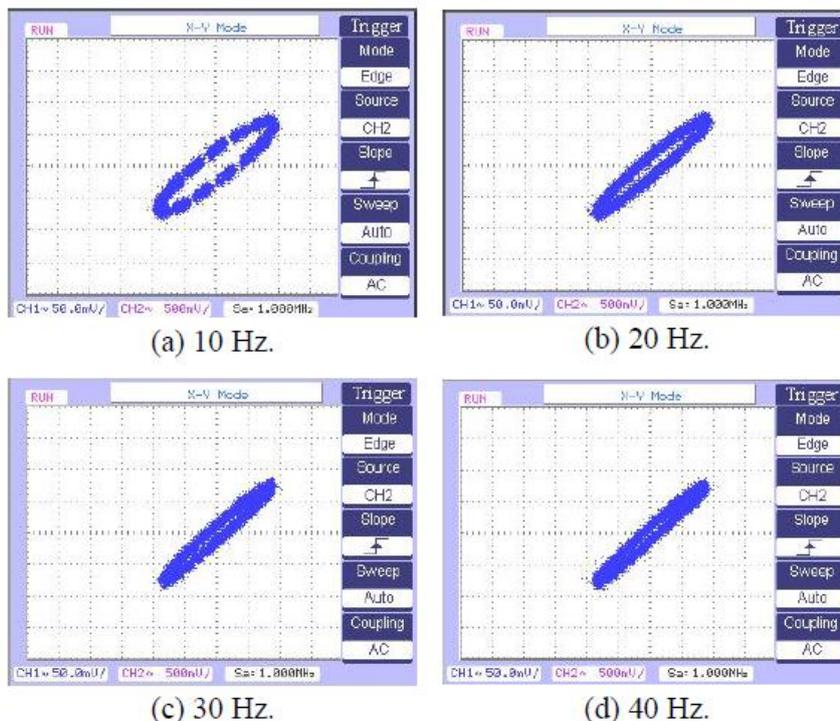


Figure IV-6 : Représentation dans le plan tension-courant de l'hystérésis d'un électrolyseur [LOP-2009]

Toutefois les auteurs ont remarqué que la puissance moyenne consommée avec harmonique de courant était supérieure à celle sur un fonctionnement à puissance constante, sans pour autant avoir augmenté la production d'hydrogène. Les auteurs concluent sur le fait que les harmoniques de courants engendrent des pertes supplémentaires sur les performances de l'électrolyseur mais qu'ils n'ont pas dans cette étude mis en évidence une quelconque nuisance sur la membrane ou un autre composant de l'électrolyseur. Des études restent à mener sur le sujet.

Une approche par représentation énergétique macroscopique (Energetic Macroscopic Representation : EMR) est utilisée dans [AGB-2011]. Cette modélisation multi physique du composant met en évidence les interactions entre les parties électrochimiques, thermodynamiques, les phénomènes thermiques et fluidiques, qui surviennent simultanément dans un électrolyseur (Figure IV-7).

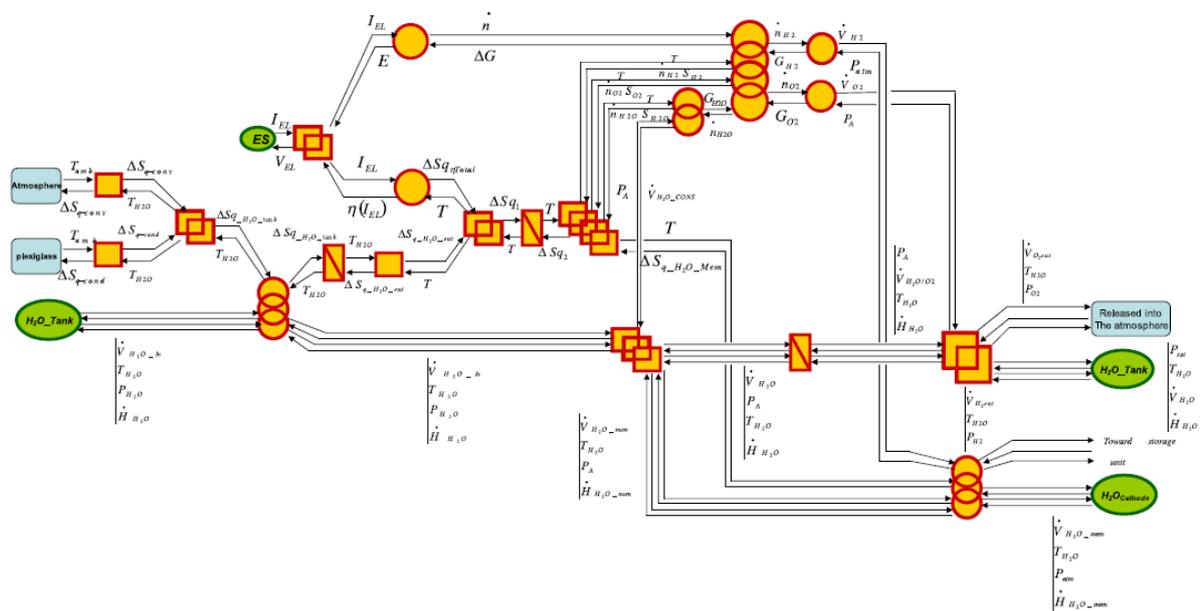


Figure IV-7 : Représentation énergétique macroscopique d'un électrolyseur PEM [AGB-2011]

Dans la même philosophie, on retrouve le formalisme Bond Graph qui s'avère particulièrement pertinent pour représenter et étudier les systèmes complexes hétérogènes, en raison de son caractère unificateur vis-à-vis des différents domaines de la physique et de la chimie. Dans [RAB-2008] ce formalisme a été utilisé pour une pile à combustible PEM réversible (H₂/O₂) dont le modèle est présenté sur la Figure IV-8.

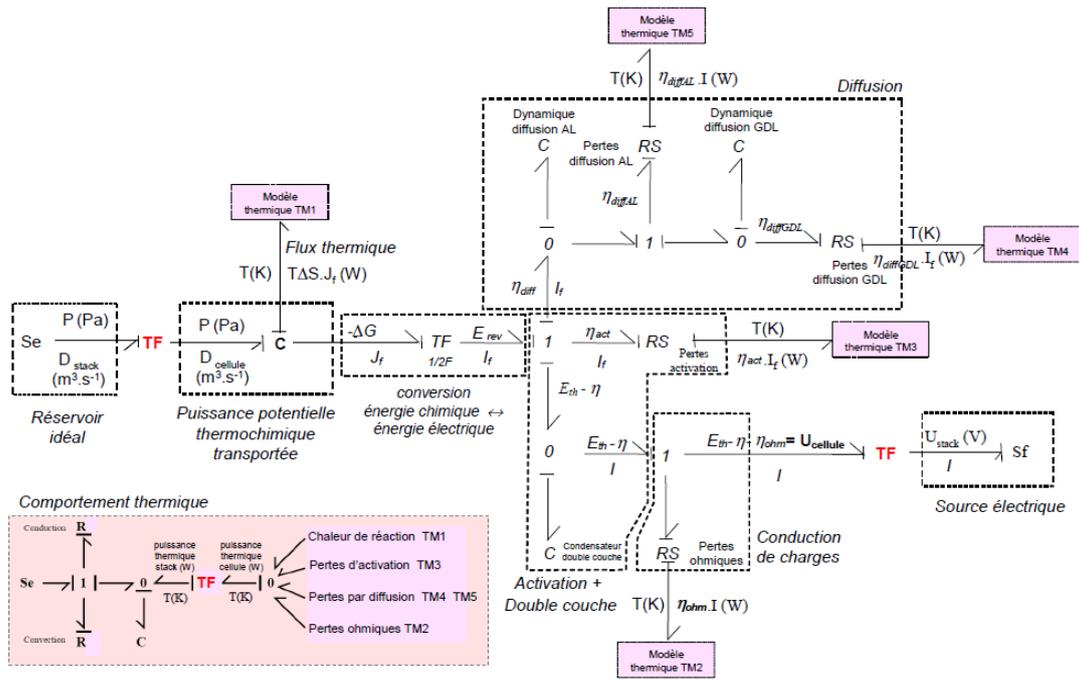


Figure IV-8 : Modèle Bond Graph d’une pile à combustible réversible PEM (H₂/O₂) – Modèle à électrodes non dissociées [RAB-2008]

IV.2. EXPERIMENTATIONS REALISEES

Tous les essais réalisés sur l’électrolyseur PEM ont été effectués chez notre partenaire industriel Hélion Hydrogen Power [WEBHEL]. Ils s’inscrivent dans le cadre du projet ANR « AIRELLES » qui visait à faire émerger de nouveaux matériaux pour l’électrolyseur PEM (Ames Innovants pour l’ElectroLyse PEM haute pression couplée aux Energies renouvelables). Les caractéristiques du composant testé ainsi que les protocoles d’essais vont être présentés.

IV.2.1. Caractéristiques de la monocellule testée

Les essais ont été réalisés sur une monocellule de 25 cm². Une photo ainsi que ses principales caractéristiques sont présentées sur la Figure IV-9.

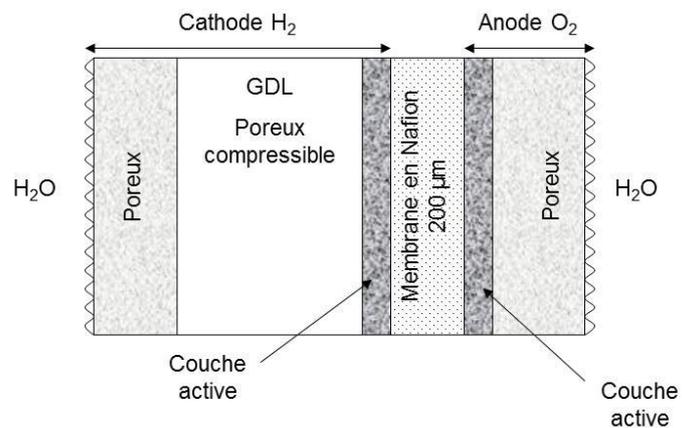


Figure IV-9 : Monocellule Hélion d’une surface active de 25 cm²

Sur la Figure IV-10, nous pouvons voir le banc utilisé pour ces essais. Ce banc permet des fonctionnements jusqu'à des pressions de 35 barg, avec un contrôle de température. Il permet de faire des tests de vieillissements et de performances pour la qualification des matériaux d'assemblages électrode- membrane-électrode et des contrôles d'étanchéité.



Figure IV-10 : Banc monocellule PEM sous pression – Hélium

Remarque : Dans ce chapitre nous parlerons en termes de bar relatif que nous noterons barg pour l'appellation « bar gauge ».

IV.2.2. Protocole d'essais

Notre protocole d'essais pour la caractérisation de l'électrolyseur se divisera en deux séquences. Chaque séquence partira d'un point stabilisé de fonctionnement, qui sera le point maximum de courant prévu. Nous allons détailler ces deux séquences.

IV.2.2.1. Séquence 1

Cette séquence doit permettre de tracer en escaliers de courant la courbe de polarisation de l'électrolyseur, mais aussi obtenir les relevés par mesures d'impédances sur chaque marche. Ces mesures d'impédance sont en réalité des spectroscopies entrelacées pour une gamme de fréquences allant de 16 kHz à 0,02 Hz (cf. chapitre I : spectroscopies entrelacées). A noter qu'au-dessous d'une certaine densité de courant (pour nous 0,1 A/cm²), nous n'effectuerons plus ces mesures d'impédance qui nous feraient rester trop longtemps dans cette zone de fonctionnement où l'influence de la perméation des gaz est la plus contraignante [MIL-2007][GRI-2011]. Nous ferons uniquement dans cette zone (flèche rouge sur la Figure IV-11) des marches de 1 mn suivies d'une mesure d'impédance haute fréquence (entre 8 kHz et 12 kHz). Une allure de cette séquence est donnée sur la Figure IV-11 pour une densité de courant maximum de 2 A/cm².

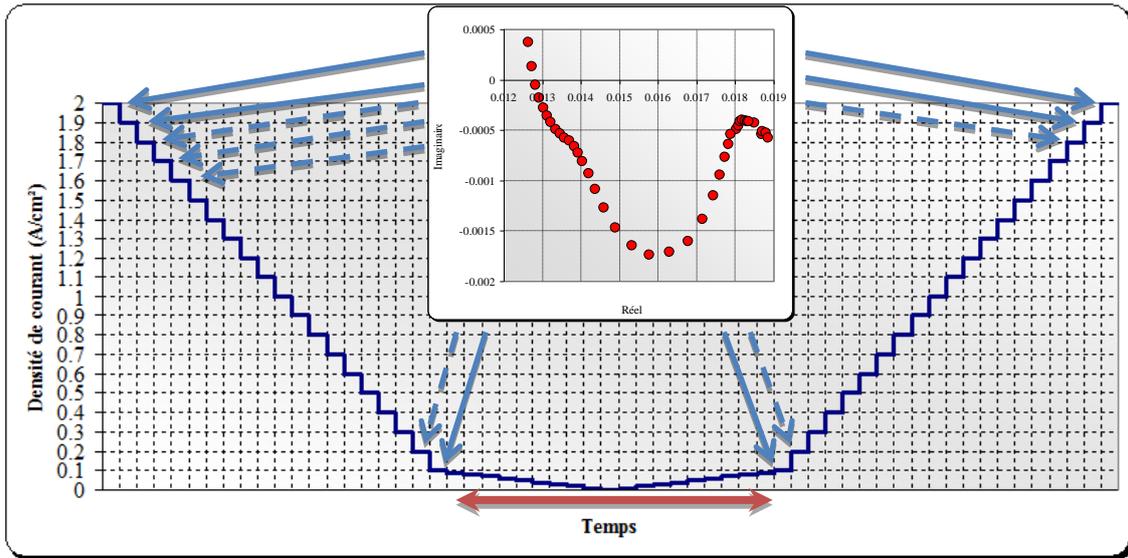


Figure IV-11 : Polarisation en escaliers de courants décroissants puis croissants pour traçage de la courbe de polarisation + mesures d'impédance (0,02 Hz à 16 kHz).

IV.2.2.2. Séquence 2

Cette séquence a pour but de cartographier les différents balayages en courant de fortes amplitudes à différentes fréquences. Cette séquence est donnée sur la Figure IV-12.

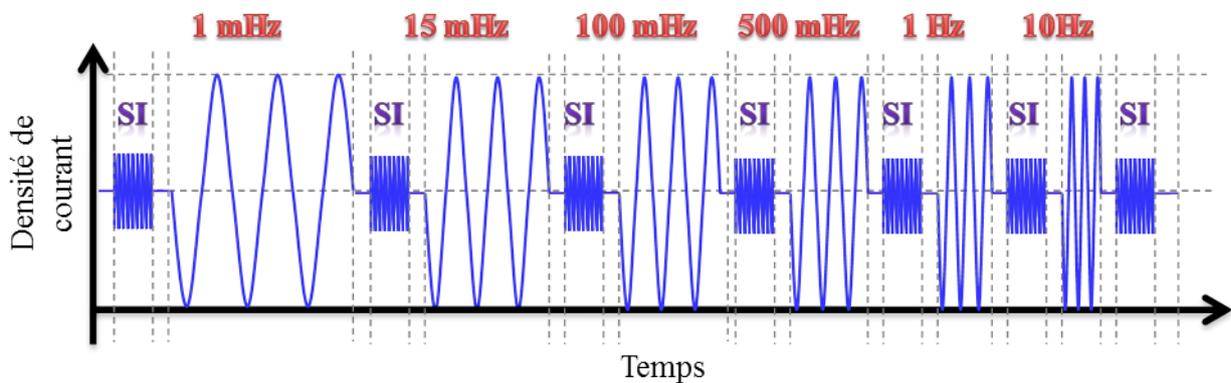


Figure IV-12: Séquences de balayages en courant de fortes amplitudes à différentes fréquences (1 mHz, 15 mHz, 100 mHz, 500 mHz, 1 Hz, 10 Hz)

Les parties nommées « SI » sont des mesures d'impédances ciblées entre 8 kHz et 12 kHz répétées 3 fois afin d'obtenir une mesure rapide de l'évolution de la résistance de coupure, image de la résistance électrique du composant. Celles-ci sont effectuées avant et après chaque balayage. L'amplitude de la densité de courant sera variable suivant les essais.

IV.2.2.3. Essais réalisés

Les différents essais exploratoires nous ont montré un phénomène assez curieux lorsque la tension de l'électrolyseur se retrouve au-dessus de 2 V. A priori, ce phénomène serait à relier au transport des espèces. De ce fait, nous avons d'abord effectué des essais sur des plages de densités de courant plus faibles qui ne laissent pas apparaître ce phénomène, puis nous avons

effectué certaines campagnes sur des plages plus importantes en termes de densités de courant afin d'avoir une première approche qualitative sur ces phénomènes. Nous trouvons dans les Tableau IV-4, Tableau IV-5 et Tableau IV-6 les différentes conditions opératoires couvertes par les essais. Attention, les essais non entourés par un cadre rouge ou un cadre vert n'ont pas été réalisés : nous les avons indiqués pour mémoriser ce qu'il aurait été possible d'effectuer.

0.5 A/cm ²		Pression (barg)		
Températures (°C)	40	5	10	15
	50	5	10	15
	60	5	10	15
	70	5	10	15

Tableau IV-4 : Essais réalisés sur la plage de densité de courant 0 – 0.5 A/cm²

Sur la plage de densité de courant allant jusqu'à 0,5 A/cm², nous avons effectué des essais à différentes températures sous une pression de 5 bar relatifs (encadrement rouge), mais aussi des essais à différentes pressions pour une température de 40°C (encadrement vert).

1 A/cm ²		Pression (barg)		
Températures (°C)	40	5	10	15
	50	5	10	15
	60	5	10	15
	70	5	10	15

Tableau IV-5 : Essais réalisés sur la plage de densité de courant 0 – 1 A/cm²

Seuls les essais au point de référence (5 barg et 40°C) ont été effectués sur la plage de densité de courant jusqu'à 1 A/cm².

2 A/cm ²		Pression (barg)		
Températures (°C)	40	5	10	15
	50	5	10	15
	60	5	10	15
	70	5	10	15

Tableau IV-6 : Essais réalisés sur la plage de densité de courant 0 – 2 A/cm²

Sur la plage de densité de courant jusqu'à 2 A/cm², nous avons « seulement » effectué des essais à différentes températures en gardant une pression de 5 barg.

IV.3. COMPARAISON DE DEUX METHODES POUR TRACER LA COURBE DE POLARISATION

La courbe de polarisation peut être tracée de plusieurs manières comme cela a été présenté au chapitre I. Nous pensons notamment que le tracé par balayage en courant de forte amplitude à très basse fréquence peut être utilisable comme courbe de polarisation. Nous allons comparer les relevés de courbes de polarisation effectués en escaliers de courant avec des marches de 1 minute à des balayages pour des fréquences de 1 et 15 mHz (Figure IV-13).

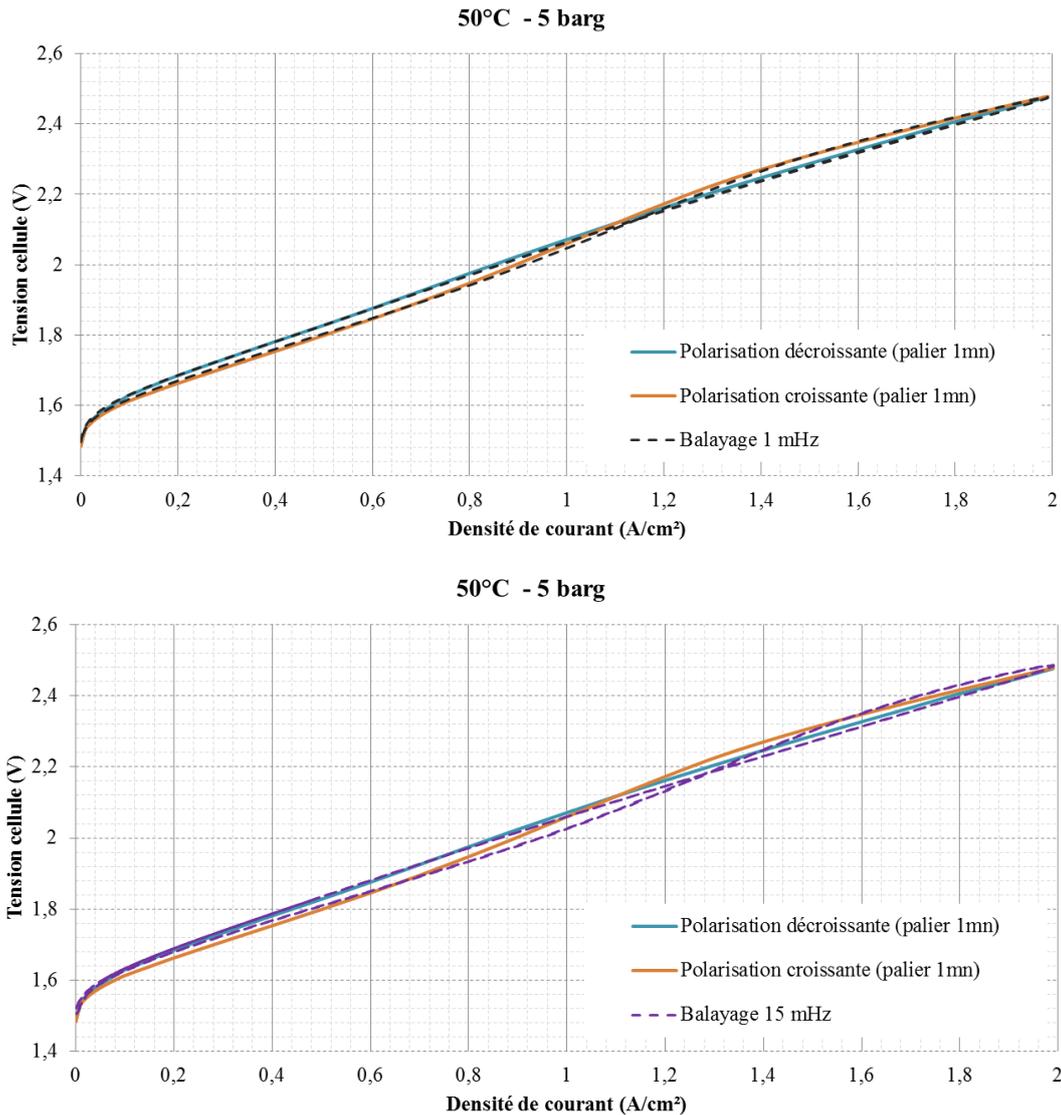


Figure IV-13 : Comparaison des tracés en escaliers de courant avec des marches de 1mn à des balayages en courant de fortes amplitudes pour des fréquences de 1 et 15 mHz.

Attention, les courbes en escalier ont été lissées à partir des 50 points.

Nous remarquons une bonne superposition des courbes pour la fréquence de balayage de 1 mHz. Précisons que le tracé en escaliers de courant est à peu près équivalent à une fréquence de 0,33 mHz. Ces deux fréquences sont assez proches. Le balayage à 15 mHz diffère sensiblement, surtout au niveau de la position du croisement.

Ce balayage à 1 mHz paraît donc être une bonne alternative pour le tracé des courbes de polarisation à la technique du tracé en escaliers de courant. Cette fréquence de balayage sera donc utilisée par la suite afin d'avoir d'autres éléments de comparaison avec les tracés en escaliers de courant.

Nous effectuons sur la Figure IV-14, une comparaison pour différents points de température.

Validation de la modélisation proposée d'un électrolyseur PEM

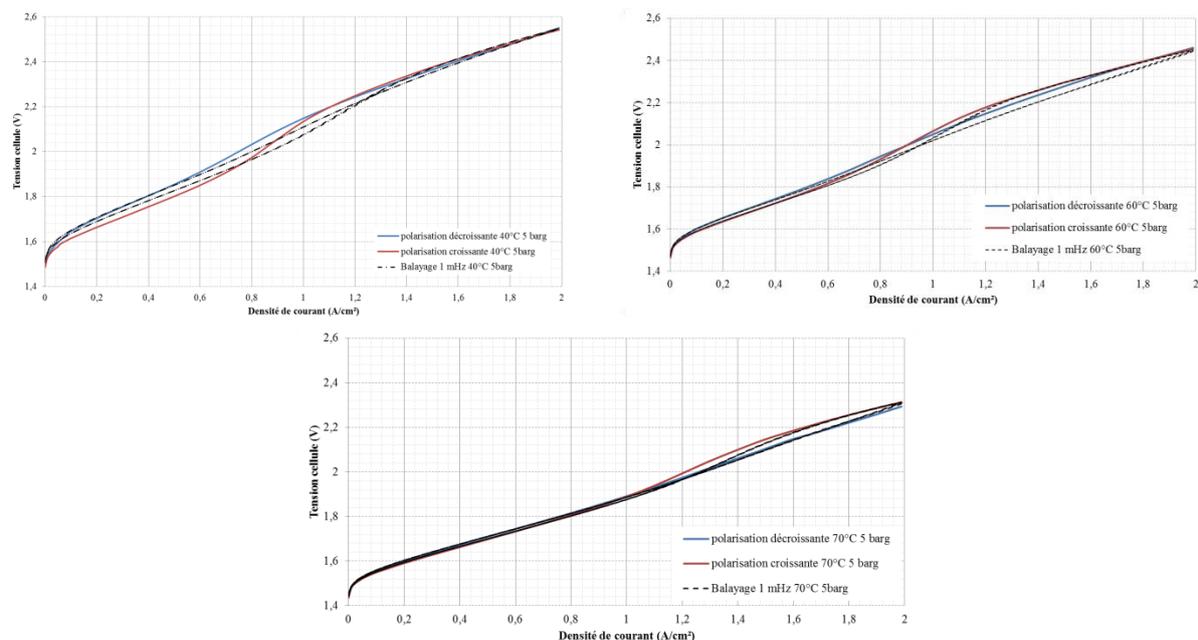


Figure IV-14 : Comparaison des tracés en escaliers de courant aux balayages à 1 mHz pour 40°C, 60°C et 70°C. Attention, les courbes en escalier ont été lissées à partir des 50 points.

Les tracés par balayages et ceux en escaliers donnent une tendance plutôt satisfaisante y compris lors de variations de température, mais les différences sont plus marquées qu'à 50°C (Figure IV-13) surtout pour les croisements.

Nous avons ensuite voulu vérifier cette cohérence suivant la plage de courants étudiée (Figure IV-15). Suivant les différentes plages de densités de courant explorées, les tracés en escalier diffèrent plus ou moins fortement des balayages : ils présentent dans tous les cas des hystérésis plus importantes.

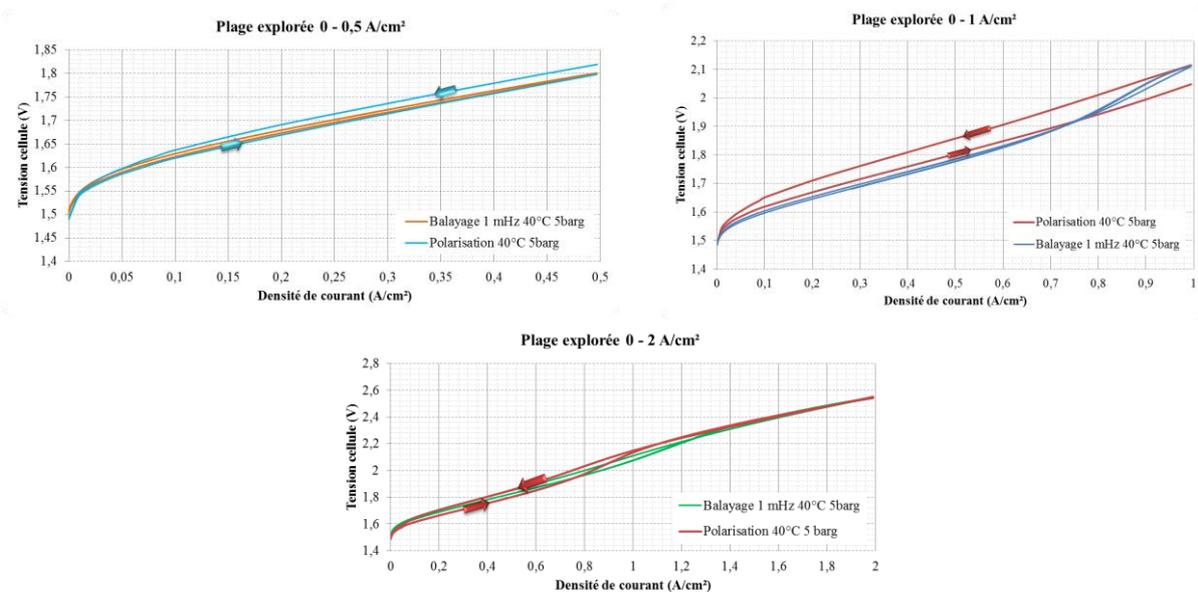


Figure IV-15 : Comparaison des tracés en escaliers aux balayages à 1 mHz suivant la plage de densités de courant explorée. Attention, les courbes en escalier ont été lissées à partir des 50 points.

Nous allons maintenant vérifier s'il en est de même pour les variations en pression (Figure IV-16).

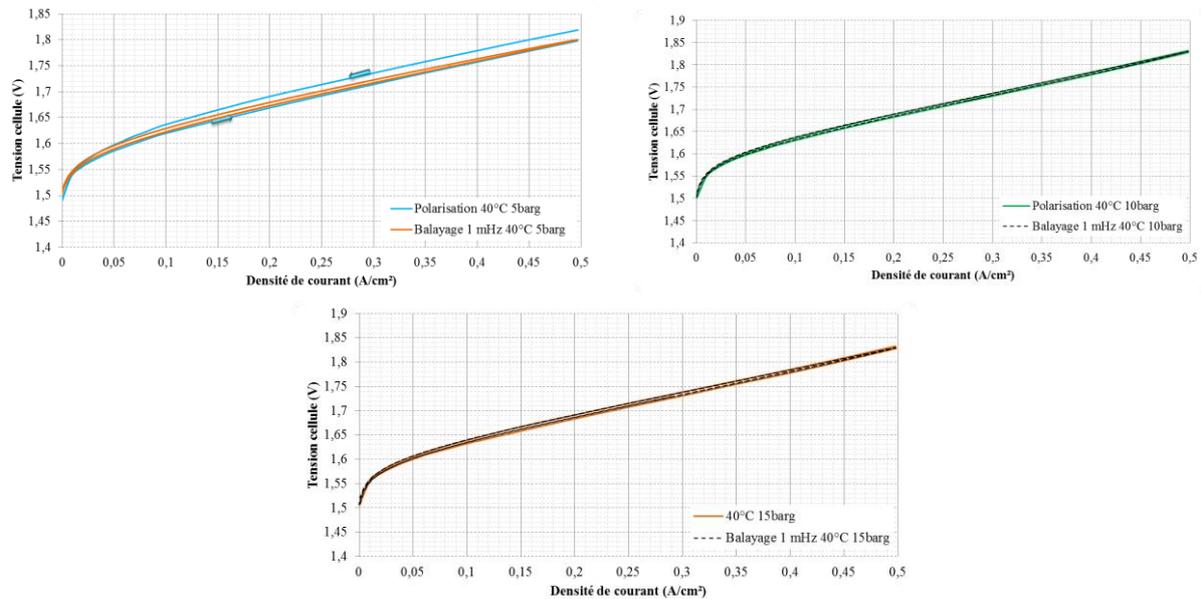


Figure IV-16 : Comparaison des tracés en escaliers de courant aux balayages à 1 mHz à 5, 10 et 15 barg. Attention, les courbes en escalier ont été lissées à partir des 50 points.

Les hystérésis ont complètement disparu aussi bien pour les tracés en escaliers de courant que pour les balayages à 1mHz, hormis pour la pression de 5 barg. La montée en pression a un effet bénéfique sur la largeur de ces hystérésis jusqu'à les faire disparaître. A partir de 10 barg, les deux techniques donnent des courbes de polarisation parfaitement confondues. Ces résultats tendraient à confirmer que ces phénomènes sont à relier au transport des espèces.

En conclusion de cette partie, nous n'arrivons pas globalement à obtenir, par le tracé en escaliers de courant, des performances du composant identiques sur une polarisation croissante et décroissante. Le composant ne se stabilise pas sur les mêmes points de fonctionnement, alors qu'il y arrive bien mieux sur les balayages à 1 mHz. Mais ne perdons pas de vue que le tracé en escaliers de courant est équivalent à une fréquence de 0,33 mHz, donc une excitation plus lente que le balayage à 1 mHz.

Toutefois les comparaisons des courbes de polarisation obtenues par ces deux méthodes ayant montré des tendances similaires, nous allons, par la suite, poursuivre notre approche qualitative du comportement de l'électrolyseur avec les balayages basses fréquences, afin de dégager les grandes tendances sur la campagne d'essais réalisée.

IV.4. APPROCHE QUALITATIVE DES BALAYAGES

Comme mentionné au début de ce chapitre, cette première campagne d'un électrolyseur industriel PEM (pour nous tout du moins) a été très riche en récupération de données. Toutes ces données n'ont pas pu être analysées quantitativement au cours de notre thèse. Malgré tout, nous allons, par rapport à nos constatations du paragraphe précédent, en effectuer une approche qualitative à partir des balayages basses fréquences. Nous allons ainsi observer successivement les effets de la température, de la pression et de l'amplitude de la plage de

courants explorés.

IV.4.1. Balayages en courant d'amplitudes 0,5 A/cm²

La campagne relative à cette densité maximale de courant est la plus complète, puisqu'elle est allée explorer l'effet de la température, mais aussi de la pression. **Les conditions opératoires de référence seront 40°C et 5 barg.** Lorsque nous explorons différentes températures (Figure IV-17), la pression est celle de référence : 5 barg. Lorsque nous explorons différentes pressions (Figure IV- 18), la température est celle de référence : 40 °C.

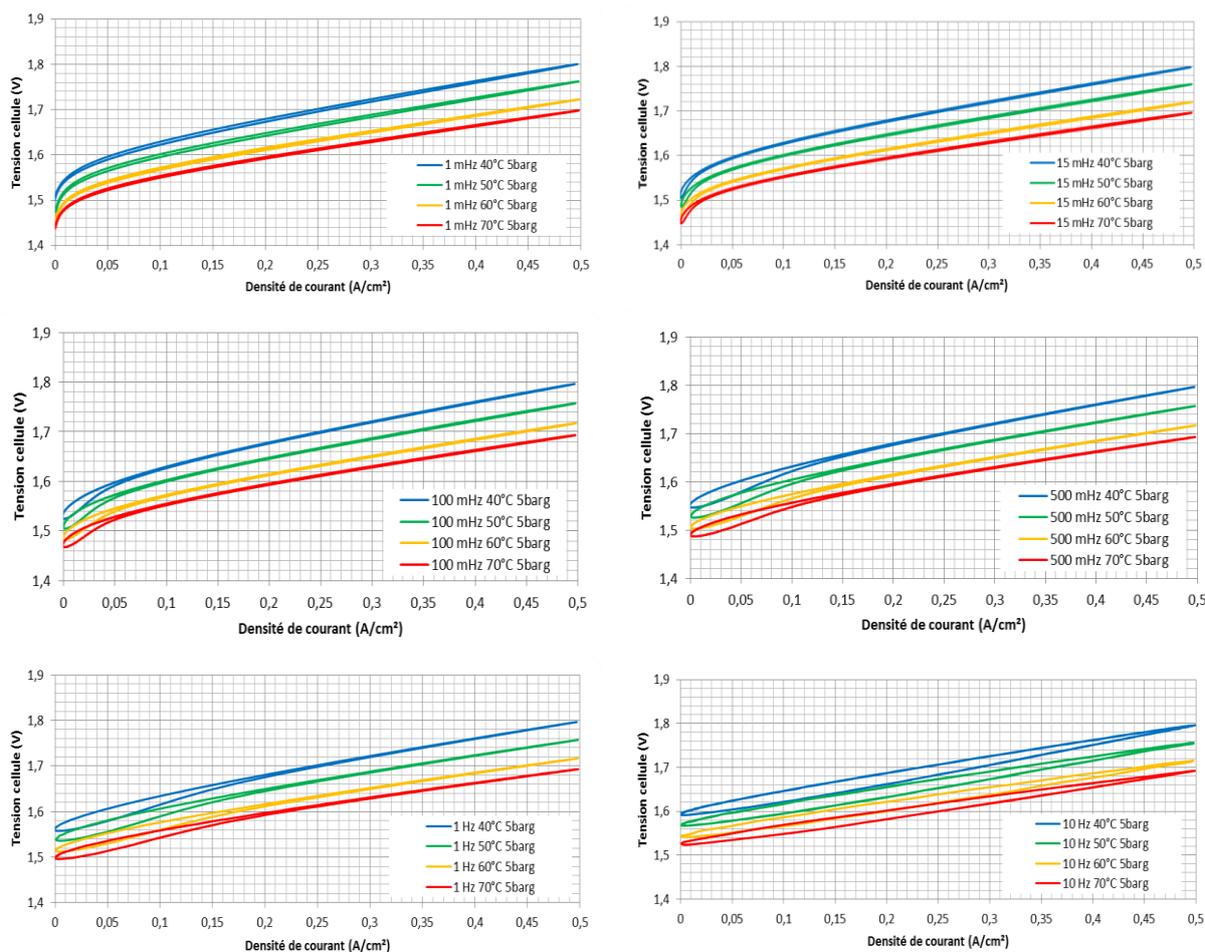


Figure IV-17 : Effet de la température sur des balayages en courant de fortes amplitudes (0-0,5 A/cm²)

Nous remarquons un effet bénéfique notable de la température sur les performances de l'électrolyseur quelle que soit la fréquence de balayage.

Par ailleurs nous avons pu constater que la résistance de coupure R_{coupure} , issue des spectroscopies d'impédance hautes fréquences effectuées entre les balayages, n'évoluait pas suite à ces mêmes balayages : autrement dit, elle est restée constante quelle que soit la fréquence de balayage.

Nous donnons dans le Tableau IV-7 les valeurs de la résistance de coupure R_{coupure} en fonction de la température.

T °C	40	50	60	70
Rcoupure (ohm)	0,01215	0,0113	0,0106	0,010

Tableau IV-7 : Evolution de la résistance de coupure en fonction de la température

La résistance de coupure, image de la résistance électrique, diminue avec la température. Cette tendance attendue est un point bénéfique pour la montée en température. Mais elle n'explique pas, à elle seule, les améliorations de performances avec la température.

Sur la Figure IV- 18, nous voyons que les performances électriques sont affectées par la montée en pression, mais non linéairement. En effet, le passage de 5 barg à 10 barg demande un apport d'énergie significatif, alors que le passage de 10 barg à 15 barg pratiquement pas. Nous avons tracé, sur la Figure IV-19, seulement les balayages à 10 et 15 barg pour une analyse plus fine.

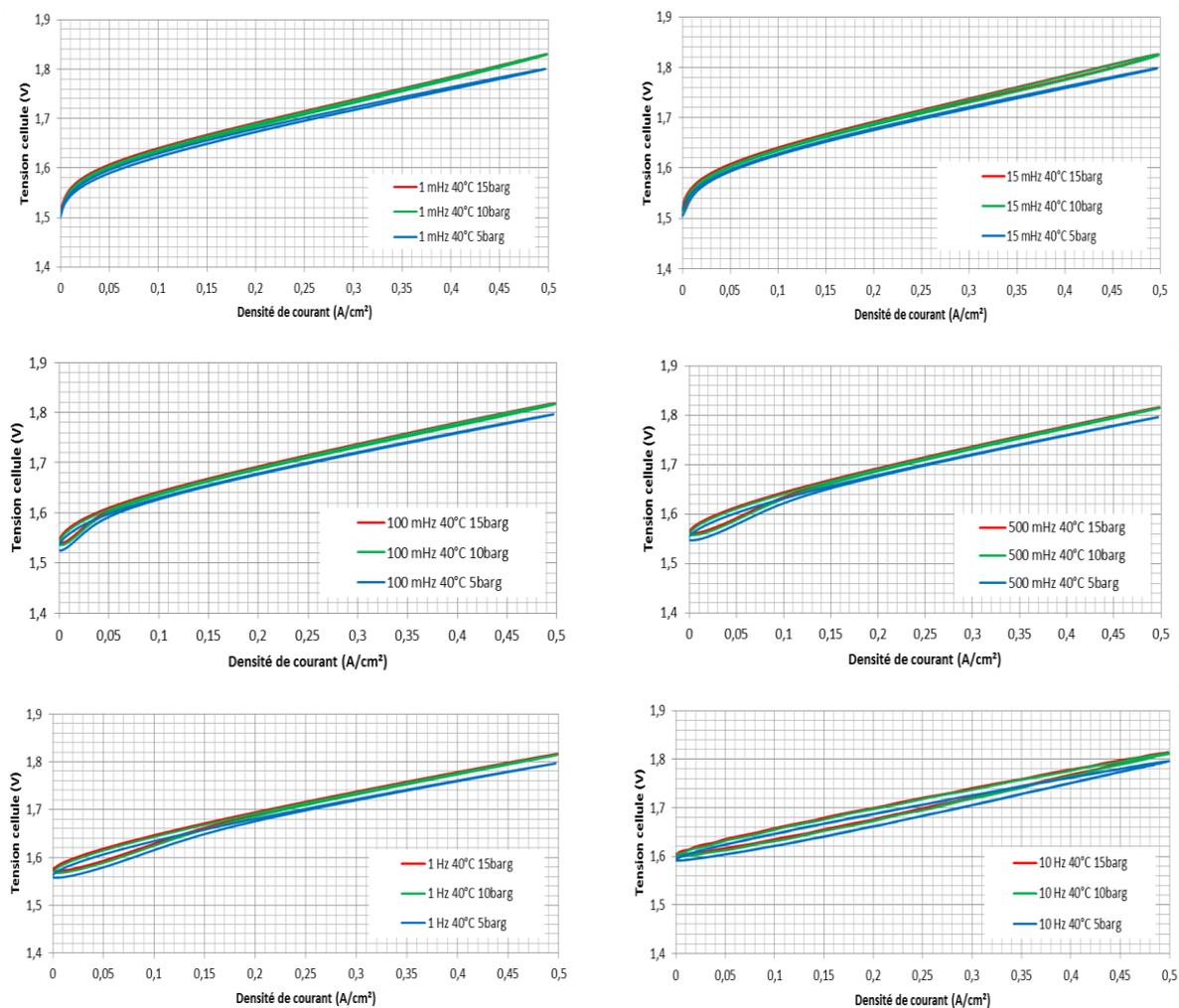


Figure IV- 18 : Effet de la pression sur des balayages en courant de fortes amplitudes (0-0,5 A/cm²)

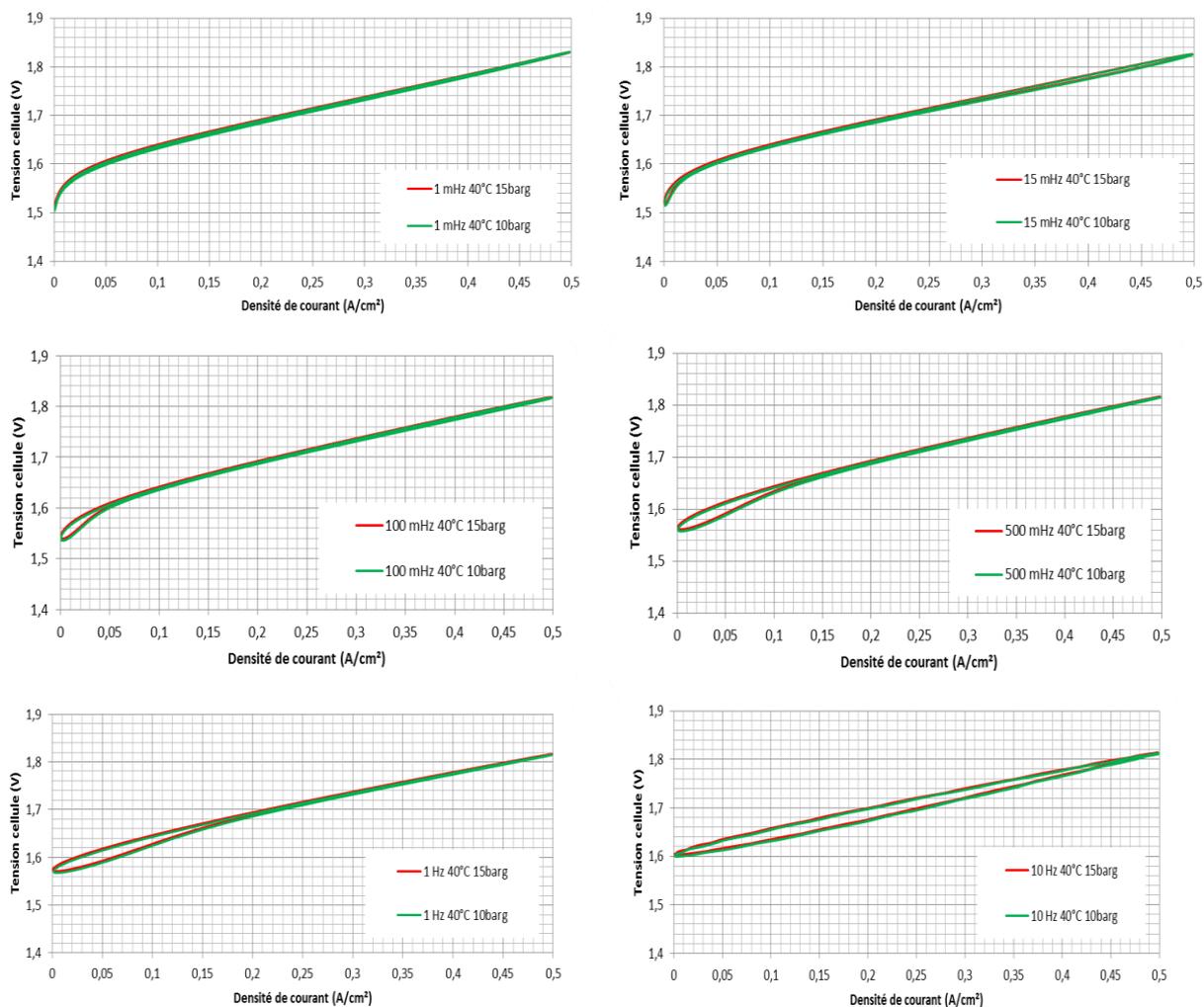


Figure IV-19 : Balayages en courant de fortes amplitudes à 10barg et 15 barg pour comparaison fine

Nous remarquons, sur la Figure IV-19, que les courbes sont quasiment superposées. L'effet de la montée en pression ne demanderait pas plus d'énergie au système. Ceci est un point tout à fait intéressant puisque sur un volume donné, si nous voulons augmenter notre stockage, il faudra monter en pression dans celui-ci. De plus, nous avons mis en évidence une diminution de l'hystérésis avec la montée en pression (IV.3), ce qui laisse penser que la pression a un effet bénéfique sur le transport des espèces au travers du composant : cela voudrait dire que soit l'eau a plus de facilité à arriver vers les sites actifs ou soit que le gaz a plus de facilité à en partir. Difficile de conclure ! Il faudrait monter plus haut en pression pour vérifier si cet effet de « saturation » est maintenu ou pas.

Toutefois, restons prudents pour ces constatations car les auxiliaires (pompes de recirculation notamment) ont a priori une grande importance sur ce comportement. Dans un bilan de performance global, il faudra bien évidemment prendre en compte les auxiliaires pour savoir si, au final, nous sommes gagnants au regard de la consommation des auxiliaires. En effet, un essai sans la mise en route des pompes de recirculation a été effectué. Nous présentons la comparaison des comportements des balayages en fonctionnement avec et sans pompe de recirculation. Ces derniers balayages seront notés « SRE » (Sans Recirculation d'Eau) sur la Figure IV-20.

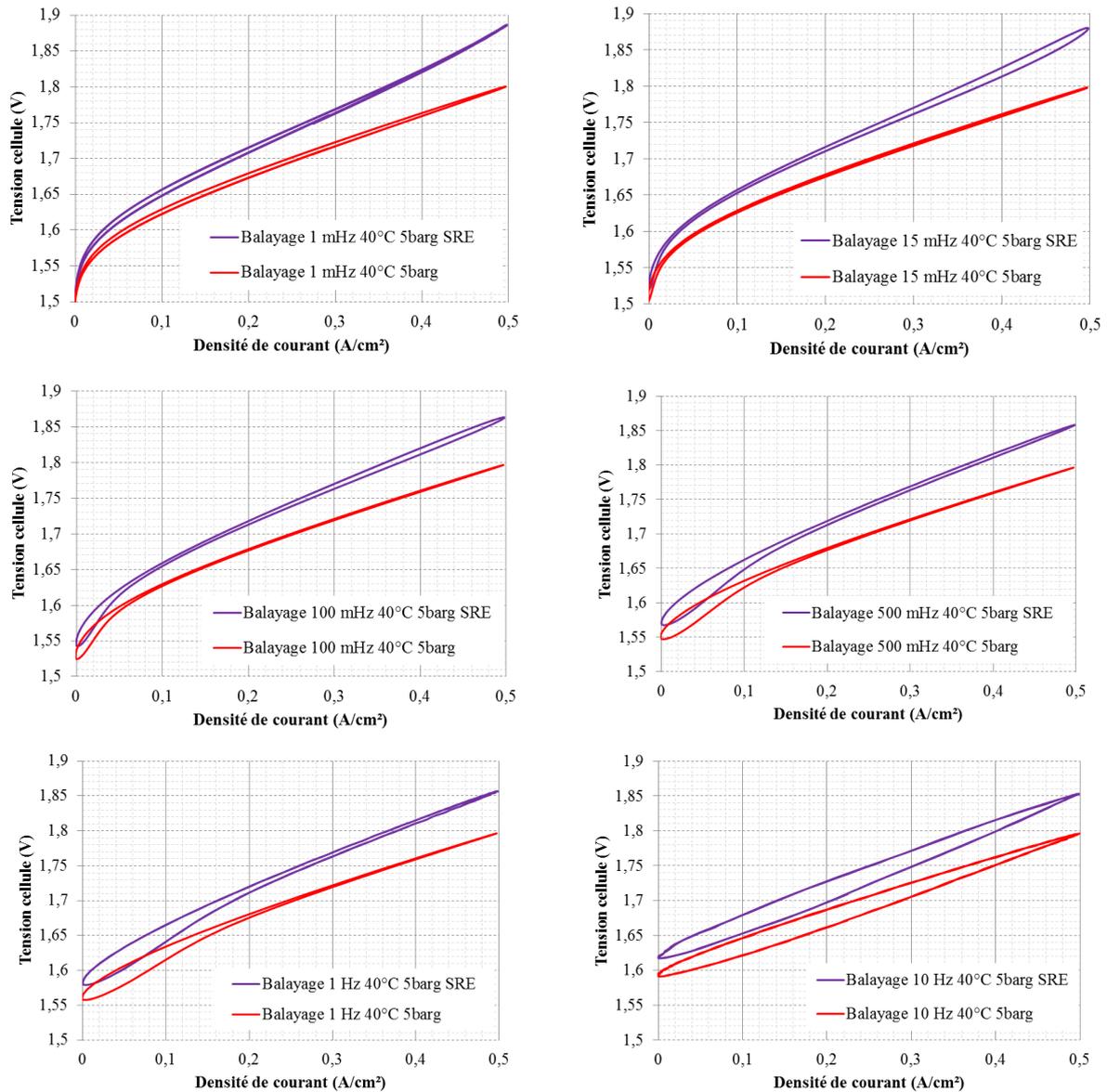


Figure IV-20 : Comparaison des différents balayages avec et sans pompes de recirculation

Ces relevés sont très intéressants et contiennent beaucoup d'informations. Tout d'abord, nous voyons une augmentation non négligeable du potentiel pour un même courant (4 à 5 % d'augmentation pour une densité de courant de 0,5 A/cm² sur un balayage à 1 mHz). Energie qui sera à mettre en regard de l'énergie nécessaire pour le fonctionnement des pompes. A noter que dans notre cas, la recirculation sert aussi à la régulation en température du composant (chauffage ou refroidissement).

Nous remarquons aussi une augmentation des hystérésis pour un fonctionnement sans pompe : ce qui veut clairement dire qu'une constante de temps d'un ou plusieurs phénomènes a augmenté. Ce phénomène semble plus visible sur les fortes densités de courant, ce qui plaide pour des phénomènes de transport des espèces.

IV.4.2. Balayages en courant : 1 A/cm²

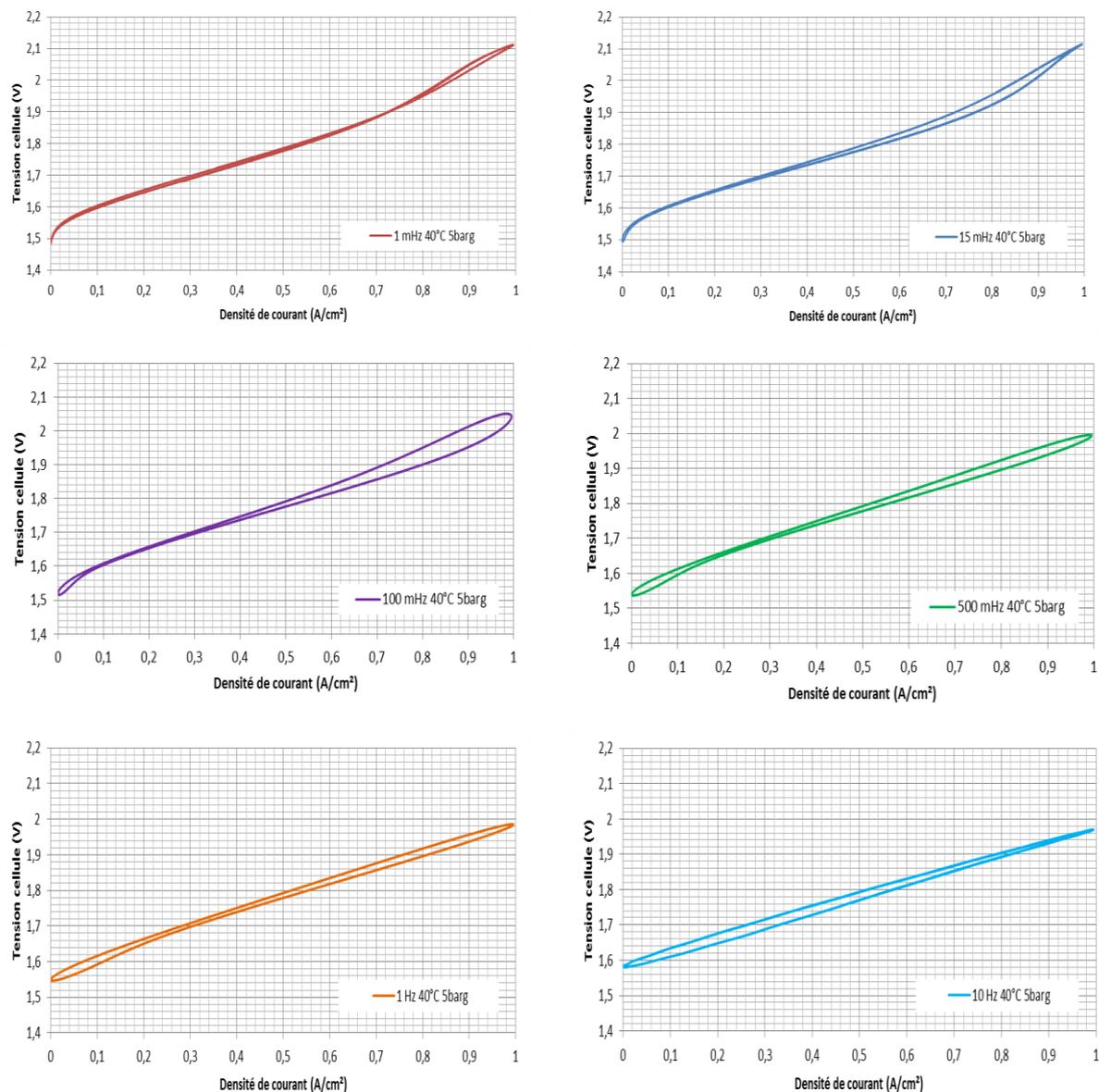


Figure IV-21 : Balayages en courant de fortes amplitudes (0-1 A/cm²), P=5barg

Nous constatons qu'à partir de cette plage de densité de courants explorée, le phénomène non linéaire, précédemment évoqué, apparaît aux basses fréquences de balayages. Il s'agit donc d'un phénomène lent qui pourrait être un phénomène lent de transport des espèces.

IV.4.3. Balayages en courant : 2 A/cm²

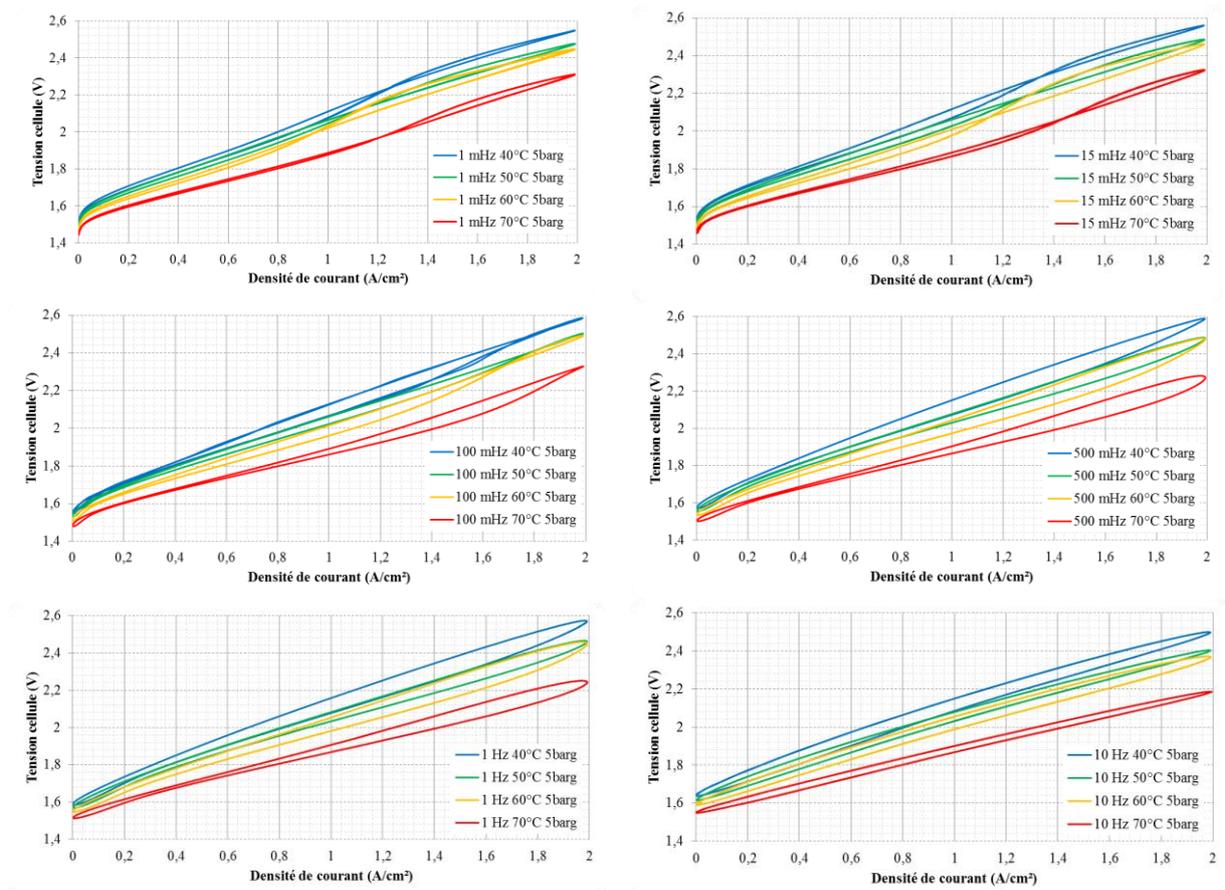


Figure IV-22 : Effet de la température sur des balayages en courant de fortes amplitudes (0-2 A/cm²), P=5barg

Nous retrouvons l'effet bénéfique de la température sur les performances quelle que soit la fréquence de balayage. Toutefois, ce gain de performance n'est pas linéaire car les points à 50 et 60°C se retrouvent proches et le point à 70°C permet un gros gain en termes de performances électriques. Cet effet n'avait pas été remarqué sur une plage de densités de courant allant jusqu'à 0,5 A/cm². Le phénomène non linéaire, que l'on commençait à voir sur les basses fréquences pour une plage de densité de courant explorée de 1 A/cm², ne se trouve pas aussi important à 2 A/cm² que nous aurions pu l'imaginer par prolongement du comportement à 1 A/cm². C'est comme si nous avions plusieurs jeux de courbes pour l'électrolyseur et qu'à un certain moment, nous changions de courbes et ceci de façon réversible puisque le balayage est stable.

Les performances sont donc clairement dépendantes de la plage de courants explorée.

Afin de bien visualiser cette constatation, nous avons superposé sur la Figure IV-23 les balayages à 40°C pour trois 3 plages de densités de courants explorées.

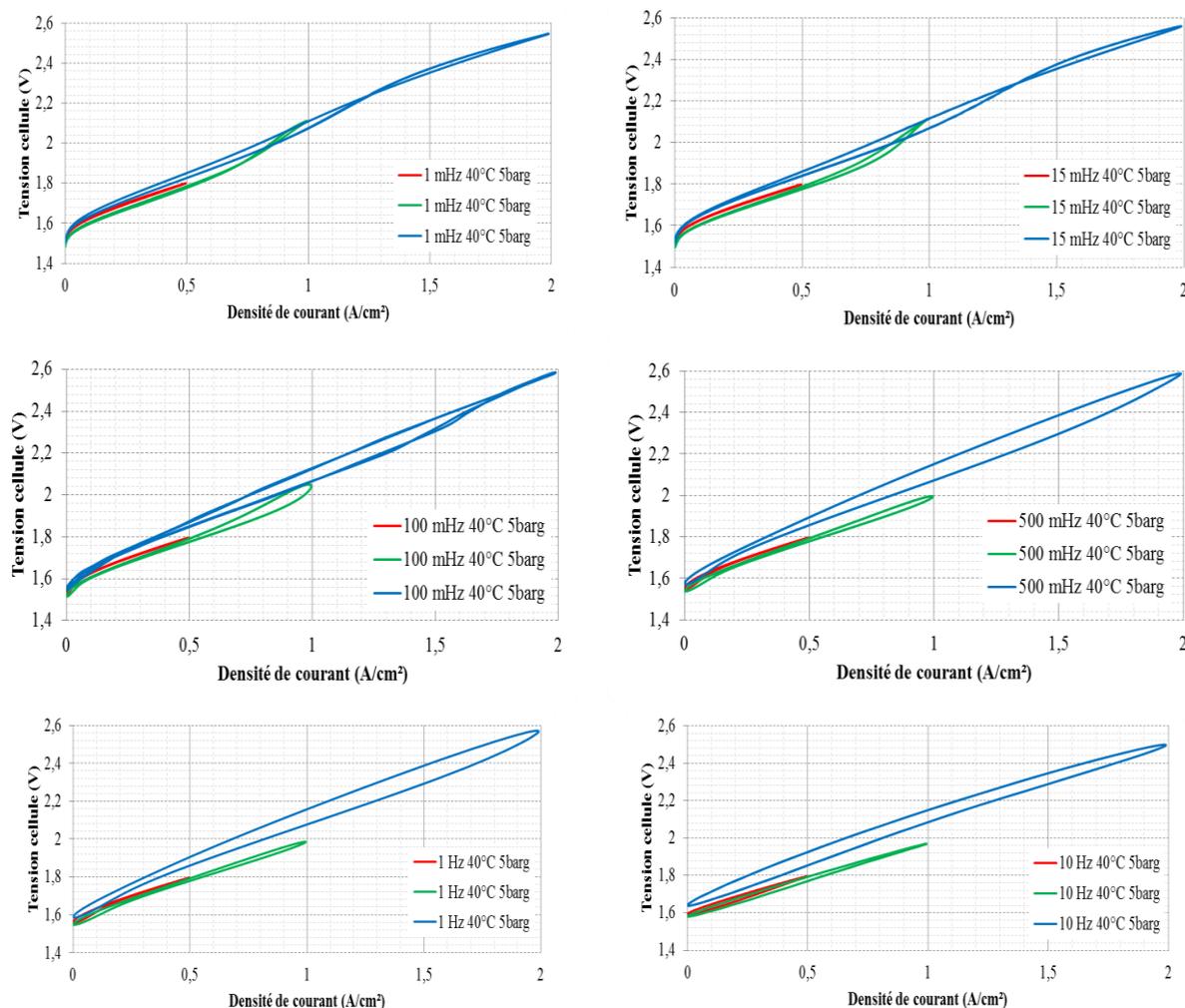


Figure IV-23 : Evolution des balayages en courant de fortes amplitudes suivant la plage de courant explorée

Nous remarquons, sur la Figure IV-23, l'importance de la plage de courants explorée sur les performances. Autant sur les plages de 0,5 et 1 A/cm² nous remarquons des performances similaires, autant nous remarquons une augmentation très significative des pertes sur la plage de 2 A/cm². L'historique de la plage de densité de courant a donc une grande influence sur les performances.

En conclusion de cette partie, il reste encore beaucoup de travail pour exploiter ces données afin d'en tirer tous les enseignements. Nos modèles devraient permettre de suivre l'évolution des différents paramètres et d'apporter quelques éléments de réponses.

IV.5. VALIDATION DE NOTRE MODELE D'IMPEDANCE POUR L'ELECTROLYSEUR

Nous avons adopté ici l'**approche multi spectres d'impédance** basée sur un modèle d'impédance prédictif en fonction du point de fonctionnement comme exposé au chapitre I. Rappelons que le principe de l'approche multi spectres d'impédance consiste à identifier un jeu de paramètres unique permettant de décrire simultanément tous les spectres utilisés pour

l'identification paramétrique. Nous commencerons par exposer les résultats expérimentaux, puis expliquerons le cheminement utilisé pour la construction de notre modèle final. Les différents modèles utilisés sont ceux développés dans le chapitre I.

IV.5.1. Spectres d'impédance expérimentaux

Des spectres d'impédances sont tracés tout au long de la courbe de polarisation. Nous présenterons ici une dizaine de spectres d'impédance allant de 22 mHz à 16 kHz au-delà de 0,5 A/cm². En dessous de 0,5 A/cm², les spectroscopies d'impédance vont une fois sur deux de 16 kHz à 22 mHz ou de 16 kHz à 2.2 Hz. Nous visualisons ces dix points sur la courbe de polarisation décroissante de la Figure IV-24.

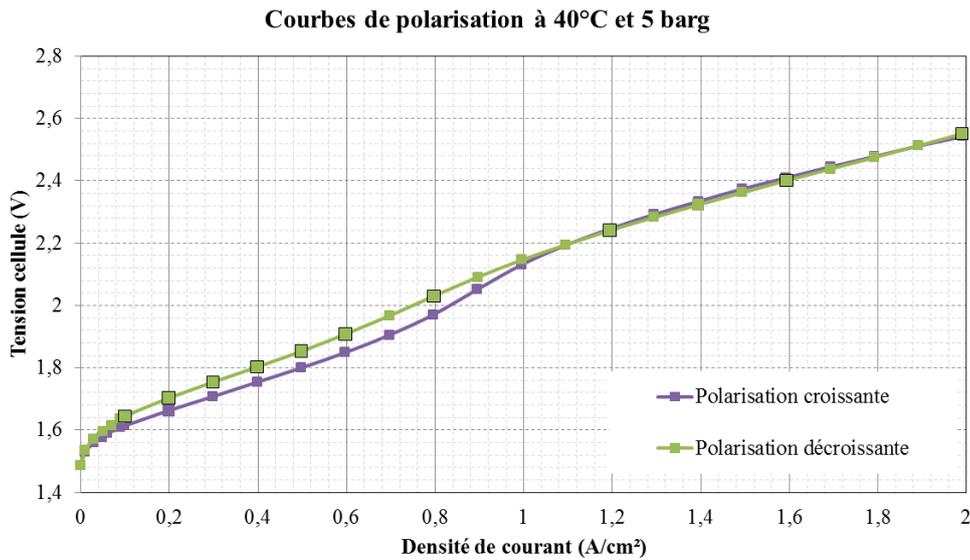


Figure IV-24 : Points d'analyse des spectres à 40°C et 5 barg

Les spectroscopies d'impédance issues des points de la courbe de polarisation décroissante sont présentées sur la Figure IV-25.

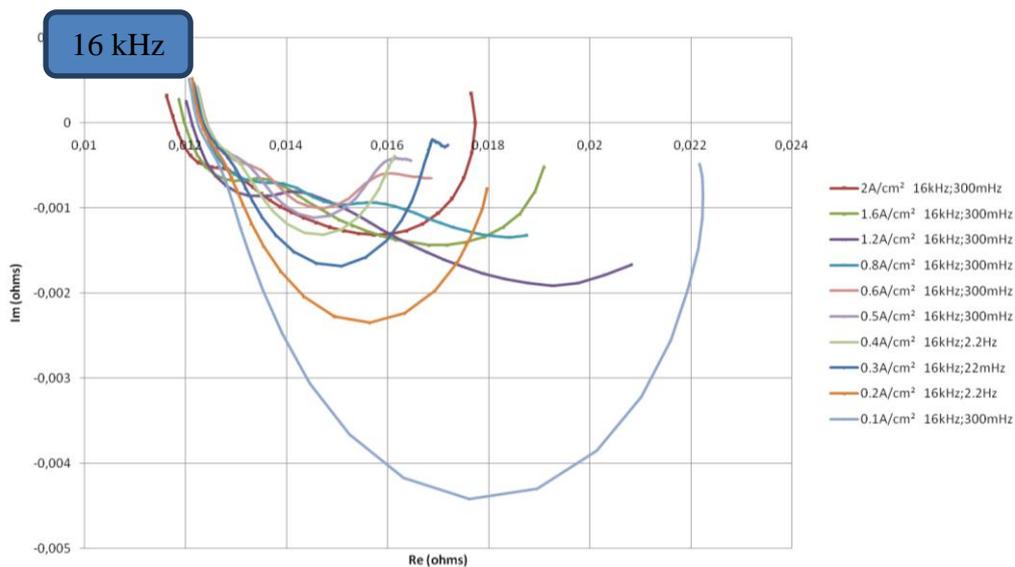


Figure IV-25 : Spectres d'impédance le long de la courbe de polarisation décroissante à 40°C et 5 barg

Afin de mieux appréhender les différents comportements, nous ferons un zoom sur les basses densités de courant (0,1 à 0,5 A/cm²) et sur les fortes densités de courant (0,6 à 2 A/cm²). Nous retrouvons ces zooms respectivement sur les Figure IV-26 et Figure IV-27.

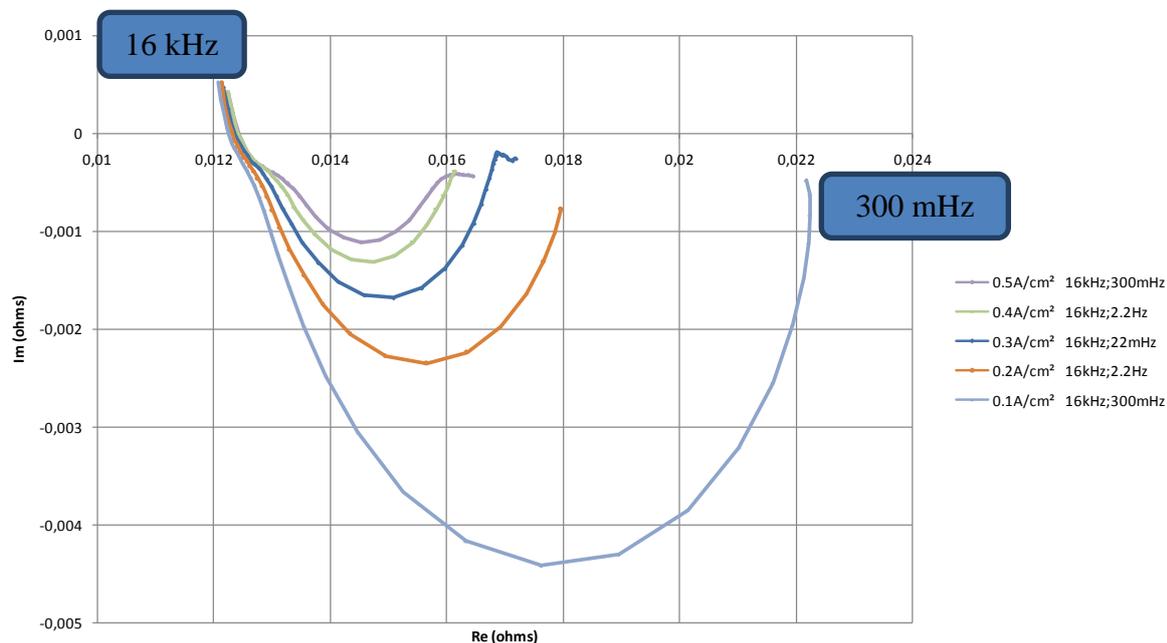


Figure IV-26 : Zoom sur les basses densités de courant pour les spectres à 40°C et 5 barg

Nous remarquons, sur la Figure IV-26, un premier cercle aux hautes fréquences qui a tendance à augmenter avec une augmentation de la densité de courant (typique des phénomènes diffusifs : transport d'espèces) et inversement le deuxième cercle (le plus gros) à tendance à diminuer avec l'augmentation de la densité de courant (typique des phénomènes d'activation : transfert de charge).

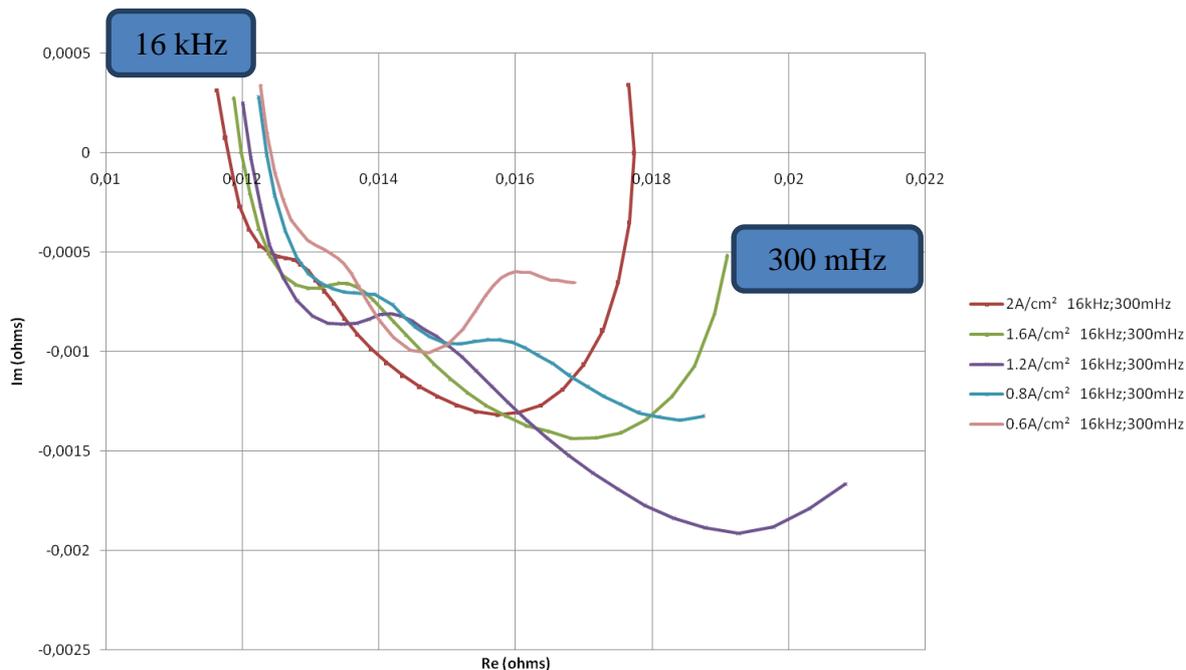


Figure IV-27 : Zoom sur les fortes densités de courant pour les spectres à 40°C et 5 barg

La Figure IV-27 montre un troisième cercle (basse fréquence) qui a tendance à augmenter jusqu'à une densité de courant de 1,2 A/cm², puis à diminuer au-delà. Ce phénomène n'est pas attendu. Peut-être est-ce lié à une instabilité du point de fonctionnement tout au long de la mesure d'impédance ? Nous pouvons vérifier ceci car les spectroscopies d'impédance ont été effectuées par la technique de la spectroscopie entrelacée, rappelée au chapitre I.

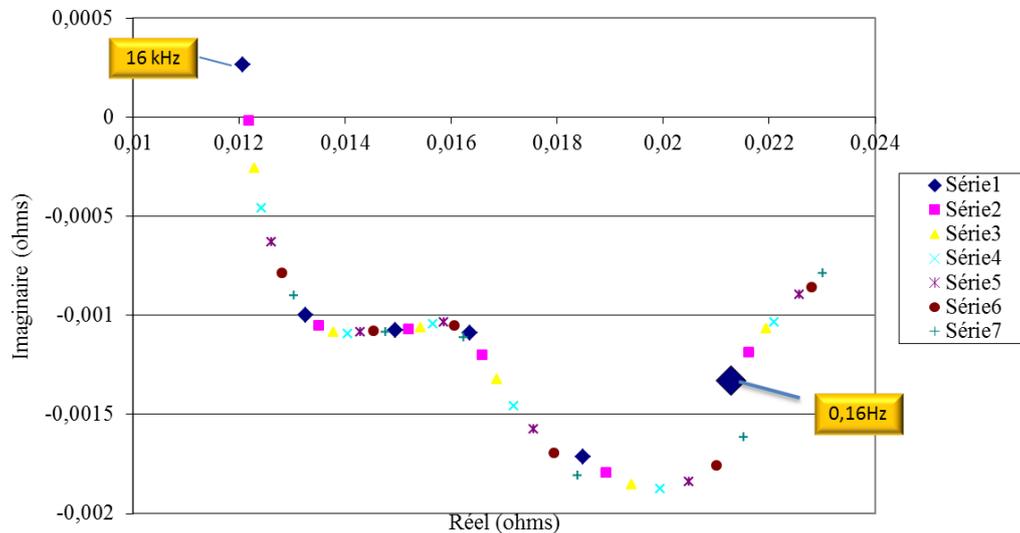


Figure IV-28 : Exemple de spectroscopies entrelacées pour 1 A/cm²

La Figure IV-28 montre les différentes séries de spectroscopies d'impédance entrelacées effectuées. Les plages de fréquences balayées sont les suivantes :

- Série 1 de 16 kHz à 0,16 Hz
- Série 2 de 11,5 kHz à 0,115 Hz
- Série 3 de 8,3 kHz à 0,083 Hz
- Série 4 de 6 kHz à 0,06 Hz
- Série 5 de 4,3 kHz à 0,043 Hz
- Série 6 de 3,1 kHz à 0,031 Hz
- Série 7 de 2,22 kHz à 0,0222 Hz

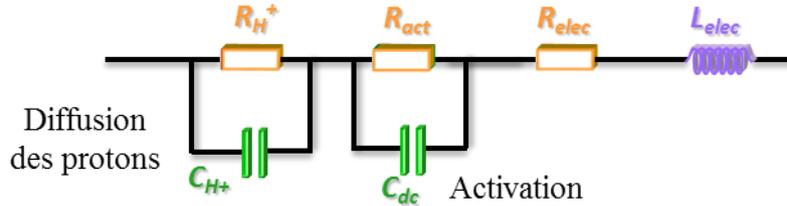
La technique de la spectroscopie entrelacée met très clairement en évidence une instabilité en dessous des fréquences de 0,16 Hz, mais ne remet pas en cause l'existence d'un cercle aux basses fréquences (jusqu'à 0,16 Hz). Ce phénomène est bien réel et il faudra bien le considérer, tout du moins jusqu'à une certaine fréquence.

Nous allons tout d'abord essayer de valider notre modèle pour des densités de courant allant jusqu'à 0,5 A/cm² pour des courants décroissants, puis sur des courants croissants au fil du développement.

Tous les modèles d'impédance utilisent des puissances non entières, mais pour des raisons de clarté et uniquement dans les représentations des modèles circuits électriques, celles-ci seront prises égales à 1. Les justifications théoriques de la modélisation sont exposées dans le chapitre I.

IV.5.2. Premier modèle testé de 0 à 0,5 A/cm²

Le premier modèle testé est présenté sur la Figure IV-29.



$$Z_{elyz} = \frac{R_{act}}{[1 + jR_{act}C_{dc}\omega]^{p_{ne-act}}} + Z_{H^+} + R_{elec} + jL_{elec}\omega$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\beta nF} \frac{1}{I}$$

$$Z_{H^+} = \frac{R_{H^+}}{(1 + jR_{H^+}C_{H^+}\omega)^{p_{ne-H^+}}}$$

$$R_{H^+} = \frac{RT}{\beta_{H^+} nF} \frac{1}{I \lim_{H^+} - I}$$

Figure IV-29 : 1^{er} modèle testé pour la modélisation d'un électrolyseur PEM

Ce modèle est appliqué aux spectres d'impédance tracés sur la Figure IV-30, et les résultats de l'identification paramétrique sont donnés, dans le Tableau IV-8 pour la résistance électrique, et dans le Tableau IV-9 pour les autres paramètres.

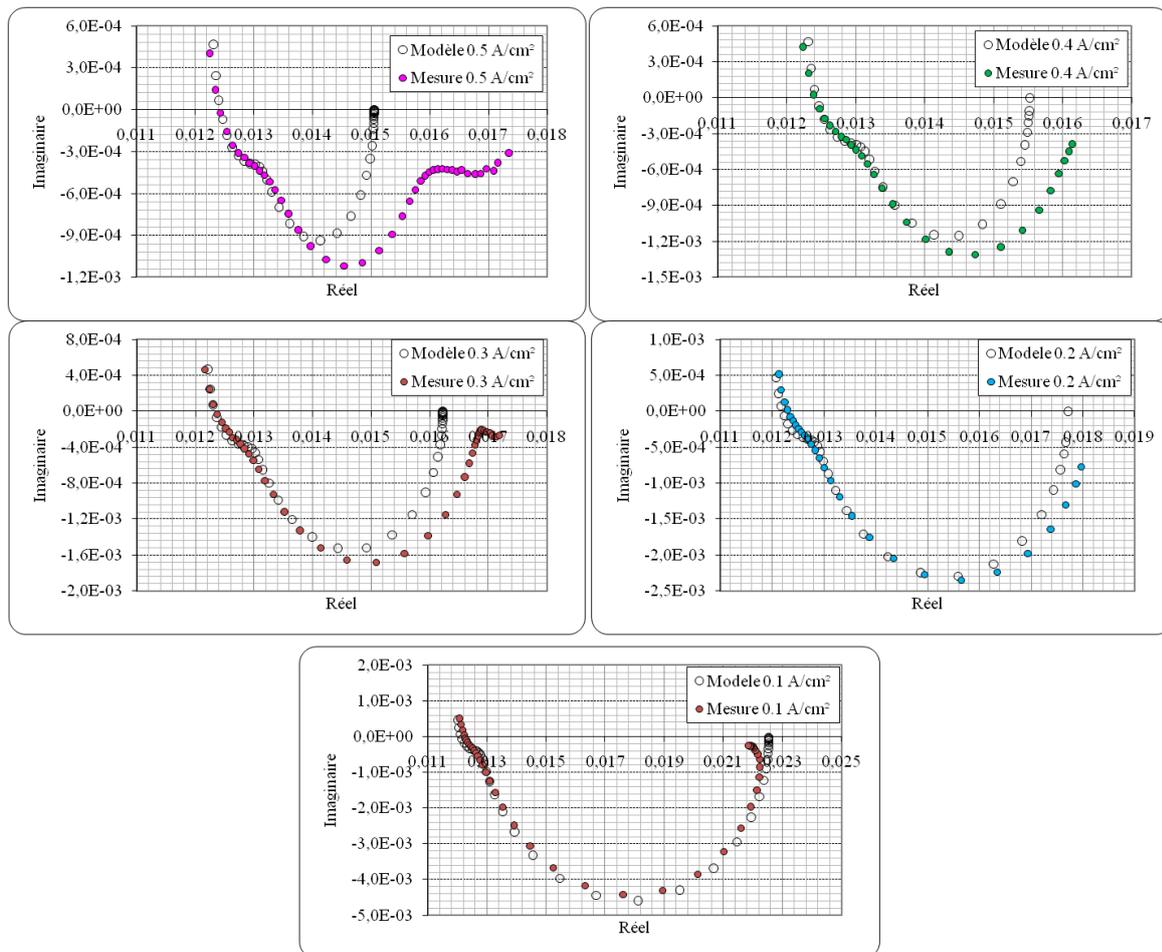


Figure IV-30 : Modélisation des spectres d'impédance avec le modèle 1 à 40°C et 5 barg

j	0,1 A/cm ²	0,2 A/cm ²	0,3 A/cm ²	0,4 A/cm ²	0,5 A/cm ²
Relec (Ω)	0,01180	0,01187	0,01200	0,01210	0,01210

Tableau IV-8 : Valeur de la résistance électrique suivant modèle 1

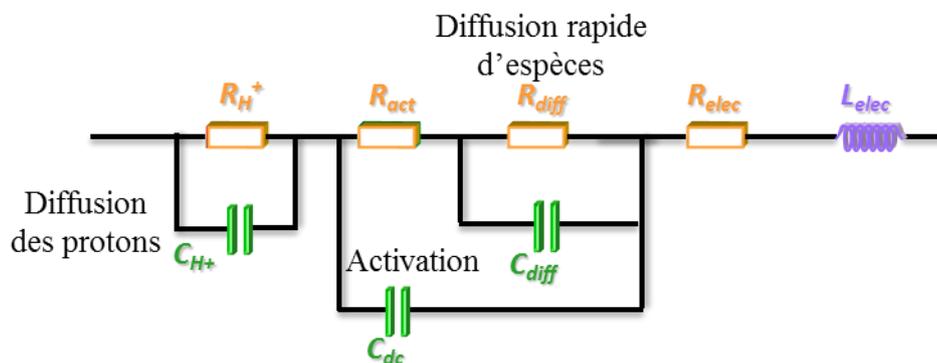
β	0,55
Cdc (F)	1,50
β H ⁺	0,1
CH ⁺ (F)	0,12
IlimH ⁺ (A)	150 A
pne_act	0,86
pne_H ⁺ (A)	0,5
Lelec (H)	6,70E-09

Tableau IV-9 : Valeur des paramètres identifiés suivant modèle 1

Nous remarquons sur la Figure IV-30 qu'il n'est pas possible de modéliser l'évolution des spectres d'impédance avec un coefficient de transfert constant β. En effet, le spectre à 0.1A/cm² nous permet de fixer ce coefficient de transfert β. Et, à moins de le rendre variable avec le courant, nous ne pouvons pas bien décrire les autres spectres. Nous émettons donc l'hypothèse de la présence de phénomènes de diffusion rapides comme cela avait été proposé pour la pile à combustible dans [FON-2005].

IV.5.3. Deuxième modèle testé de 0 à 0,5 A/cm²

Le deuxième modèle testé est présenté sur la Figure IV-31.



$$Z_{elyz} = \frac{R_{act} + Z_{diff}}{[1 + j(R_{act} + Z_{diff})C_{dc}\omega]^{pne_act}} + Z_{H^+} + R_{elec} + jLelec\omega$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\beta nF} \frac{1}{I}$$

$$Z_{diff} = \frac{R_{diff}}{(1 + jR_{diff}C_{diff}\omega)^{pne_diff}}$$

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta_{diff} nF} \frac{1}{I \lim_{diff} - I}$$

$$Z_{H^+} = \frac{R_{H^+}}{(1 + jR_{H^+}C_{H^+}\omega)^{pne_H^+}}$$

$$R_{H^+} = \frac{RT}{\beta_{H^+} nF} \frac{1}{I \lim_{H^+} - I}$$

Figure IV-31 : 2^{ème} modèle testé pour la modélisation d'un électrolyseur PEM

Validation de la modélisation proposée d'un électrolyseur PEM

Ce modèle est appliqué aux spectres d'impédance tracés sur la Figure IV-32, les résultats de la paramétrisation sont, quant à eux, présentés dans le Tableau IV-10 et le Tableau IV-11.

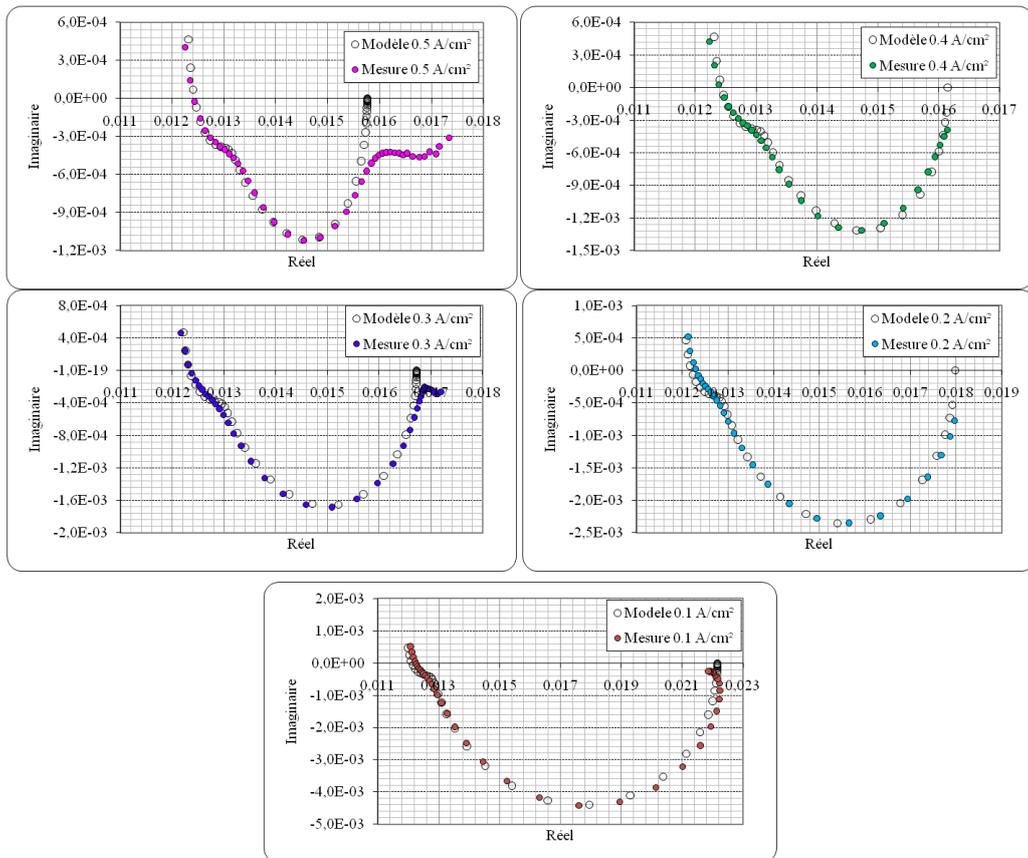


Figure IV-32 : Modélisation des spectres d'impédance avec le modèle 2 à 40°C et 5 barg

j	0,1 A/cm ²	0,2 A/cm ²	0,3 A/cm ²	0,4 A/cm ²	0,5 A/cm ²
Relec (Ω)	0,01180	0,01187	0,01200	0,01210	0,01210

Tableau IV-10 : Valeur de la résistance électrique avec le modèle 2

β	0,63
Cdc (F)	1,50
β_{diff}	0,16
Cdiff (F)	5
Ilimdiff (A)	100
β_{H^+}	0,1
CH+ (F)	0,12
IlimH+ (A)	150
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09

Tableau IV-11 : Valeur des paramètres identifiés suivant modèle 2

En prenant en compte des phénomènes de diffusion rapides, il est possible de trouver un jeu de paramètres permettant de décrire l'évolution de l'ensemble des spectres d'impédance avec le courant.

Remarque importante :

Comme évoqué dans le chapitre I, nous avons douté, pendant une (longue) période, de la validité de la loi de diffusion utilisée sur la Figure IV-31 en « $I_{lim} - I$ ».

Nous avons voulu estimer la différence de comportement du modèle si nous avons considéré un phénomène diffusif plutôt lié aux gaz produits, et donc une loi en « $I_{lim} + I$ » :

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta_{diff} nF} \frac{1}{I_{lim, diff} + I} \quad (IV-1)$$

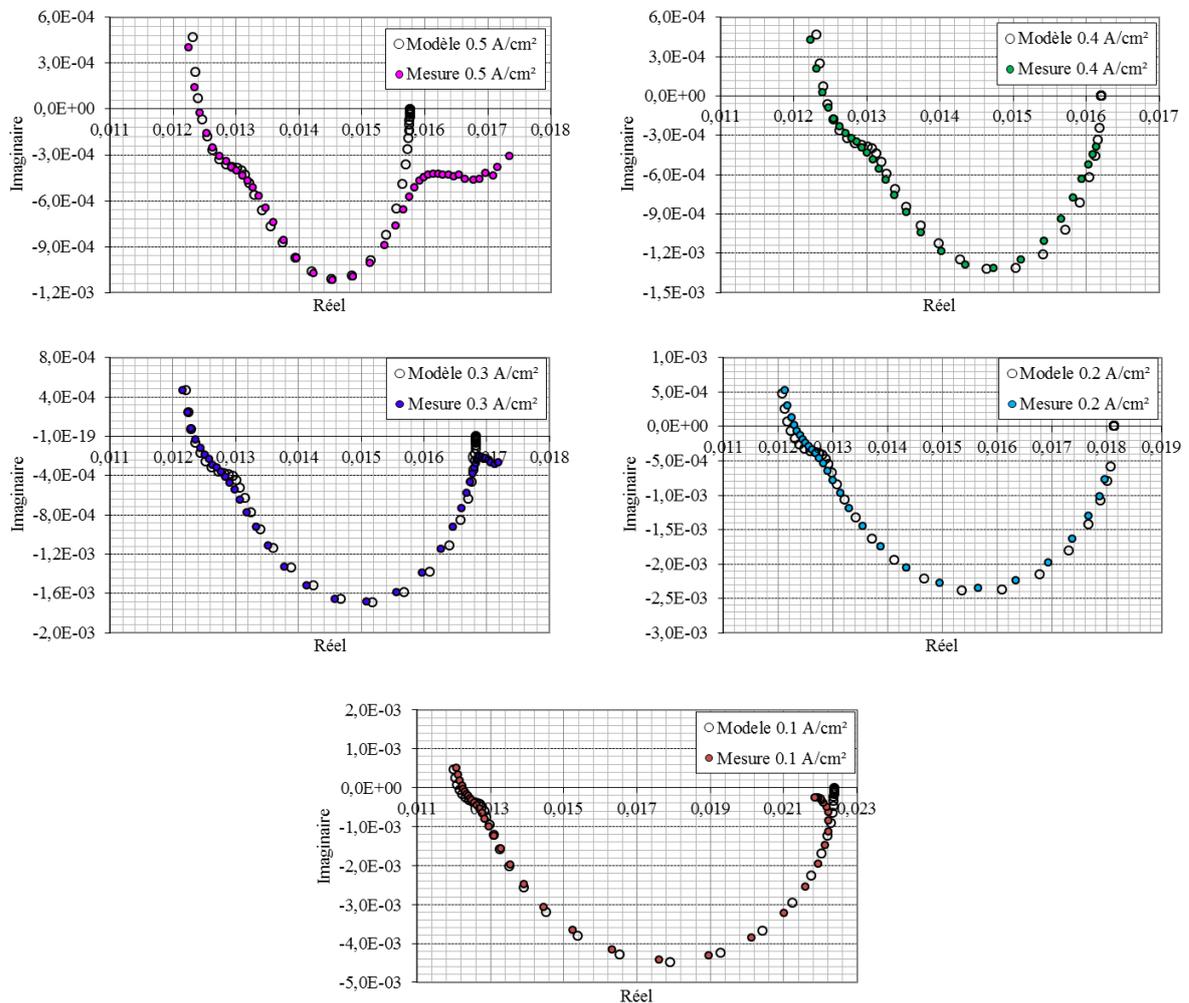


Figure IV-33 : Résultats de la modélisation des spectres d'impédance en changeant le sens de la diffusion à 40°C et 5 barg dans le modèle 2

β	0,63	➔	β	0,63
Cdc (F)	1,50		Cdc (F)	1,50
β diff	0,16		β diff	0,16
Cdiff (F)	5		Cdiff (F)	5
Ilimdiff (A)	100		Ilimdiff (A)	75
β H+	0,1		β H+	0,1
CH+ (F)	0,12		CH+ (F)	0,12
IlimH+ (A)	150		IlimH+ (A)	150
pne_act	0,86		pne_act	0,86
pne diff	1		pne diff	1
pne H+	0,5		pne H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09		Lelec (H)	6,70E-09

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta_{diff} nF} \frac{1}{I \lim_{diff} - I}$$

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta_{diff} nF} \frac{1}{I \lim_{diff} + I}$$

Tableau IV-12 : Comparaison des identifications de paramètres suivant le sens de la diffusion considéré

Nous voyons que, suivant le sens de la diffusion considéré, nous arrivons à faire coller le modèle en ne réajustant seulement que le courant limite de diffusion rapide. Cela s'explique sans doute par le comportement linéaire de ces deux expressions avec le paramétrage proposé.

Par la suite, nous prendrons toujours le sens de diffusion correspondant au réactif (ici l'eau) conformément au choix du chapitre I.

IV.5.4. Comportement du deuxième modèle avec de plus fortes densités de courant de 0,6 à 0,8 A/cm²

Nous avons voulu tester le modèle 2 sur des densités de courant supérieures (Figure IV-34 et Figure IV-35). Nous avons dû réajuster les deux courants limites de diffusion rapide pour arriver à faire coller correctement le modèle.

β	0,63
Cdc (F)	1,5
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
Ilimdiff (A)	100
β H+	0,1
CH+ (F)	0,12
IlimH+ (A)	150
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09

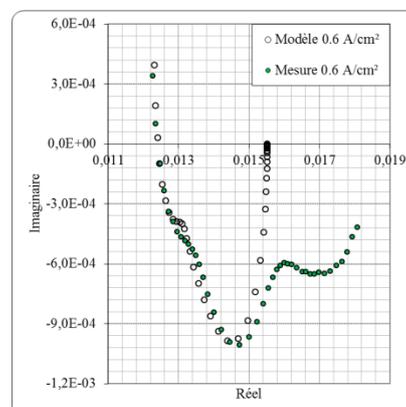


Figure IV-34 : Essai du modèle 2 sur une densité de courant de 0,6 A/cm² sans réajustement

β	0,63
Cdc (F)	1,5
β_{diff}	0,16
Cdiff (F)	5
Ilimdiff (A)	95
β_{H+}	0,1
CH+ (F)	0,12
IlimH+(A)	130
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09

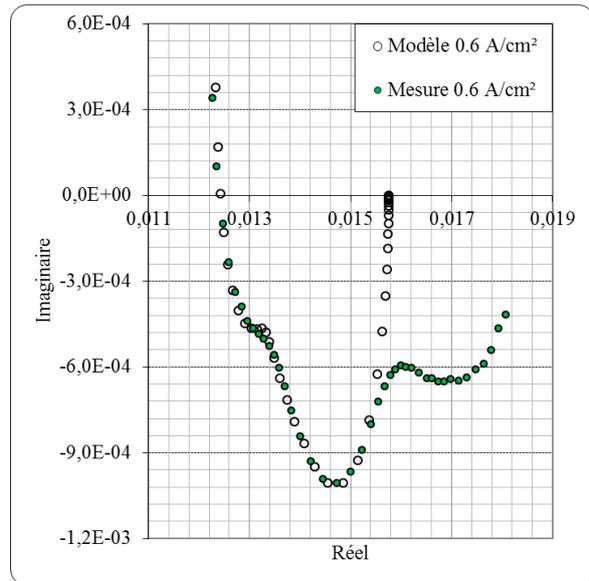


Figure IV-35 : Modèle 2 après réajustement de paramètres pour 0,6 A/cm²

β	0,63
Cdc (F)	1,5
β_{diff}	0,16
Cdiff (F)	5
Ilimdiff (A)	100
β_{H+}	0,1
CH+ (F)	0,12
IlimH+(A)	150
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09

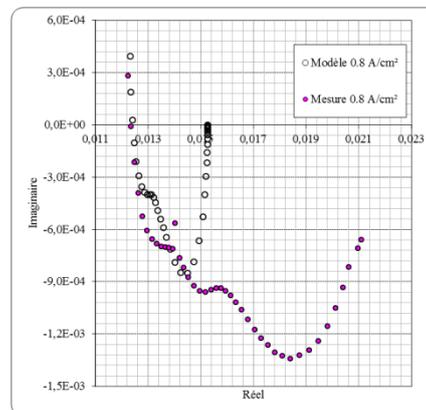


Figure IV-36 : Essai du modèle 2 sur une densité de courant de 0,8 A/cm² sans réajustement

β	0,63
Cdc (F)	1,5
β_{diff}	0,16
Cdiff (F)	5
Ilimdiff (A)	80
β_{H+}	0,1
CH+ (F)	0,12
IlimH+(A)	100
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09

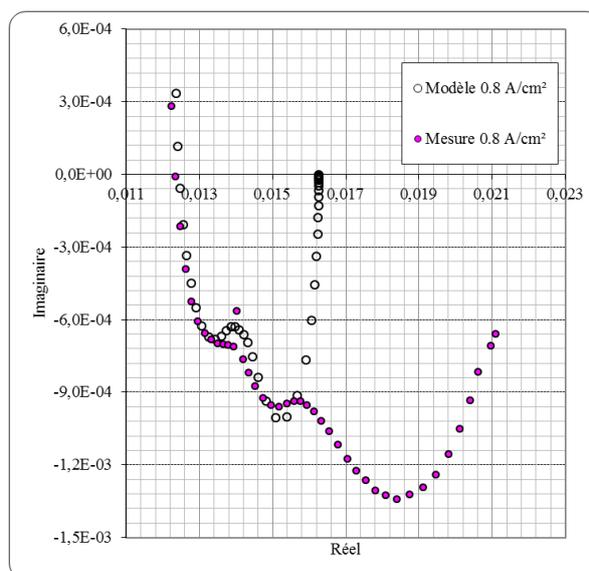


Figure IV-37 : Modèle 2 après réajustement de paramètres pour 0,8 A/cm²

Une nouvelle fois, il a fallu réajuster les courants limites de diffusion rapide. Le modèle arrive plutôt bien à modéliser les phénomènes, mais il apparaît qu'il faudra utiliser des lois en fonction du courant pour les courants limites de diffusion rapide.

Nous constatons sans ambiguïté l'apparition d'un troisième « cercle » aux basses fréquences avec l'augmentation de la densité de courant. Le modèle ne le prédit pas du tout, signifiant qu'il manque clairement un phénomène dans ce modèle 2. C'est pourquoi nous allons commuter sur un troisième modèle.

Avant cela, testons le comportement du modèle 2 sur les densités de courant croissantes.

IV.5.5. Comportement du deuxième modèle testé avec les spectres des densités de courant croissantes

Jusqu'ici nous n'avons considéré que les densités de courant décroissantes. Voyons ce que donne le comportement du modèle 2 pour les densités de courant croissantes avec les paramètres identifiés pour celles décroissantes. Nous sommes donc en pleine tentative de prédiction du comportement, prédiction dont les résultats sont présentés sur la Figure IV-38.

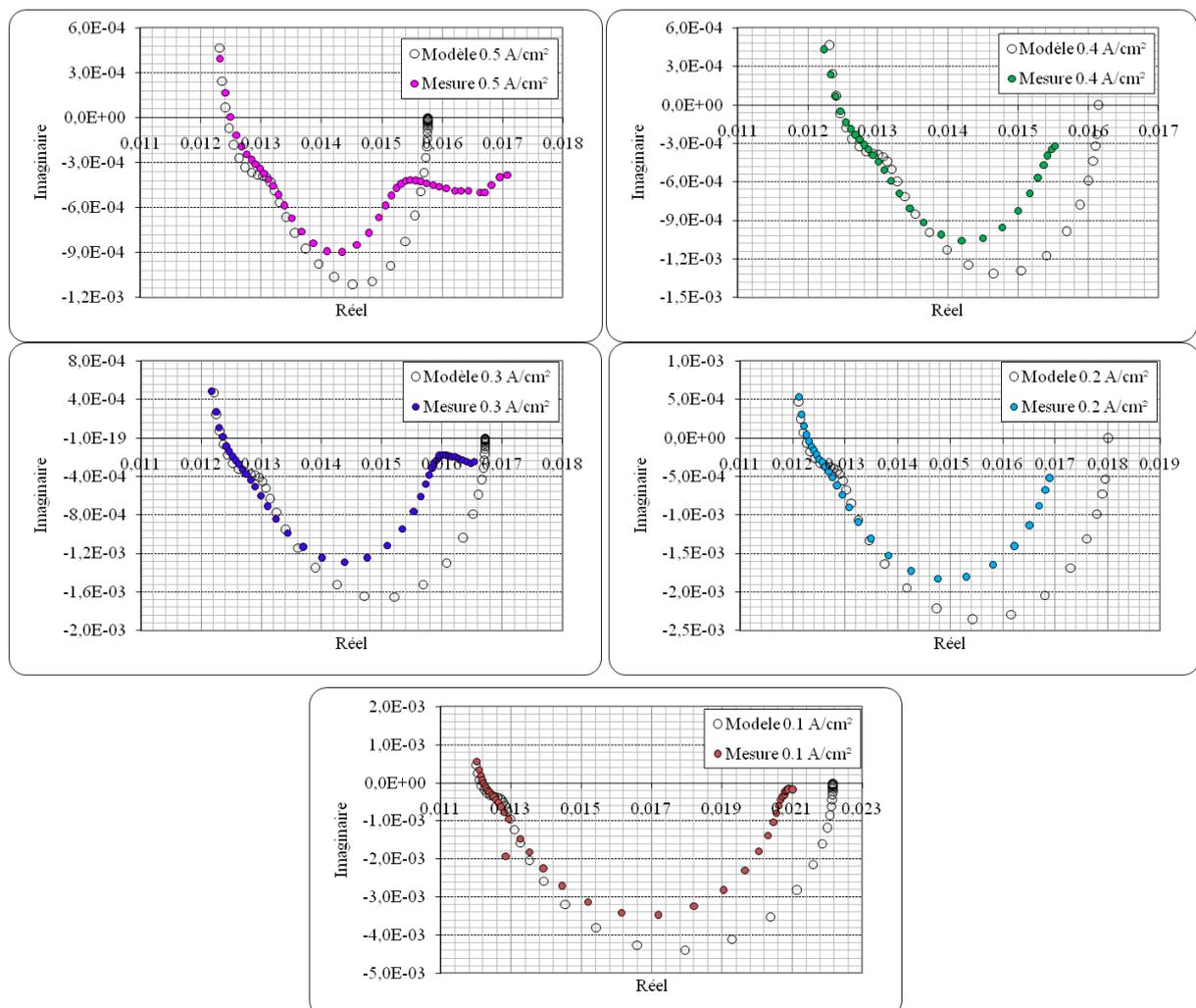


Figure IV-38 : Prédiction des spectres d'impédance pour les courants croissants en utilisant le modèle 2 paramétré avec les courants décroissants à 40°C et 5 barg

Même si le modèle n'est pas mauvais, la prédiction n'est pas satisfaisante. Comme précédemment, nous allons donc procéder à un réajustement des paramètres, répertoriés dans le Tableau IV-1. Les résultats après réajustement sont exposés sur la Figure IV-39.

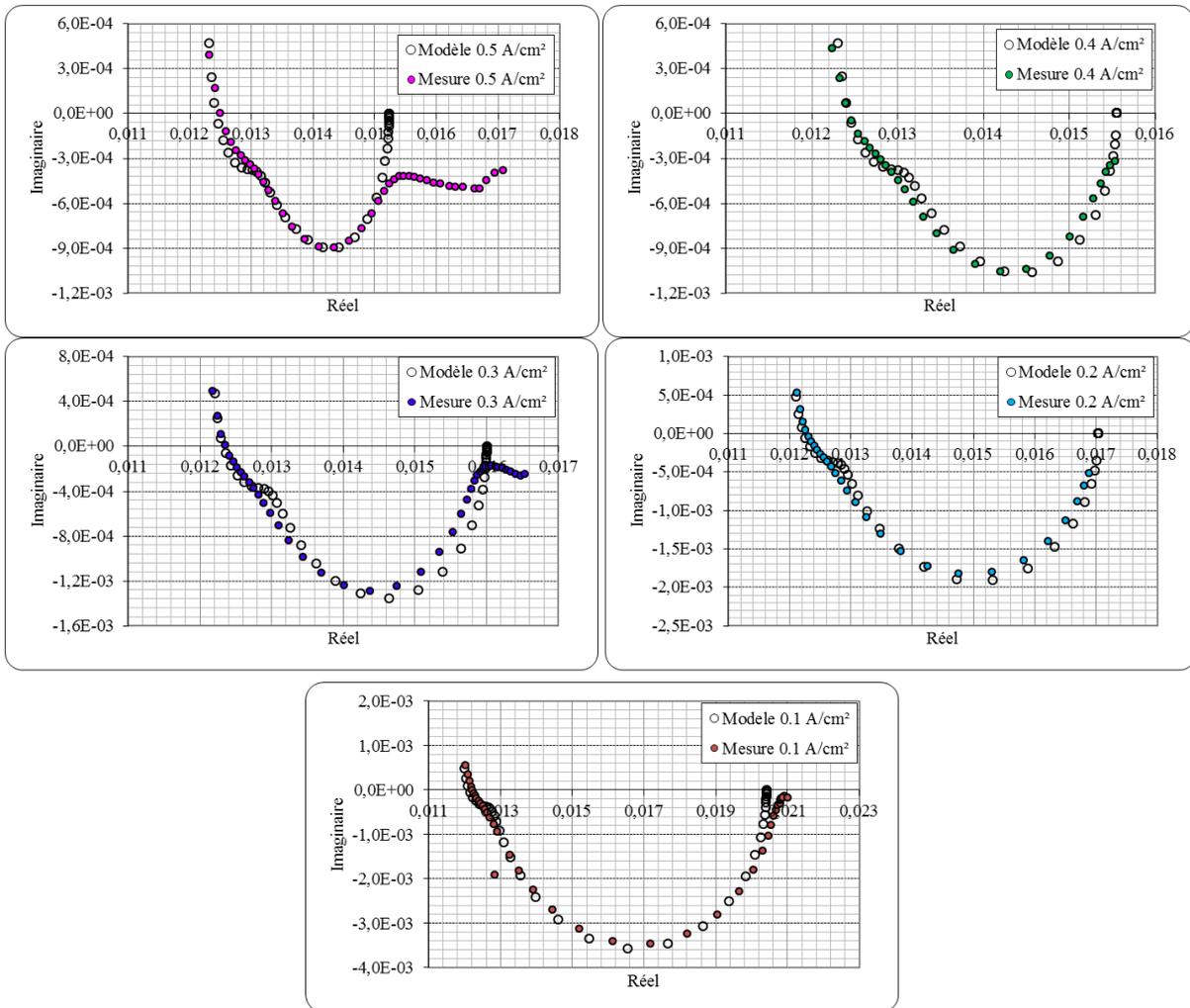


Figure IV-39 : Comportement du modèle 2 pour les courants croissants après réajustement de certains paramètres (40°C et 5 barg)

β	0,63	→	β	0,77
Cdc (F)	1,5		Cdc (F)	1,50
β diff	0,16		β diff	0,16
Cdiff (F)	5		Cdiff (F)	5
Ilimdiff (A)	100	→	Ilimdiff (A)	125
β H+	0,1		β H+	0,1
CH+ (F)	0,12		CH+ (F)	0,12
IlimH+(A)	150		IlimH+(A)	150
pne_act	0,86		pne_act	0,86
pne_diff	1		pne_diff	1
pne_H+	0,5		pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09		Lelec (H)	6,70E-09

Tableau IV-13 : Paramètres réajustés pour les courants croissants

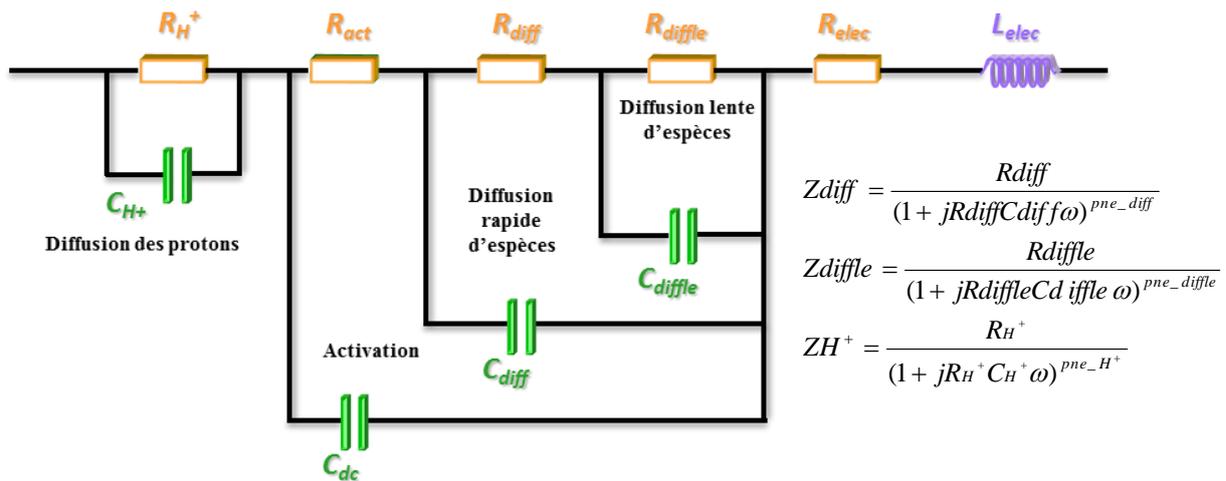
Nous remarquons que seuls deux paramètres ont besoin d'être réajustés : le courant limite de diffusion rapide et le coefficient de transfert. Nous n'avons pas d'explication à fournir pour le coefficient de transfert : une piste serait peut-être l'oxydation du catalyseur...

Nous basculons à nouveau sur les densités de courant décroissantes.

IV.5.6. Troisième modèle testé de 0 à 1,1 A/cm² : notre modèle final

Nous avons touché les limites du modèle 2 en augmentant la plage de densités de courant explorée : d'une part, nous sommes obligés de recourir à un courant limite de diffusion rapide variable en fonction du courant ; d'autre part, le modèle n'est pas capable de reproduire le comportement à ces densités de courant pour les basses fréquences (apparition d'un troisième cercle). Nous allons donc passer au modèle 3 pour essayer de prendre en considération ces derniers phénomènes.

Notre troisième modèle testé, qui est aussi notre modèle final, est présenté sur la Figure IV-40. Il fait intervenir une diffusion lente (notée diffle) qui constitue le phénomène que ne pouvait prédire le modèle 2.



$$Z_{elyz} = \frac{R_{act} + Z_{diff}}{[1 + j(R_{act} + Z_{diff})C_{dc}\omega]^{pne_{act}}} + Z_{H^+} + R_{elec} + jL_{elec}\omega$$

$$R_{act} = \frac{RT}{\beta n F} \frac{1}{I}$$

$$R_{diff} = \frac{RT}{\beta_{diff} n F} \frac{1}{I \lim_{diff} - I}$$

$$R_{H^+} = \frac{RT}{\beta_{H^+} n F} \frac{1}{I \lim_{H^+} - I}$$

$$R_{diffle} = \frac{RT}{\beta_{diffle} n F} \frac{1}{I \lim_{diffle} - I}$$

Figure IV-40 : Modèle d'impédance final pour la modélisation d'un électrolyseur PEM

Nous allons à présent tester ce modèle sur les spectres pour les densités de courant décroissantes sur une plage allant jusqu'à 1,1 A/cm². Ces spectres sont présentés sur la Figure IV-41. Le Tableau IV-14 donne la valeur de la résistance électrique et des différents courants

limites de diffusion en fonction du courant et le Tableau IV-15 donne la valeur des autres paramètres.

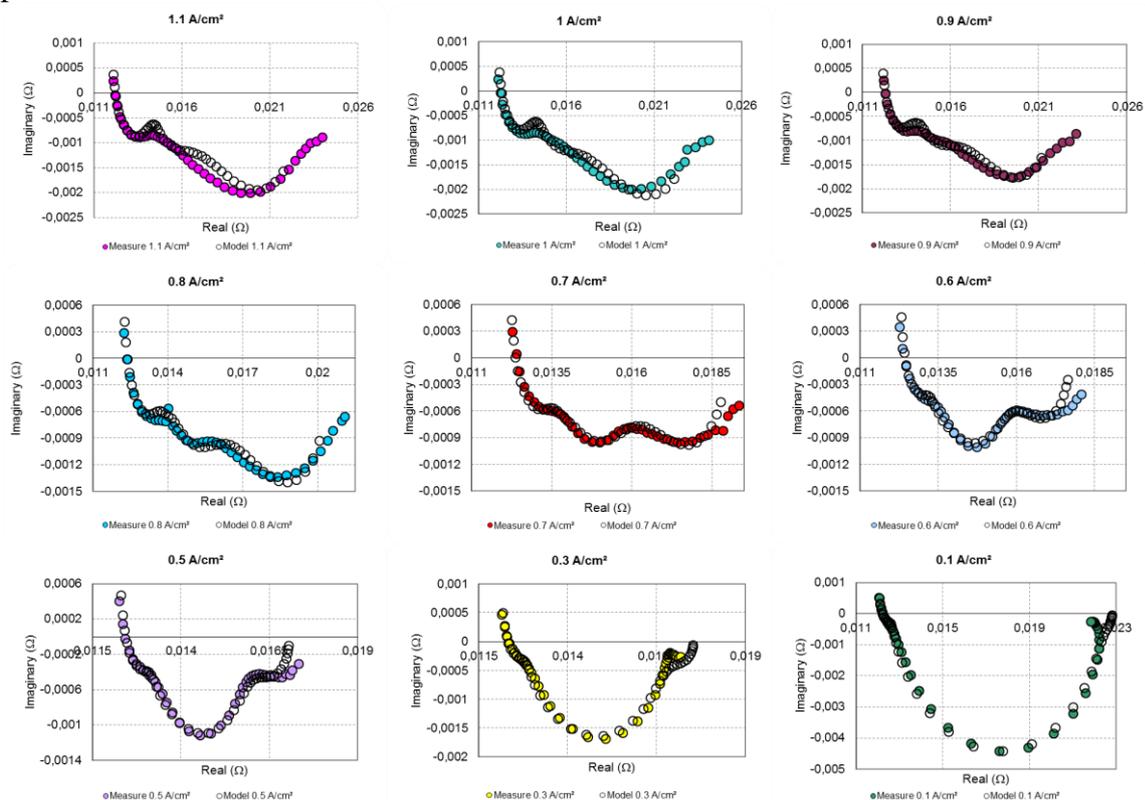


Figure IV-41 : Comportement du modèle final d'impédance pour les densités de courant décroissantes à 40°C et 5barg.

J (A/cm ²)	0,1	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
Relec (Ω)	0,01190	0,01200	0,0121	0,0121	0,0120	0,01200	0,01190	0,01190	0,01180
Ilim H+ (A)	200,0	180,0	150,0	140,0	110,0	105,0	97,0	94,0	90,0
Ilim diff (A)	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0
Ilim diffl (A)	150,0	120,0	100,0	70,0	55,0	46,0	43,0	43,0	46,0

Tableau IV-14 : Valeur des paramètres qui sont fonction du courant pour le modèle 3

β	0,63
Cdc (F)	1,5
β_{diff}	0,16
Cdiff (F)	5
β_{H+}	0,1
CH+ (F)	0,12
β_{diffl}	0,1
Cdiffl (F)	1000
pne_diffl	0,3
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,70E-09

Tableau IV-15 : Valeur des autres paramètres pour le modèle 3

Nous constatons que **ce modèle d'impédance final se comporte globalement très bien** : il est **nécessaire** pour cela **de considérer les courants limites de diffusion variables avec le courant**, mais cela peut physiquement se comprendre : il y a un effet cumulatif au fur et à mesure qu'évolue le courant et donc la production de gaz. La résistance électrique doit également légèrement varier avec le courant, mais cela était attendu ; soulignons que ces variations sont bien moins importantes que dans le cas d'une pile à combustible PEM.

Seules les basses fréquences ont du mal à coller, mais ceci peut s'expliquer par une instabilité du point de fonctionnement mise en évidence précédemment grâce aux spectroscopies d'impédance entrelacées.

L'approche multi spectres d'impédance s'avère ainsi être globalement un succès. Nous allons maintenant la coupler avec l'analyse de la courbe de polarisation, comme cela avait été présenté à la fin du chapitre I.

IV.6. EXPLOITATION COMBINATOIRE DE L'APPROCHE MULTI SPECTRES D'IMPEDANCE ET DE LA COURBE DE POLARISATION

Dans cette approche, nous allons coupler les résultats de l'approche multi spectres d'impédance avec la courbe de polarisation. *Dans tout notre développement, nous utiliserons une convention récepteur ($I > 0$) pour les courbes tension/courant.*

Le modèle utilisé pour la courbe de polarisation sera le suivant (cf. chapitre I) :

$$U_{\text{Electrolyzer}} = E_{\text{rev}} + \frac{RT}{\beta n F} \ln\left(\frac{I + I_n}{I_0}\right) - \frac{RT}{\beta_{\text{diff}} n F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim}_{\text{diff}}}}\right) - \frac{RT}{\beta_{\text{diff}_e} n F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim}_{\text{diff}_e}}}\right) - \frac{RT}{\beta_{\text{diff}_H^+} n F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim}_{\text{diff}_H^+}}}\right) + R_{\text{elec}} \cdot I \quad (\text{IV-2})$$

IV.6.1. Application du procédé à la courbe 40°C 5 barg

Nous injectons dans le modèle de la courbe de polarisation les données issues de l'approche multi spectres d'impédance (Tableau IV-14 et Tableau IV-15). Seuls les paramètres I_0 et I_n restent alors à identifier. Est présenté sur la Figure IV-42, la comparaison entre le modèle ainsi paramétré et la courbe de polarisation décroissante expérimentale à 40°C et 5 barg.

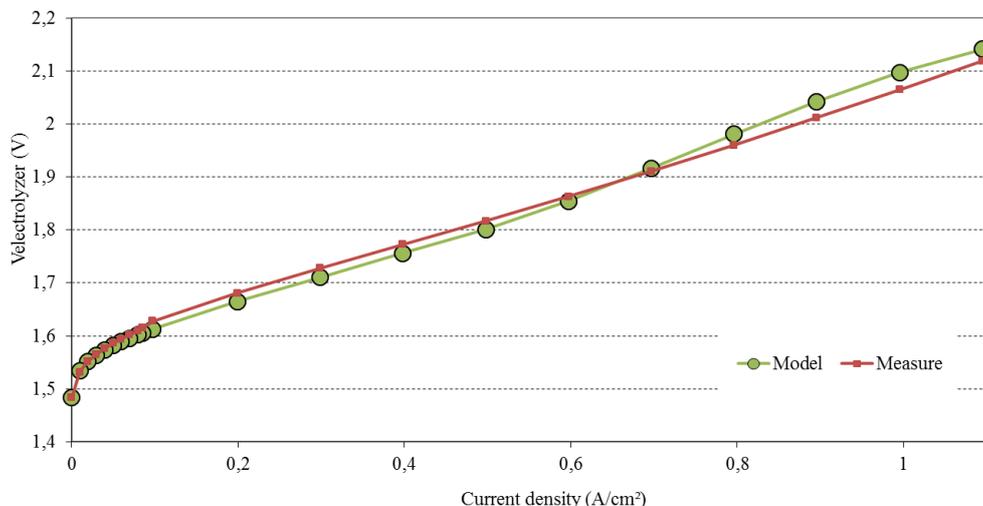


Figure IV-42 : Comparaison modèle/expérience – modèle paramétré en couplant approche multi spectres d'impédance et courbe de polarisation

Les deux paramètres identifiés sont donnés dans Tableau IV-16.

I_0 (A)	I_n (A)
8 E-7	0,028

Tableau IV-16 : Paramètres identifiés à l'issue de l'injection des paramètres identifiés par l'approche multi spectres d'impédance dans le modèle de la courbe de polarisation

Nous remarquons que le modèle colle assez bien. Nous avons une légère sous-estimation des pertes sur les basses densités de courant et une légère sur estimation des pertes sur les fortes densités de courant.

IV.6.2. Comparaison des résultats avec une approche classique ne dissociant pas les différentes pertes par diffusion

Pour étudier la pertinence des précédents résultats, nous allons reprendre une démarche classique qui ne cherche pas à dissocier les différentes pertes par diffusion, mais les globalise dans un seul terme de pertes par diffusion :

$$U_{\text{Electrolyzer}} = E_{\text{rev}} + \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(\frac{I + I_n}{I_0} \right) - \frac{RT}{\beta_{\text{diff_glob}} n F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim_diff_glob}}} \right) + R_{\text{elec}} \cdot I \quad (\text{IV-3})$$

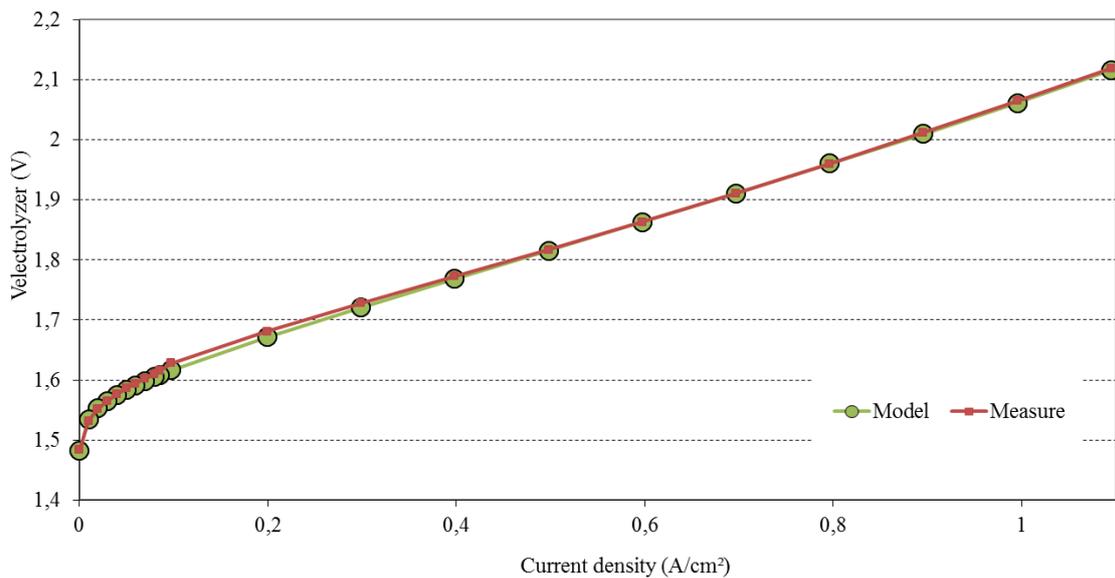


Figure IV-43 : Comportement du modèle classique globalisant les phénomènes de diffusion

Partant des résultats du paragraphe précédent IV.6.1, nous arrivons assez facilement en ne réajustant que le courant limite $I_{\text{lim_diff_glob}}$ à obtenir un excellent comportement du modèle classique. Les différents paramètres identifiés sont donnés dans Tableau IV-17. Soulignons que nous avons fixé la valeur du coefficient de diffusion globalisé égale à celle du coefficient de diffusion lente précédente.

β	β_{diff_glob} = β_{diffle}	$I_{limdiff_glob}$ (A)	I_0 (A)	I_n (A)
0,63	0,1	39	8 E-7	0,028

Tableau IV-17 : Paramètres utilisés sur le modèle avec diffusion globale

Si nous ne cherchons pas à dissocier les phénomènes de diffusion, nous arrivons à obtenir une très bonne réponse avec un modèle classique. Partant de ce résultat, nous allons chercher à présent à évaluer la pertinence de notre dissociation des pertes avec l'approche multi spectres d'impédance couplée à la courbe de polarisation.

IV.6.3. Récapitulatif des résultats pour la courbe de polarisation à 40°C et 5 barg.

Toujours en utilisant la même philosophie que dans les chapitres II et III, nous allons évaluer nos résultats en reconstituant les différentes pertes par diffusion. Cette reconstitution est présentée sur la Figure IV-44.

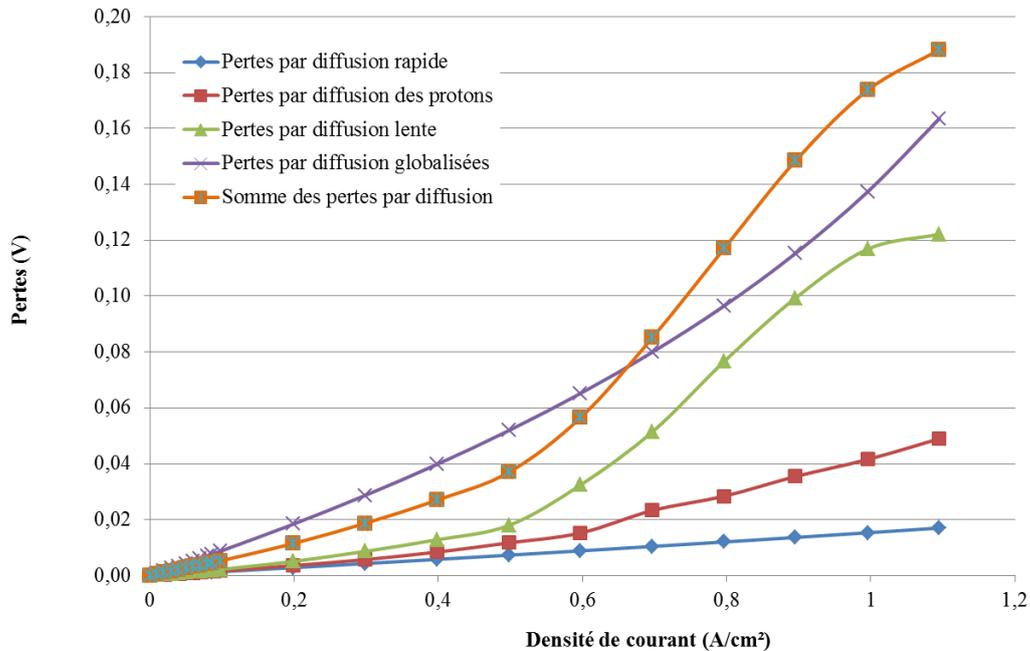


Figure IV-44 : Reconstruction des pertes par diffusion à partir des paramètres identifiés par l'approche multi spectres d'impédance et de ceux de l'approche globalisée (40°C et 5 barg)

Sur cette représentation, nous voyons clairement une surestimation des pertes par diffusion lentes au-dessus des densités de courant de 0,5 A/cm². Nous faisons cette constatation par rapport aux pertes par diffusion globalisées que nous prenons pour référence au regard de la qualité du comportement du modèle globalisé. Cette surestimation est très probablement à rapprocher des problèmes de stabilité des spectres d'impédance aux basses fréquences précédemment mis en évidence.

Nous allons tenter de corriger les pertes par diffusion lentes de façon à ramener la somme de toutes les pertes par diffusion égale à la valeur des pertes par diffusion globalisées. Le résultat

de cette opération est exposé sur la Figure IV-45, et dans le Tableau IV-18 pour les valeurs ré-identifiées du courant limite de diffusion lente.

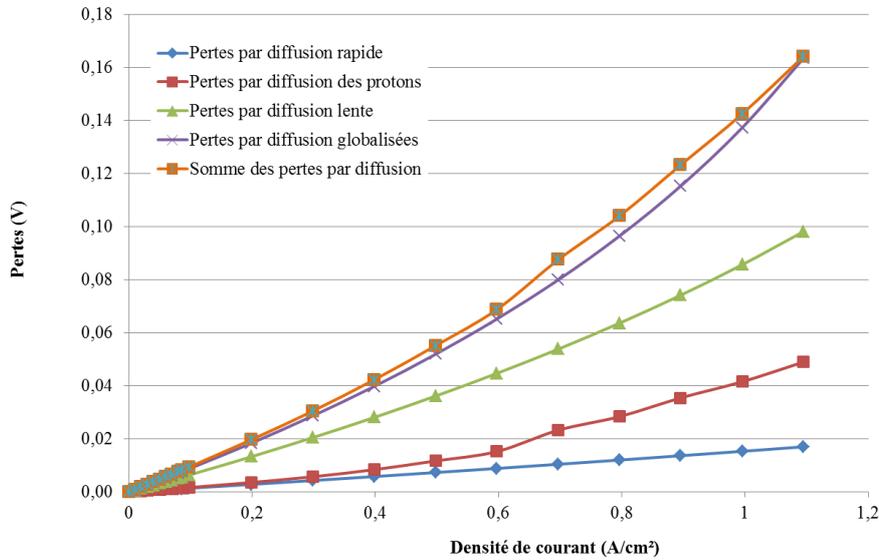


Figure IV-45 : Recherche du courant $I_{lim_diffle}(I)$ permettant d’avoir des pertes totales comparables aux pertes par diffusion globalisées

J (A/cm²)	0,1	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
Relec (Ω)	0,01190	0,01200	0,0121	0,0121	0,0120	0,01200	0,01190	0,01190	0,01180
$I_{lim\ H+}$ (A)	200,0	180,0	150,0	140,0	110,0	105,0	97,0	94,0	90,0
$I_{lim\ diff}$ (A)	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0
$I_{lim\ diffle}$ (A)	53	53	53	53	53	53	53	53	53

Tableau IV-18 : Valeur initiales des paramètres et valeurs (en rouge) du courant I_{lim_diffle} ré-identifié

Nous constatons en fait que le courant I_{lim_diffle} est maintenant constant et indépendant du courant. De plus, nous pouvons observer que cette valeur de 53 A est très proche de la valeur initiale du paramètre à 1,1 A/cm² (46 A).

La Figure IV-46 présente le comportement du modèle de la courbe de polarisation après ce réajustement du I_{lim_diffle} . Nous voyons très clairement une amélioration des résultats en comparaison de la Figure IV-42.

Ce courant limite de diffusion lente recalculé donne de très bons résultats. Sa surestimation initiale vient donc bien des instabilités de l'électrolyseur mises en évidence aux basses fréquences pendant le tracé des spectroscopies d'impédance.

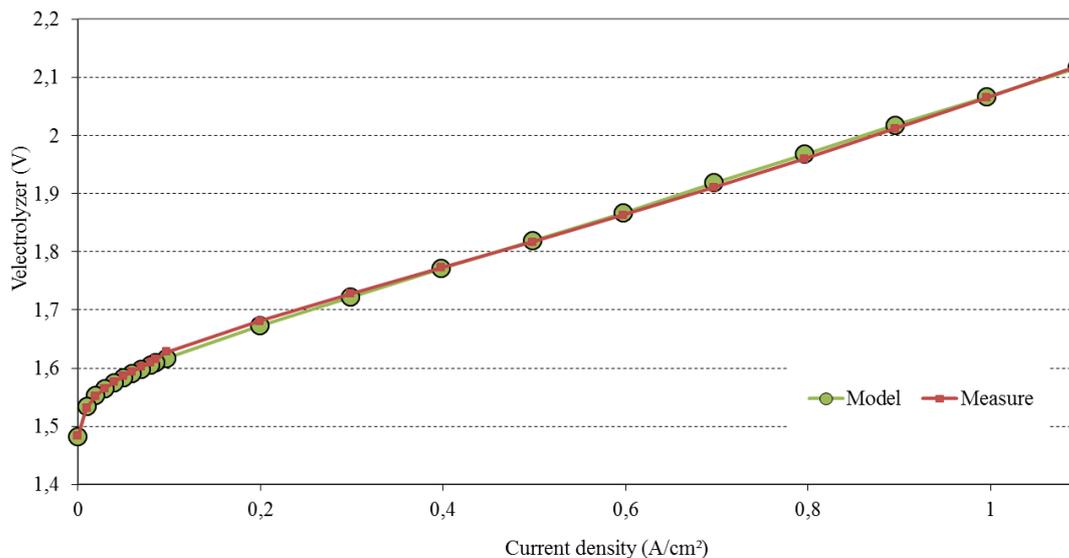


Figure IV-46 : Résultat du modèle après nouvelle identification du courant limite de diffusion par rapport aux pertes réelles.

Après cette ré-identification, nous constatons que I_{lim_diff} est devenu constant (53 A). Nous pouvons voir dans le Tableau IV-18 que I_{lim_diff} était également constant (150 A). Seul I_{limH^+} reste dépendant du courant. Nous avons donc voulu voir ce que donnerait le modèle en considérant un I_{limH^+} également constant. Le meilleur résultat obtenu est celui présenté sur la Figure IV-47 qui correspond à une valeur de I_{limH^+} fixée à celle de 0,1 A/cm² (200A).

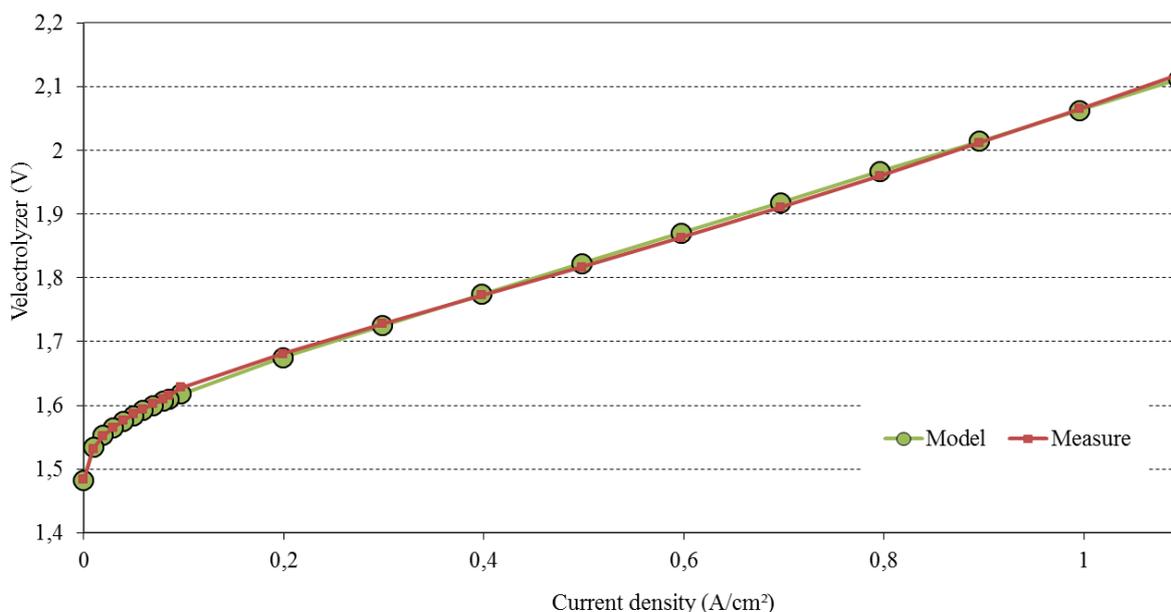


Figure IV-47 : Modèle de la courbe de polarisation en utilisant des valeurs fixes de courants limites par rapport aux densités de courant où elles sont prépondérantes.

Cette méthode donnant de très bons résultats, nous proposons au final de choisir les courants limites à l'issue de l'analyse multi spectres d'impédance, de la manière suivante :

- $I_{limH^+} = I_{limH^+}$ à 0,1 A/cm² issu des multi spectres
- $I_{limdiff} = I_{limdiff}$ à 1,1 A/cm² issu des multi spectres
- $I_{limdiffle} = I_{limdiffle}$ à 1,1 A/cm² issu des multi spectres.

Nous allons appliquer cette méthode à la campagne de caractérisation en température que nous avons menée.

IV.6.4. Application du procédé aux courbes à 40°C, 50°C, 60°C et 70 °C (0 ; 0,5 A/cm²)

Comme annoncé, nous allons maintenant dérouler toute la méthodologie précédemment élaborée pour exploiter quantitativement la campagne de caractérisation à différentes températures pour une plage de densités de courant allant de 0 à 0,5 A/cm². **Notre objectif est d'obtenir au final les courbes de variation des paramètres de la modélisation en fonction de la température.**

Tout d'abord, nous présentons sur la Figure IV-48 les différentes courbes de polarisation relevées expérimentalement. Nous nous limiterons à l'étude des courants décroissants.

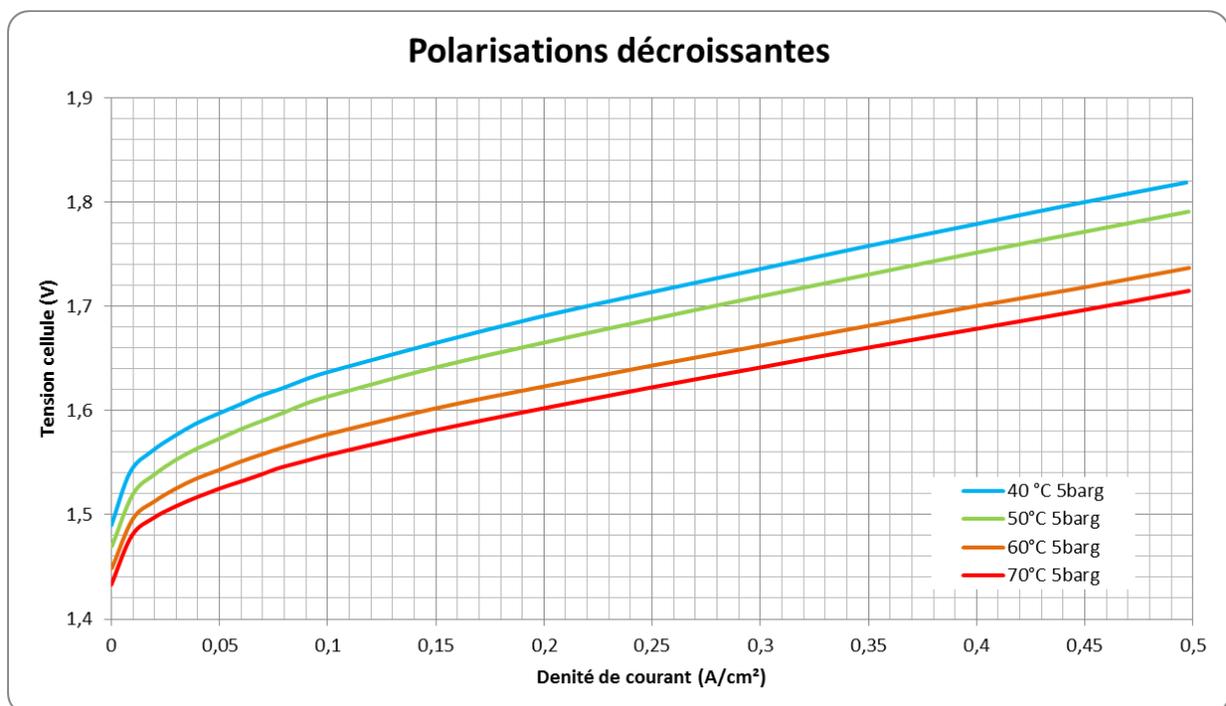


Figure IV-48 : Courbes de polarisation décroissante pour les températures 40°C, 50°C, 60°C et 70 °C.

Pour chaque température, nous commencerons par une analyse multi spectres d'impédance, puis injecterons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation. Nous répéterons

la méthode pour les quatre températures.

Pour chacune des quatre températures, nous avons :

- Le potentiel réversible calculé suivant la loi de Nernst.
- La valeur de la résistance électrique égale à la valeur moyenne des identifications multi spectres.

En outre, les courants limites de diffusion seront pris, comme proposé à l'issue du paragraphe précédent IV.6.3, à des valeurs fixes :

- $I_{limH^+} = I_{limH^+}$ à 0,1 A/cm² issu des multi spectres
- $I_{limdiff} = I_{limdiff}$ à 1,1 A/cm² issu des multi spectres
- $I_{limdiffle} = I_{limdiffle}$ à 1,1 A/cm² issu des multi spectres.

Les paramètres I_0 et I_n seront directement identifiés par le modèle de la courbe de polarisation.

Tous les résultats détaillés sont présentés dans l'ANNEXE B. La méthodologie proposée a été appliquée avec succès pour chaque température.

Nous donnons dans le Tableau IV-19 le récapitulatif des seules grandeurs qui ont varié en fonction de la température. La Figure IV-49 reprend ces mêmes valeurs sous forme de graphes en fonction de la température.

T (°C)	Erev (V)	I ₀ (A)	I _n (A)	β	I _{lim H⁺} (A)	I _{limdiff} (A)	I _{limdiffle} (A)	Relec (Ω)
40	1,258	5E-7	0,02	0,63	140	110	32	0,01257
50	1,25	1,5E-7	0,02	0,78	200	250	90	0,01133
60	1,242	1,7E-7	0,01	0,78	250	230	120	0,01056
70	1,234	1,3E-7	0,015	0,85	180	260	140	0,0097

Tableau IV-19 : Paramètres ayant évolué avec la température

Nous observons que les courants limites augmentent tous globalement avec la température, ce qui nous semble assez logique.

Comme attendu, la résistance électrique diminue avec la température.

Le coefficient de transfert, quant à lui, augmente avec la température, ce qui nous semble là encore assez logique. En revanche, le courant d'activation diminue avec la température : cela nous surprend car nous pensions qu'il varierait en sens inverse avec une loi d'Arrhenius.

Enfin, nous constatons que le courant de fuite I_n diminue avec la température.

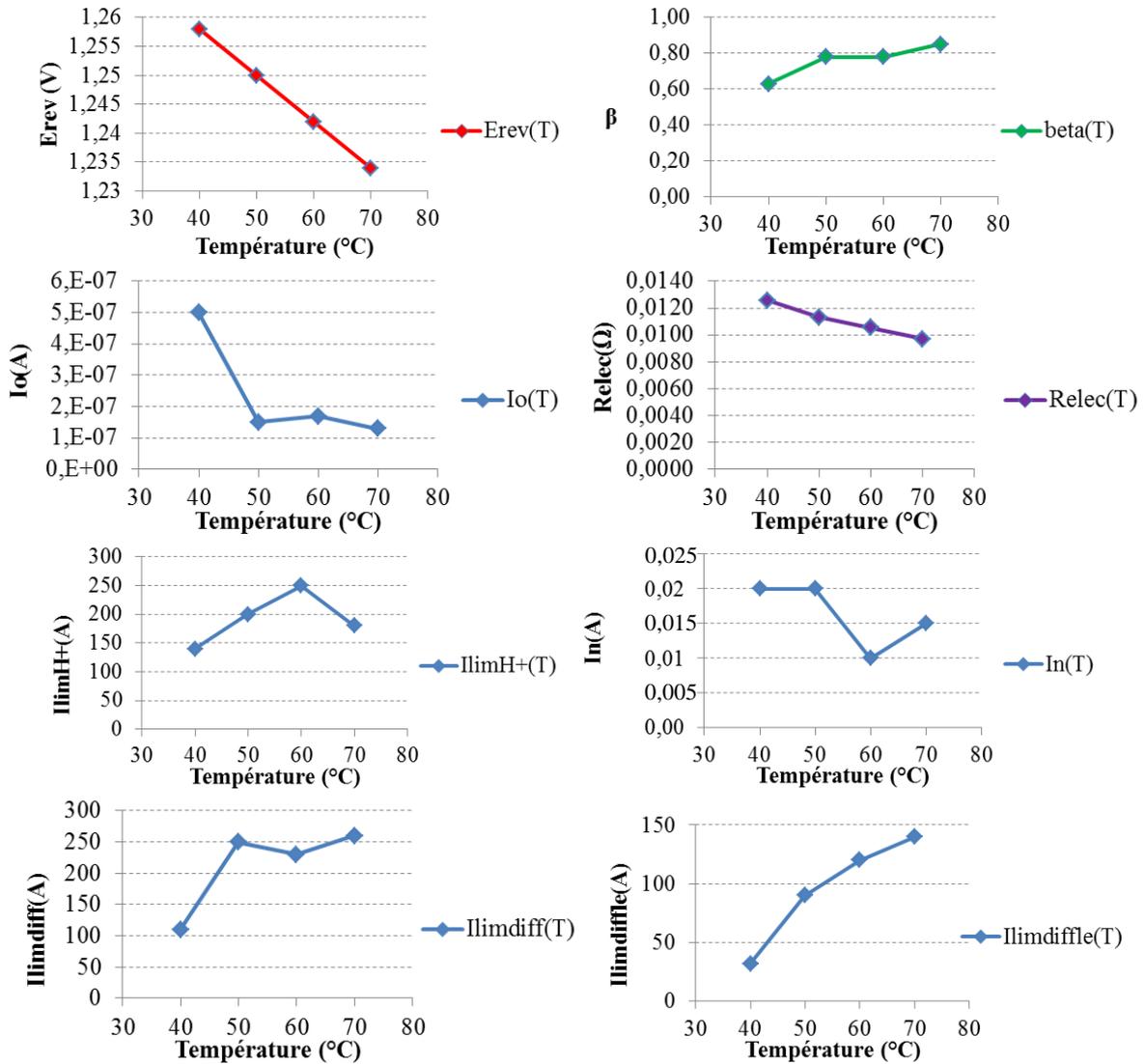


Figure IV-49 : Représentation graphique des différentes grandeurs en fonction de la température

IV.6.5. Conclusion

Nous avons montré un grand intérêt du couplage des deux méthodes multi spectres d'impédance et courbe de polarisation afin d'arriver à une meilleure dissociation des différentes pertes. En effet, nous avons vu que le modèle de la courbe de polarisation pouvait donner, seul, de très bons résultats, mais n'était pas capable d'effectuer une dissociation des phénomènes de diffusion. L'analyse multi spectres d'impédance permet une bonne voire très bonne dissociation des différents phénomènes notamment de diffusion, mais n'est pas capable de donner les valeurs du courant d'activation et du courant de fuite. La pertinence et la robustesse d'une paramétrisation passe, à notre sens, par un nécessaire croisement des différentes approches. Dans le développement qui suit, nous allons tenter de poursuivre ce croisement en recoupant les résultats de cette partie avec l'approche dynamique fort signal.

IV.7. EXPLOITATION COMBINATOIRE MULTI SPECTRES D'IMPEDANCE/ COURBE DE POLARISATION/ BALAYAGES EN COURANT BASSES FREQUENCES

Le modèle fort signal utilisé est celui développé au chapitre I en négligeant la dynamique associée à la diffusion des protons, et en considérant que le comportement de cette diffusion est linéaire (R_{diffH^+} est même supposé constante ici). Le modèle auquel nous aboutissons est présenté sur la Figure IV-50.

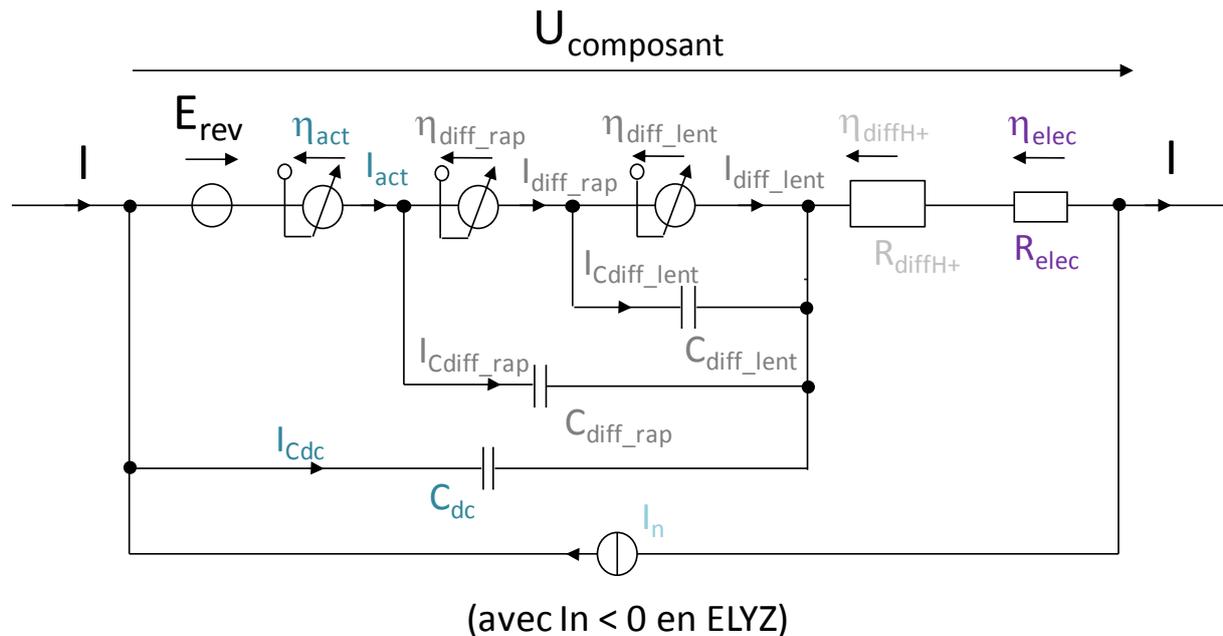


Figure IV-50 : Modèle circuit fort signal d'un électrolyseur PEM – Convention générateur ($I_{ELYZ} < 0$)

Nous avons injecté dans notre modèle fort signal les paramètres issus du couplage approche multi spectres d'impédance et courbe de polarisation rappelés dans le Tableau IV-20. Les paramètres β , I_0 , I_n , C_{dc} , β_{diff} , β_{diffle} sont directement rentrés en tant que paramètres du modèle fort signal, alors que les autres vont être utilisés afin de calculer les derniers paramètres requis par le modèle fort signal: R_{diffH^+} , D_{diff} , D_{diffle} .

Nous avons alors simulé différents balayages basses fréquences avec le modèle fort signal ainsi paramétré : 1 Hz, 500 mHz, 100 mHz, 15 mHz et 1 mHz. Les résultats de cette simulation sont présentés sur la Figure IV-51.

Relec (Ω)	β	I_0 (A)	I_n (A)	C_{dc} (F)	β_{diff}	β_{diffle}	β_{diffH^+}	$I_{limdiff}$ (A)	$I_{limdiffle}$ (A)	I_{limH^+} (A)
0,01257	0,63	5E-7	0,02	1,5	0,16	0,1	0,1	110	32	140

Tableau IV-20 : Paramètres identifiés par le couplage multi spectres d'impédance/ courbe de polarisation

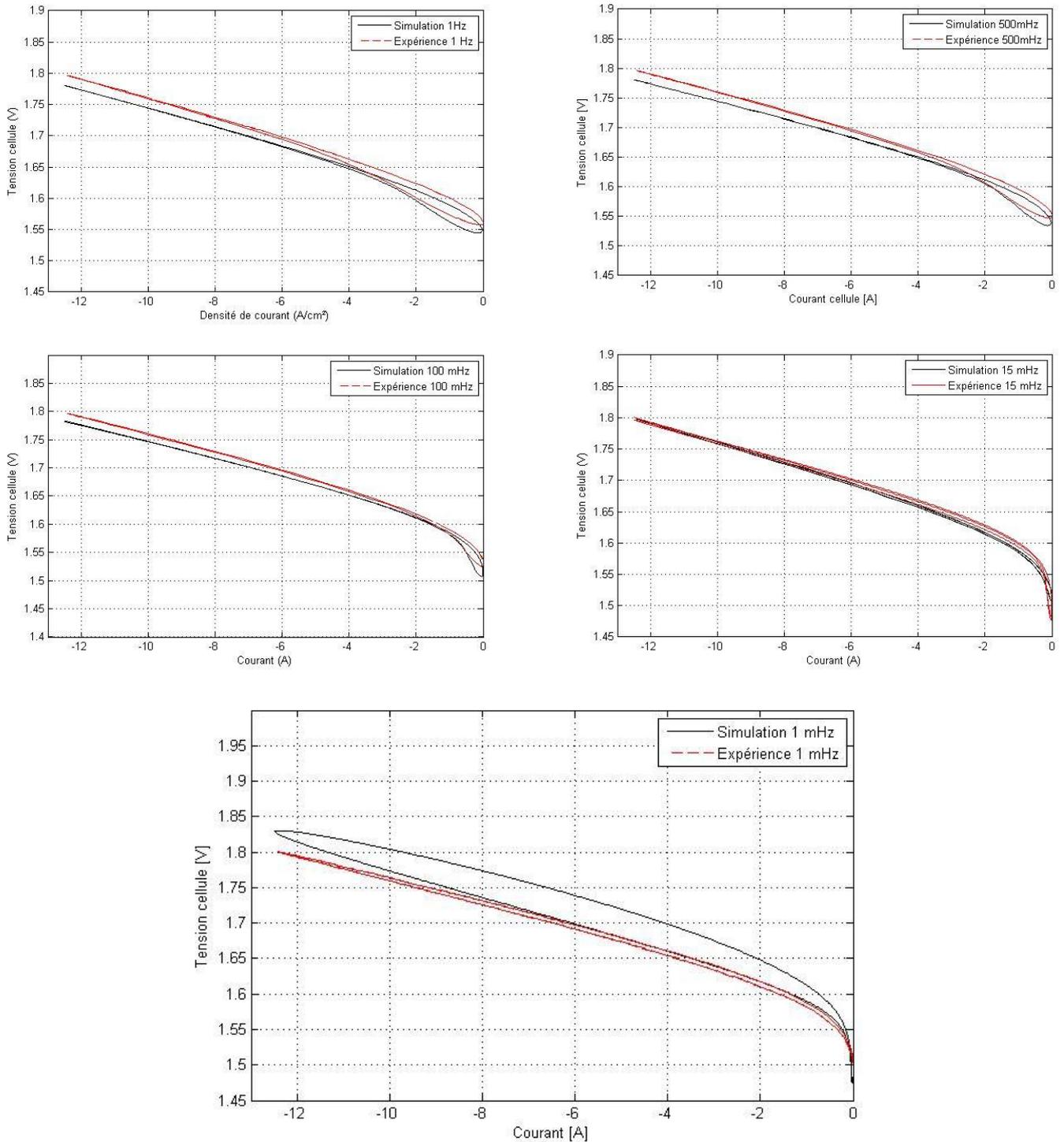


Figure IV-51 : Comportement du modèle dynamique fort signal avec les paramètres du Tableau IV-20 directement issus du couplage muti spectres d'impédance/courbe de polarisation

Les résultats obtenus sont globalement plutôt encourageants, suffisamment bons en tout cas pour tenter un recalage à la main. Nous avons procédé à ce recalage pour le balayage à 1 Hz et avons obtenu le jeu de paramètres du Tableau IV-21. Seuls les 3 paramètres en rouge ont été recalés : Rélec (+3,4%), I_o (- 40%) et C_{dc} (+33%). Nous avons alors re-simulé toutes les autres fréquences (sauf 1mHz). Les résultats de simulation sont présentés sur la Figure IV-52.

Relec (Ω)	β	I_0 (A)	I_n (A)	Cdc (F)	β_{diff}	β_{diffle}	β_{diffH^+}	$I_{limdiff}$ (A)	$I_{limdiffle}$ (A)	I_{limH^+} (A)
0,013	0,63	3E-7	0,02	2	0,16	0,1	0,1	110	32	140

Tableau IV-21 : Paramètres recalés à partir du balayage 1Hz

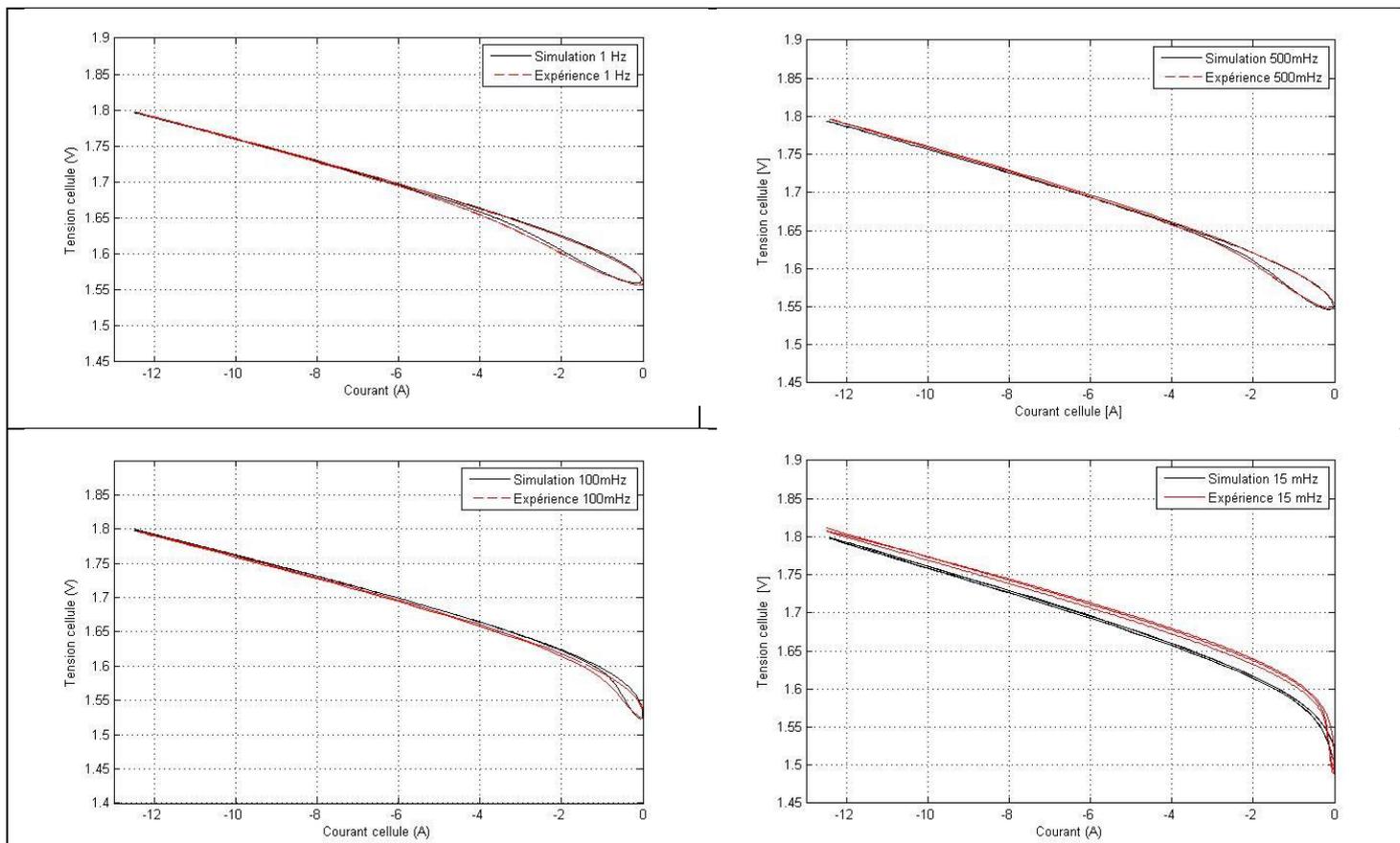


Figure IV-52 : Comportement du modèle dynamique fort signal avec les paramètres du Tableau IV-21 recalés sur le balayage à 1 Hz

Nous constatons que le recalage des paramètres à 1 Hz permet de recaler de façon très satisfaisante le comportement du modèle à 500 mHz et 100 mHz, en revanche le comportement, qui était très bon auparavant, est dégradé à 15 mHz. Nous avons donc essayé de voir comment recaler son comportement. Il suffit de mettre I_0 à $5 \cdot 10^{-7}$ A ou à $6 \cdot 10^{-7}$ A pour obtenir réobtenir un comportement satisfaisant (cf. Figure IV-53). Nous n'avons pas d'explication à ce jour : est-ce que le relevé expérimental à 15 mHz est erroné ?

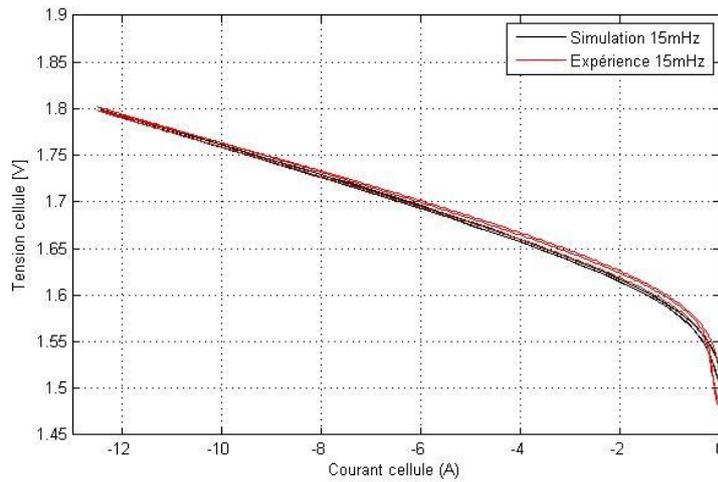


Figure IV-53 : Comportement du modèle dynamique fort signal avec les paramètres du Tableau IV-21 avec recalage du I_o à $6 \cdot 10^7$ A pour la fréquence à 15 mHz

Concernant la courbe à 1 mHz, nous avons essayé plusieurs solutions pour diminuer l’hystérésis trop large donnée par le modèle à cette fréquence (Figure IV-51). Pour réduire fortement cette hystérésis, nous avons dû ajuster très lourdement le courant limite de diffusion lente I_{lim_diffle} en le passant de 32 A à 34000 A !!! Le résultat est présenté sur la Figure IV-54. Augmenter dans de telles proportions ce courant signifie en fait annuler les pertes par diffusion lentes. Ce qui est plutôt surprenant et nous interroge...

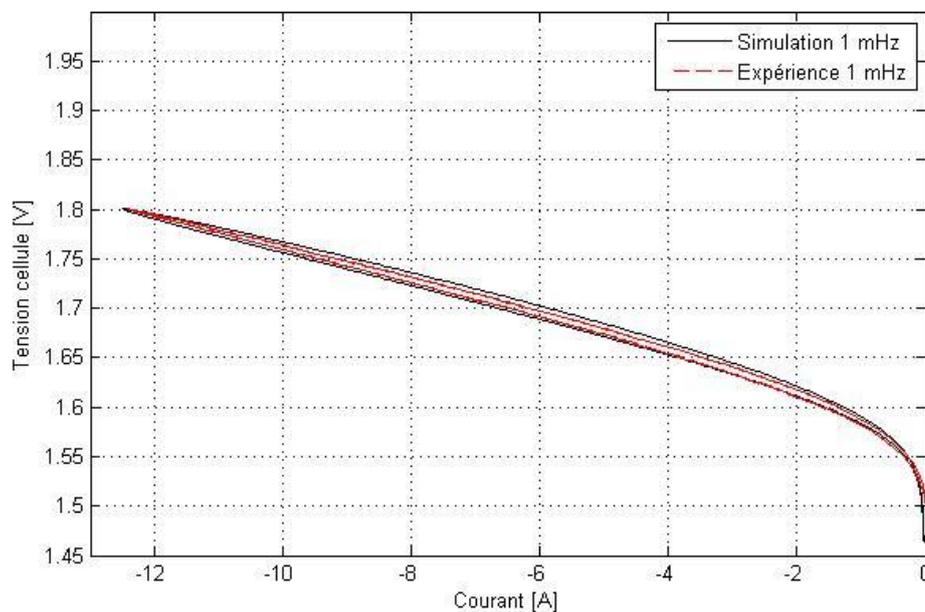


Figure IV-54 : Comportement du modèle dynamique fort signal avec les paramètres du Tableau IV-20 avec recalage de I_{lim_diffle} à 34000 A (!) pour la fréquence à 1 mHz

Au final, nous retiendrons les résultats plutôt encourageants de ce couplage multi spectres d’impédance/ courbe de polarisation/ balayages qui ouvrent des perspectives prometteuses. De plus, il s’avère que nous nous sommes rapprochés d’une approche multi balayages qui va faire l’objet d’un dernier paragraphe de ce chapitre.

IV.8. APPROCHE MULTI BALAYAGES

Cette partie est particulièrement prospective. Nous ne présenterons ici que des études de faisabilité de cette approche.

L'approche multi balayages est en quelque sorte le « dual » de l'approche multi spectres d'impédance. En effet, l'approche multi spectres résulte de caractérisations petit signal tout au long de la courbe de polarisation sur une plage commune de fréquences, alors que l'approche multi balayage résulte de caractérisations fort signal à diverses fréquences sur une plage commune de courants (généralement I à I_{max}).

Le modèle fort signal utilisé pour cette approche est celui développé au chapitre I, plus exactement, nous utiliserons celui de la Figure IV-50 où les pertes par diffusion des protons ont été réduites à une simple résistance constante.

Si les balayages en courant sont par nature fort signal, ils sont aussi par nature mono fréquentiels. La dissociation des différents phénomènes apparaît donc délicate avec une et une seule fréquence. D'où l'idée de travailler simultanément sur plusieurs balayages obtenus pour différentes basses fréquences pour déterminer un seul jeu de paramètres permettant de modéliser l'ensemble des balayages concernés. Dans la partie précédente IV.7, cette approche a quelque part été appliquée mais « à la main » et surtout en partant de conditions initiales pertinentes comme nous l'avons vu. L'ambition ici est de faire appel à un optimiseur pour réaliser cette tâche complexe et sans véritablement présager des conditions initiales, même s'il y a naturellement des butées dans notre logiciel.

Cette approche a été tentée pour la première fois pour un électrolyseur au cours de nos travaux, et cela en collaboration avec Augustin Zeller qui a travaillé en tant qu'ingénieur contractuel pendant un an au LAPLACE (2010).

Nous avons tenté de montrer la faisabilité de cette approche ambitieuse sur trois balayages à trois fréquences différentes (10 mHz, 100 mHz et 1 Hz) réalisés à 60°C. L'excitation envoyée au modèle est la même que celle envoyée à l'expérimentation. Nous l'avons représentée sur la Figure IV-55.

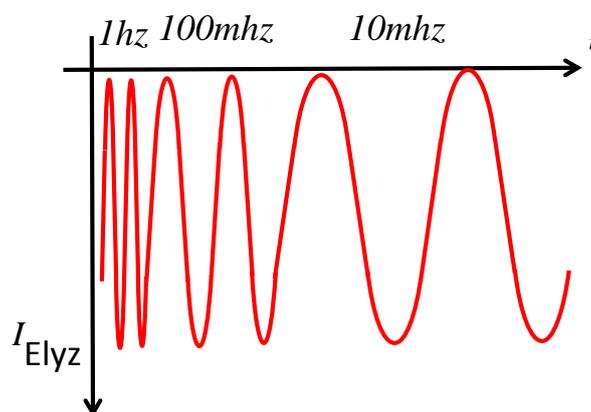


Figure IV-55 : Signal d'excitation multi balayages pour modèle fort signal

Nous retrouvons le résultat de l'optimisation sur la Figure IV-56.

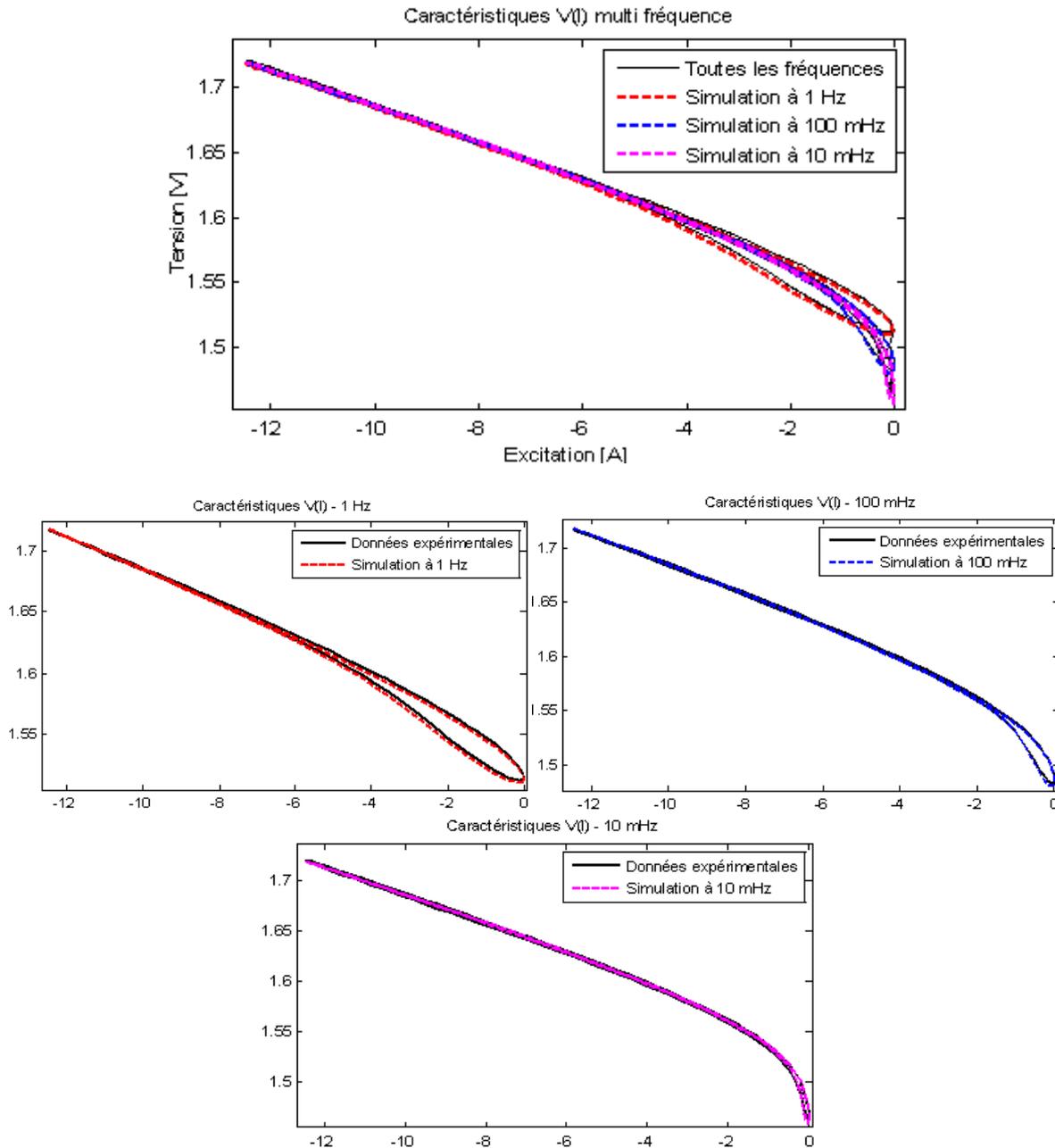


Figure IV-56 : Résultats de l'optimisation simultanée pour les trois fréquences

Nous remarquons une très bonne réponse de l'optimisation, que nous n'avons pas su trouver manuellement dans la partie précédente. Ces résultats sont très encourageants et devront faire l'objet d'approfondissements.

IV.9. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons analysé des campagnes d'essais très riches effectuées sur une monocellule industrielle électrolyseur PEM. Nous avons des objectifs de validation de modélisation d'un électrolyseur PEM et de procédés de paramétrisation.

Tout d'abord, nous avons construit et validé étape par étape notre modèle dynamique petit signal (modèle d'impédance) grâce à une approche originale multi spectres d'impédance. Le

succès de cette approche a nécessité de faire varier les courants limites de diffusion en fonction du courant. Cette nécessité rend d'ailleurs à ce jour l'automatisation de cette méthode délicate, mais elle correspond à une réalité physique. Cette approche a permis de séparer assez finement les différents phénomènes en particulier les phénomènes de diffusion.

Puis, nous avons validé notre modèle de la courbe de polarisation (modèle quasi-statique), par une autre démarche originale qui a consisté à coupler l'approche multi spectres d'impédance à la courbe de polarisation. Plus exactement, il s'agit d'injecter les très nombreux paramètres déterminés par l'approche multi spectres d'impédance dans le modèle de la courbe de polarisation : il ne reste alors plus que deux paramètres à trouver pour finaliser la détermination de chaque phénomène. Cette méthode puissante a été ensuite appliquée pour cartographier les dépendances des paramètres de la modélisation à la température.

De manière encore plus prospective, nous avons essayé à la fin du chapitre de coupler toutes nos approches pour déterminer les paramètres du modèle fort signal. Ainsi nous avons injecté dans le modèle fort signal les paramètres identifiés par le couplage approche multispectres/ courbe de polarisation, et nous avons pu constater que le modèle dynamique fort signal ainsi paramétré se comportait plutôt assez bien pour un ensemble de balayages réalisés à différentes fréquences s'étalant de 1 mHz à 1 Hz. C'est pour nous un résultat vraiment très prometteur. Nous avons tenté ensuite d'affiner la paramétrisation à la main, mais cet exercice s'est rapidement montré délicat. C'est pourquoi nous avons tenté une approche multi balayages par optimisation, malheureusement sur un autre jeu de courbes n'autorisant pas la comparaison, mais l'essentiel restant pour nous d'avoir réussi à montrer la faisabilité de l'approche.

Le couplage des différentes approches a montré sa pertinence et sa puissance, mais il y a encore beaucoup d'aspects à affiner, notamment en vue d'aller vers une automatisation de l'analyse des campagnes expérimentales de plus en plus demandeuses de tels outils pour en tirer tous les enseignements.

CHAPITRE V

DEVELOPPEMENT DE MOYENS D'ESSAIS DEDIES HYDROGENE POUR LE LAPLACE

INTRODUCTION

Le laboratoire LEEI, devenu LAPLACE en janvier 2007, mène depuis maintenant plus d'une dizaine d'années des études sur les piles à combustible PEM. La spécificité du LAPLACE concerne le fonctionnement en hydrogène et oxygène pur. Toutefois, comme nous avons pu le constater au cours des chapitres II et III, le LAPLACE a souhaité vérifier la validité de ses modèles, initialement développés en H_2/O_2 , sur des piles fonctionnant en H_2/air .

Le premier banc de tests du LEEI a été conçu pendant le DRU de Julian van der Merwe [DRU-2002] et a ensuite été utilisé dans les thèses de Rémi Saïssset [SAI-2004] et de Guillaume Fontès [FON-2005]. En parallèle, Vincent Baheux, en formation d'ingénieur par alternance, avait pour projet de fin d'études de contribuer à la réalisation de la supervision d'un banc pour pile à combustible [BAH-2006]. C'est au cours de ces derniers travaux qu'ont été effectués le choix et les achats de la centrale de supervision pour un des bancs de tests.

De notre côté, nous avons commencé à travailler sur les projets de bancs de tests du laboratoire à partir de 2007 au début de notre thèse. Nous allons essayer de donner un aperçu du travail réalisé dans ce domaine.

Nous commencerons par détailler les deux bancs de tests pour pile à combustible, le premier dit « banc faible puissance » et le deuxième dit « banc forte puissance ». Nous parlerons ensuite de la nouvelle plateforme d'essais dédiée hydrogène du LAPLACE que des problèmes de locaux au centre ville de Toulouse nous ont obligés à délocaliser à l'extérieur de Toulouse. Ce travail n'était pas du tout prévu initialement et nous avons dû faire face à beaucoup de rebondissements avant d'aboutir finalement à une implantation sur le site de l'INPT à Labège. Nous présenterons rapidement le cheminement suivi pour la réalisation de cette plateforme et en illustrerons les principales caractéristiques.

V.1. LES BANCS PAC

La réalisation de ces bancs de tests a impliqué plusieurs personnels du laboratoire LAPLACE : Jean-Marc Blaquièrre (Bus barre et groupe de régulation en température), Didier Flumian (fluidique gaz et câblage électrique), Franck Mosser (mesures différentielles et supervision), Didier Ginibrière (mesures différentielles), Christophe Turpin et moi-même. Nous avons bénéficié des conseils de notre partenaire industriel Hélium Hydrogen Power qui nous a fait partager son expérience dans le domaine. Sans eux, ces bancs de tests auraient mis beaucoup plus de temps à être réalisés.

La spécificité du Laplace étant le test de piles à combustible alimentées en hydrogène/oxygène, c'est ce mode de fonctionnement qui a guidé notre développement. Nous visions une gamme de puissance allant jusqu'à la centaine de watts pour le premier banc et jusqu'à quelques milliers de watts pour le deuxième. Les cahiers des charges pour ces bancs se voulaient donc complémentaires en termes de gammes de puissances couvertes. Toutefois, nous avons opté pour dimensionner, de façon identique, les tuyauteries des deux bancs sur la base de la plus forte puissance. En effet, nous voulions que les bancs restent les plus évolutifs possibles.

Par la suite, les bancs faible et forte puissances seront notés respectivement « fP » et « FP ».

V.1.1. Cahier des charges

Le cahier des charges pour ces deux bancs était à l'époque le suivant :

- Avoir un fonctionnement totalement autonome
- Réglages manuels ou automatiques
- Gamme de puissance 100 W (banc fP) et 5 kW (banc FP)
- Fonctionnement jusqu'à des pressions de 5 barg
- Stœchiométrie $\lambda=1.2$ pour H₂ et O₂

Concernant la partie fluïdique du banc, les paramètres dimensionnants vont être les débits de gaz maximum, les pressions et la capacité du système de régulation en température du composant. Le dimensionnement de la partie électrique du circuit de puissance de la pile se fera selon les gammes de tension et de courant souhaités ; nous y reviendrons un peu plus tard dans ce chapitre.

Le châssis du banc « FP » ne devra pas dépasser une surface au sol de 1m par 3m.

V.1.2. Les châssis des bancs

Pour les châssis de ces bancs, nous avons adopté deux stratégies différentes. Pour le banc dit « forte puissance », nous avons dessiné, sous l'interface logicielle Autocad, un châssis permettant d'intégrer les différents éléments du banc avant de lancer sa réalisation (Figure V-1). Par contre pour le banc dit « faible puissance », nous avons récupéré une paillasse du laboratoire que nous avons adaptée pour en faire ce deuxième banc qui aura des proportions plus réduites (Figure V-2).

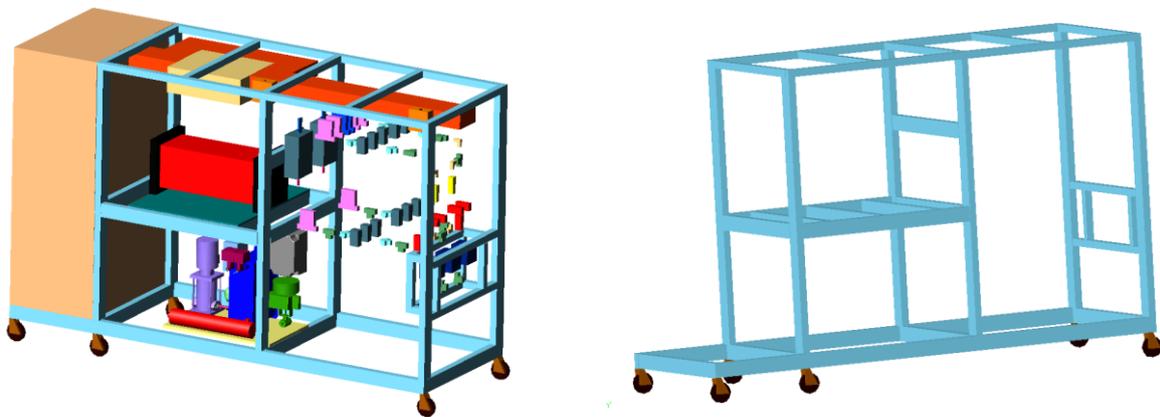


Figure V-1 : Schéma du châssis du banc Forte Puissance avec ses éléments et schéma du banc envoyé pour réalisation.

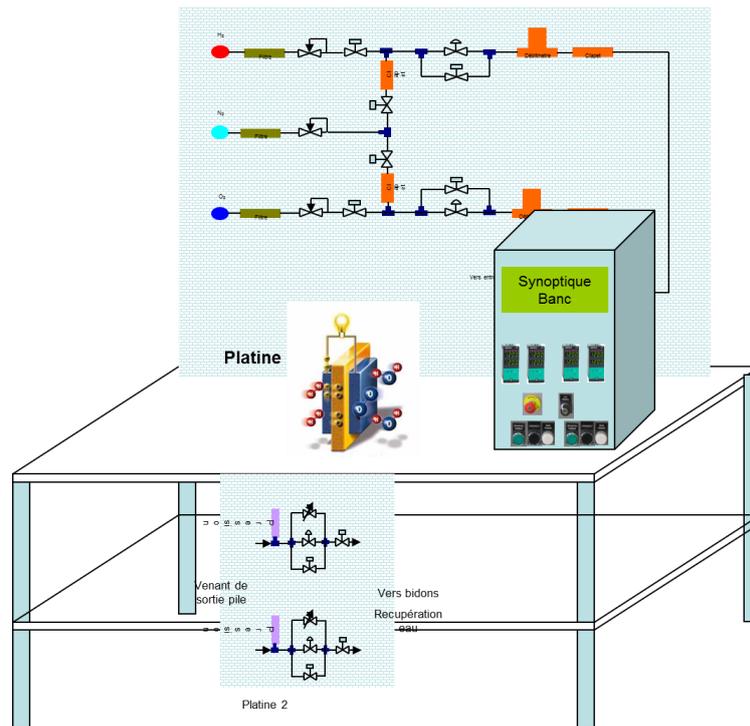


Figure V-2 : Schéma du châssis du banc faible Puissance avec ses éléments

V.1.3. Eléments dimensionnants des bancs

Parmi les paramètres les plus importants se trouvent les débits de gaz : ce sont des paramètres dimensionnants pour le banc d'essais. Le débit molaire est directement lié au courant de la pile et peut donc facilement permettre de donner un débit volumique. Celui-ci sera calculé aux conditions normales de pression et de température (0°C, 1 Atm). On parlera alors de normo litre par minute ou en français « normaux litres par minute ». Nous utiliserons par la suite la notation NI/mn. Le mode de fonctionnement de la pile peut amener à avoir des sur-débits. Dans notre cas, deux modes sont considérés :

- Le mode bouché : dans ce cas, le débit de réactif correspond au débit utile à la réaction (sauf au moment des purges qui permettent d'évacuer l'eau et les impuretés contenus dans le gaz). On fonctionnera en rapport stœchiométrique théorique égal à 1.
- Le mode circulant : dans ce cas, il est imposé un débit de fuite en sortie de pile. Le rapport de stœchiométrie utilisé affectera la puissance maximum de la pile à tester suivant les limites de débit du banc.

Remarque : les coefficients stœchiométrique seront notés λ_{H_2} , λ_{HO_2} et λ_{air} .

Les débits des bancs sont limités par le dimensionnement des tuyaux lié à la pression d'utilisation et à la vitesse des gaz tolérée dans les canalisations. Mais leur limitation va se faire dans un deuxième temps par les organes réglant et de mesures à insérer sur la ligne. En effet, il ne sera pas possible de sur dimensionner ces organes sous peine de dégrader la plage de fonctionnement utilisable. On parlera alors de rangeabilité qui est donnée par le rapport suivant :

$$R = \frac{\text{étendue_maximale_de_réglage}}{\text{étendue_minimale_de_réglage}} \quad (\text{IV- 1})$$

Afin de garder les organes à l'intérieur de leurs plages de fonctionnement, nous nous fixerons une mesure maximum à 90 % de l'étendue de mesure. Sont notés dans le Tableau V-1 un récapitulatif des débits que nous avons fixés par rapport aux puissances visées.

Puissance (W)	λ_{H_2}	λ_{HO_2}	Débit hydrogène (NI/mn)	Débit Oxygène (NI/mn)
100	1.2	1.2	1.4	0.7
5000	1.2	1.2	70	35

Tableau V-1 : Bilan sur les besoins en termes de débits

V.1.3.1. Choix des débitmètres

Nous avons opté pour des débitmètres massiques thermiques de la marque Bronkhorst. Ces appareils mesurent précisément le transfert thermique entre le gaz et la partie chauffée d'un capillaire. De plus, la partie mesurée est une fraction du débit total. Pour effectuer cette répartition, le débit principal passe au travers d'un élément déprimogène monté en parallèle, générant une perte de charge. La conception de cet élément et celle du cœur du procédé sont telles que le débit dans le capillaire et l'élément déprimogène sont directement proportionnels. Nous donnons sur la Figure V-3 des données techniques de fonctionnement issues du site du constructeur [WEBBRO].

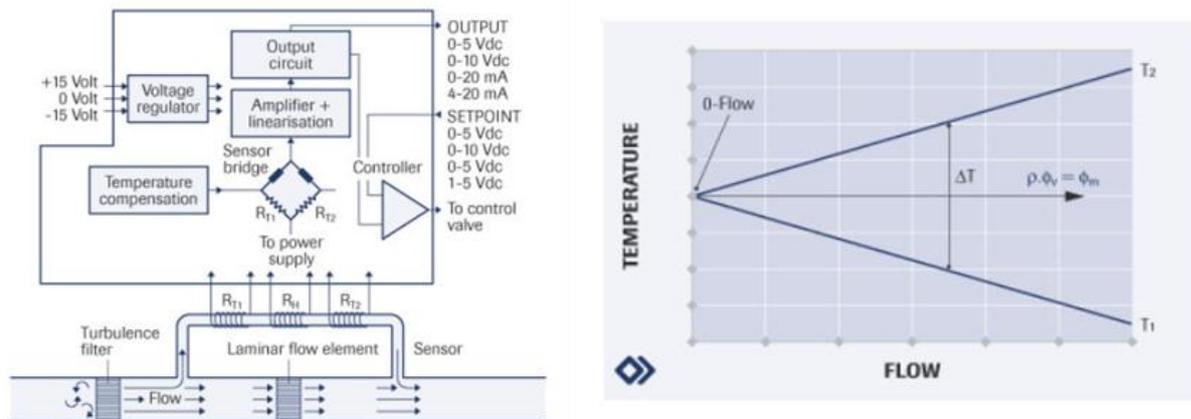


Figure V-3 : Données Bronkhorst sur la mesure d'un débit massique

De plus, une spécificité du produit Bronkhorst réside dans la possibilité, par traitement numérique de la mesure, d'ajuster la plage de fonctionnement du débitmètre. L'ajustement de cette plage va de 40 à 150% du débit nominal de l'appareil. Notre choix s'est porté sur les éléments suivants :

Référence	Gaz	Débit nominal (NI/mn)	Plage de débit minimum (NI/mn)	Plage de débit maximum (NI/mn)
F111BAGD55V	Hydrogène	1	0,008 – 0,4	0,0375 – 1,5
F111BAGD55V	Oxygène	0,5	0,004 – 0,2	0,015 – 0,750
F111ACAGD55V	Hydrogène	70	0,56 – 28	2 - 100
F111ACAGD55V	Oxygène	50	0,4 - 20	1,5 - 75

Tableau V-2 : Choix des gammes de débits

On retrouve une photo d'un de ces débitmètres sur la Figure V-4.



Figure V-4 : Photo d'un débitmètre F-111B de chez Bronkhorst

V.1.3.2. Choix des vannes de régulation

Nous n'avons pas voulu intégrer la vanne de régulation aux débitmètres, mais plutôt partir sur des organes réglant déportés. La raison de ce choix vient d'un souci d'évolution du banc. En effet, nous ne cherchons pas un produit industriel optimisé, mais un banc de tests permettant facilement de valider plusieurs concepts qui peuvent aller du contrôle-commande au choix de différents modes de fonctionnement. Nous avons voulu garder une certaine souplesse dans l'utilisation future des bancs. De ce fait, nous avons été amenés à dimensionner nos vannes de régulation. La plus grande difficulté vient du fait des plages de fonctionnement que doivent couvrir les bancs en termes de plages de débits, température et pression.

Notre choix s'est ainsi porté sur des vannes de chez Burkert. Nous avons appris à dimensionner nos vannes par rapport à nos différents critères. Cette connaissance est très importante car c'est un élément clé pour le fonctionnement des bancs et un seul élément ne pourra jamais couvrir toutes nos plages de fonctionnement.

Les vannes Burkert ont l'avantage d'avoir d'une bonne rangeabilité pouvant aller jusqu'à 500 pour un certain type de vanne.

Le dimensionnement des vannes se base sur le coefficient Kv. Par définition, le Kv est le débit d'eau, en m³/h à 20°C, s'écoulant à travers une vanne pour une perte de charge de 1 bar. Ce coefficient se calcule de deux manières différentes suivant l'écoulement du gaz. L'écoulement est dit « sous-critique » pour une perte de charge inférieure à 50% de la pression d'alimentation et est dit « sur-critique » si la perte de charge est supérieure à 50 % de la pression d'alimentation. Les équations utilisées sont les suivantes :

- En régime sous-critique :

$$Kv = \frac{Qn}{514} \sqrt{\frac{\rho_n \cdot T}{\Delta P \cdot P_2}} \quad (\text{IV- 2})$$

- En régime sur-critique

$$K_v = \frac{Q_n}{257} \sqrt{\frac{\rho_n \cdot T}{P_1^2}} \quad (\text{IV- 3})$$

Avec :

Q_n : Débit de gaz en Nm^3/h (à 0°C et 1 atm)

ρ_n : Masse volumique du gaz en kg/Nm^3 (à 0°C et 1 atm)

P_1 : Pression amont en bar absolus (bara)

P_2 : Pression aval en bar absolus (bara)

ΔP : Différence de pression en bar ($P_2 - P_1$)

T : Température amont en K ($K = ^\circ\text{C} + 273,15$)

Chaque vanne sera associée à convertisseur électronique numérique. Ce dernier transforme un signal normalisé externe (dans notre cas un signal analogique 4-20 mA) provenant de notre régulateur ou du système de supervision suivant le pilotage choisi, en un signal de tension avec modulation de largeur d'impulsion (MLI), appliqué à la bobine de l'électroaimant de la vanne proportionnelle. Une certaine valeur du courant de bobine moyen est attribuée à chaque valeur du signal d'entrée. L'ouverture de la vanne est réglable en proportion via le courant de bobine. La Figure V-5 représente une photo d'une vanne type 2822 et de son convertisseur.



Figure V-5 : Convertisseur + vanne Burkert

V.1.3.3. Choix des transmetteurs de pression

Notre choix s'est porté sur des capteurs de la marque Keller pour des mesures de pression allant de 0 à 10 bars. Ce sont des transmetteurs de pression piézo-résistifs qui apportent fiabilité et précision de la mesure. On retrouve une photo sur la Figure V-6.



Figure V-6 : Capteur de pression Keller

Leurs principales caractéristiques sont les suivantes :

- Etendue de mesures : 0-10 bars relatifs
- Signal de sortie : 4..20mA : 2 fils
- Alimentation : 8...28VDC
- Consommation : 25mA max
- Bande passante : 1 kHz
- Erreur : +/- 0,5 % de l'étendue de mesure
- Température de service : -20...80°C
- Poids : 75g.

V.1.3.4. Les régulateurs

Un banc de tests peut être piloté de différentes manières : soit de manière manuelle autonome par des régulateurs déportés, soit par pilotage des consignes de chaque régulateur via une supervision ou directement piloté par des régulateurs intégrés au programme de supervision. Dans un premier temps, nous avons voulu garder un mode de fonctionnement autonome et utiliserons des régulateurs déportés pilotés manuellement. Dans un second temps, nous les avons pilotés par des consignes envoyées par une supervision. Dans le futur, nous souhaitons implanter nos régulations directement dans le superviseur, ce qui permettra d'effectuer des contrôles commandes plus élaborés pour la pile.

Notre choix s'est porté sur des régulateurs déportés de la marque GEFTRAN qui sont des produits industriels ayant une bonne robustesse. Ces modèles permettent notamment d'auto alimenter les capteurs (pression et débits). Nous nous sommes aperçus au cours du déverminage du banc de l'intérêt d'avoir des boucles de courant bien isolées les unes des autres. En effet, nous avons voulu au maximum rester en boucle de courant sur nos mesures afin de ne pas être soumis à d'éventuelles perturbations des signaux. La façade d'un régulateur GEFTRAN 1200 est présentée sur la Figure V-7.



Figure V-7 : Régulateur GEFRA 1200

V.1.3.5. La centrale de supervision

Le banc « FP » est équipé d'un superviseur permettant le pilotage des différentes parties du banc depuis un espace de supervision dédié. Cette centrale est un châssis PXI de chez National Instrument (Figure V-8) programmé sous un environnement LABVIEW. Ce superviseur gère le fonctionnement du banc, y compris une gestion de sécurité par seuil de détection (courant, pression, température, tension). Les différentes boucles de régulation ne sont pas faites directement sur le banc, mais via des régulateurs déportés : le superviseur ne fait qu'envoyer les consignes à ces derniers. De ce fait, des seuils de sécurité (température, pression) peuvent être également programmés directement sur les régulateurs ; ce qui double ainsi cette sécurité avec celle du superviseur.

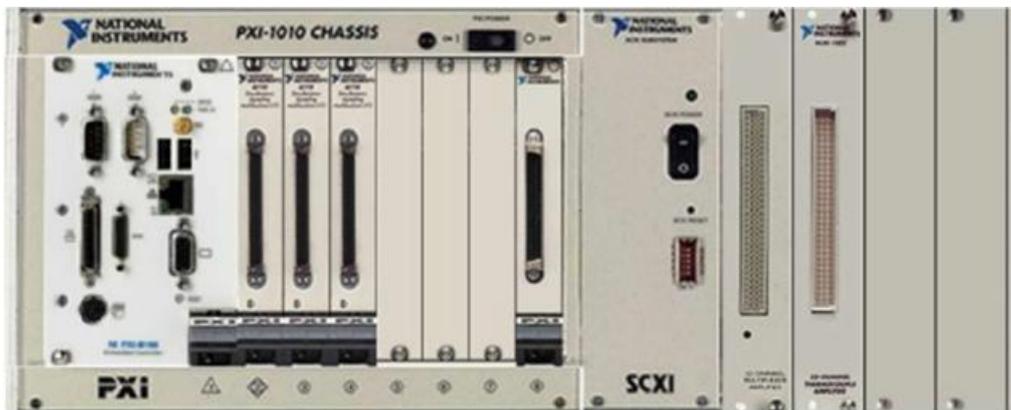


Figure V-8 : Solution retenue pour notre système de supervision du banc Forte Puissance « FP »

Le banc « fP » n'est actuellement pas équipé d'un système de supervision. Le pilotage du banc se fait directement par les régulateurs et permet de faire « sentir » à l'utilisateur le fonctionnement des différents organes le composant. La gestion de sécurité (tension, courant, pression, température) est gérée par un automate programmable. Ce banc pourra être par la suite équipé d'une centrale de supervision qui pourra utiliser un programme similaire à celui du banc « FP ». Il n'y aura donc pas d'enregistrement de données propres à ce banc. Nous devons utiliser un enregistreur pour effectuer le suivi de ces paramètres (par exemple

SEFRAM DAS1400 permettant l'enregistrement de 24 voies).



Figure V- 9 : Banc faible Puissance « fP »

V.1.3.6. Partie puissance électrique de la PAC

Pour le banc « FP », vu les courants mis en jeu, nous avons opté pour un circuit sous forme de bus barre permettant certains avantages. Les principaux atouts d'un bus barre sont :

- La possibilité de transport des courants élevés avec une faible chute de tension résistive.
- Une faible inductance.
- Une faible impédance caractéristique $Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}}$
- Une capacité réduisant le bruit entre les conducteurs.

Celui-ci a été dimensionné et réalisé par Jean-Marc Blaquièrre, ingénieur d'études au LAPLACE (Figure V-10). Ce bus permet d'accepter des tensions de l'ordre de 150 VDC et des courants de 1500 ADC.



Figure V-10 : Bus barre du banc Forte Puissance « FP »

Nous avons ensuite validé son fonctionnement. Nous donnons, dans le Tableau V-3, différents relevés sur le bus barre et sur le contacteur de sécurité (SW1000 de chez Albright).

$I_{\text{imposé}}$ (A)	$V_{\text{imposée}}$ (V)	P(W)	Chute bus + (mV)	Chute bus - (mV)	Chute bus (mV)	Pertes bus (W)	Chute contacteur (mV)	Pertes contacteur (W)	R contacteur ($\mu\Omega$)	R bus ($\mu\Omega$)
421.8	10	4218	63.7	54	117.7	49.64	25	10.5	59	279
623.3	10	6233	92.2	81.4	173.6	108.2	33.5	20.9	54	278
710.6	10	7106	105.1	96.9	202	143.5	35.7	25.36	50	284

Tableau V-3 : Relevés de tensions effectués sur le bus barre du banc FP du LAPLACE

Les données constructeur du contacteur donnent une chute de tension de 15 mV pour un courant de 100 A soit une résistance de 150 $\mu\Omega$ pour des contacts neufs. Nous sommes bien en dessous puisque nous obtenons des résistances de l'ordre de 50 $\mu\Omega$. Il sera intéressant de suivre l'évolution temporelle de cette valeur pour détecter l'usure des contacts du contacteur. La résistance de bus théorique est aux alentours de 150 $\mu\Omega$. Nous avons mesuré des valeurs de l'ordre de 280 $\mu\Omega$. Cette valeur se trouve deux fois plus élevée que la théorie car elle englobe toutes les résistances de contact sur le bus de puissance : le calcul théorique n'avait pas pris en compte ces paramètres qui même, s'ils ont de faibles valeurs, se retrouvent importants dès lors que les courants augmentent.

Suite à la validation de ce bus barre en termes de puissance, nous avons voulu voir son impact sur une mesure par spectroscopie d'impédance. En effet, nous savons que le câblage a une importance capitale sur la réalisation de telles mesures. Afin de valider cette mesure nous avons utilisé une cellule test comprenant une résistance et un condensateur en parallèle. Nous ferons une mesure par spectroscopie d'impédance (de 50 kHz à 100 Hz) sans, puis avec le bus barre rajouté sur le montage (Figure V-11). Ceci permettra de quantifier son impact.

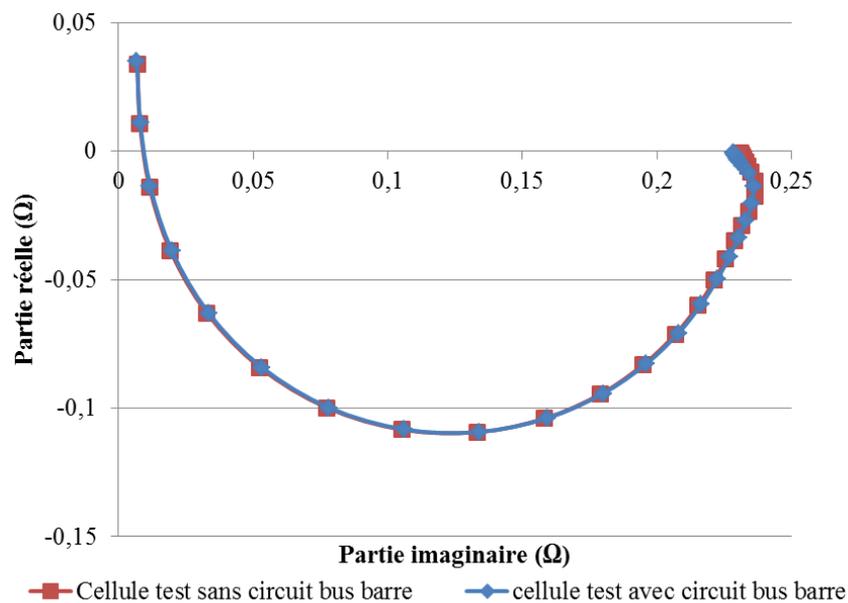


Figure V-11 : Influence du bus barre sur une spectroscopie d'impédance

L'intérêt de cette vérification n'est pas de retrouver par identification les paramètres de la cellule test par rapport à son modèle, mais surtout de vérifier l'impact du bus barre de puissance sur la mesure. Nous remarquons que les spectres sont parfaitement superposés, montrant que le bus barre n'a eu aucun impact mesurable sur cette mesure.

Pour le banc « fP », il n'y a actuellement pas de circuit de puissance dédié, mais les faibles puissances testées permettent d'avoir un montage s'adaptant à chaque cellule. Seul le contacteur de puissance pour la sécurité sera commun à tous les montages : il s'agit d'un contacteur Albright SW80 permettant l'ouverture de circuit jusqu'à des courant de 125A DC.

Remarque : nous avons, à cette époque, utilisé une cellule test afin de qualifier notre bus barre par visualisation d'impact entre deux mesures. Afin de qualifier nos chaînes de mesures, et ceci avant chaque essai, Benoit Morin actuellement doctorant au LAPLACE, est en train de développer et qualifier une cellule test permettant d'émuler une pile connue. L'idée est la suivante : cette cellule tests va être mesurée par spectroscopie d'impédance suivant différents appareils de mesures du laboratoire, ce qui va permettre d'en identifier précisément les différents paramètres qui la constituent. Cette cellule pourra ensuite être utilisée à chaque vérification du montage par une mesure classique de spectroscopie d'impédance, suivi d'une identification de paramètres par optimisation. Le résultat de l'optimisation comparée aux valeurs réelles de la cellule test permettra de valider ou invalider le montage. La particularité de ce test est qu'il permet aussi de valider l'exactitude des différentes chaînes de mesures et détecter d'éventuels défauts (Gain décalé d'une carte de mesure différentielle par exemple).

V.1.4. Le groupe de régulation thermique

Pour le banc « fP », nous avons opté pour une régulation en température des piles effectuée par pilotage d'éléments chauffants et ventilateurs si nécessaire pour le refroidissement. En général, les plaques de serrage des monocellules assez imposantes n'obligent pas à avoir besoin de refroidissement et seule une régulation à hystérésis sur l'élément chauffant permet d'obtenir de très bon résultats. S'il s'avère nécessaire d'avoir un refroidissement par eau lié à la caractéristique de la pile, les puissances mises en jeu sur le banc « fP » n'étant pas importantes, nous utiliserons un bain thermostaté avec sa pompe de recirculation intégrée (Figure V-12). Ces systèmes ont l'avantage d'être transportables et très simples à connecter et offrent ainsi une mise en œuvre rapide.

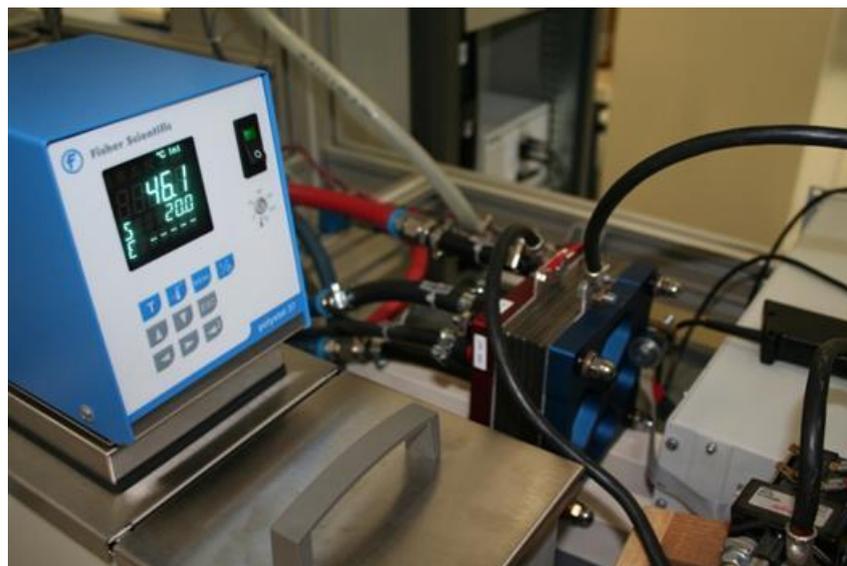


Figure V-12 : Bain thermostaté

Pour le banc « FP », le groupe de régulation en température a été conçu au LAPLACE. C'est Jean-Marc Blaquière, ingénieur d'études au LAPLACE, qui s'est occupé de son

dimensionnement. Ce groupe est prévu actuellement pour la régulation de piles pouvant aller jusqu'à 5kW. Nous précisons « actuellement » car, comme toute la philosophie du banc, ce groupe de régulation en température se veut évolutif et le remplacement de quelques éléments lui permettrait d'élargir sa plage de fonctionnement. L'avantage, c'est qu'en tant que concepteurs, nous avons la main sur tout le système et le faisons évoluer à notre bon vouloir. Ce groupe peut fonctionner de façon autonome avec un régulateur déporté ou être piloté par la supervision.

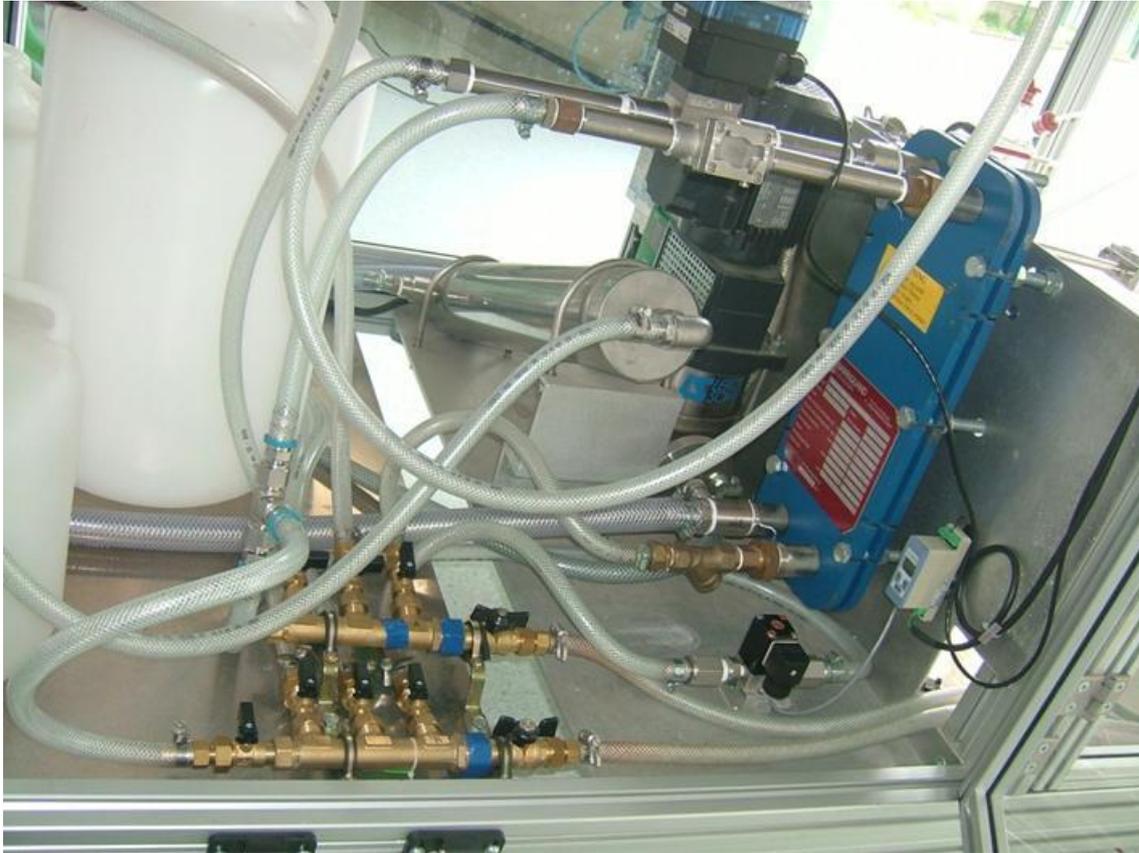


Figure V-13 : Système de régulation de température pour PAC de 5 kW

V.1.5. Les mesures électriques

V.1.5.1. Les tensions cellules et stack

Le banc doit pouvoir accueillir les mesures isolées de 20 tensions cellules et de la tension globale d'un stack. Nous sommes actuellement en train de faire évoluer ces mesures pour avoir la possibilité de suivre les tensions de 50 cellules. La difficulté de ces mesures est d'avoir des mesures isolées de ces tensions avec une bonne bande passante car celles-ci doivent rester compatibles avec des mesures petits signaux type spectroscopies d'impédance par exemple. Ces cartes développées par Franck Mosser, technicien au LAPLACE, ont ensuite été validées expérimentalement et intégrées au banc. Un bandeau, se trouvant au-dessus du plateau où est posée la pile, permet de connecter les différentes mesures de tensions nécessaires. Ces mesures sont aussi envoyées à la supervision pour la gestion de sécurité (tension cellule basse par exemple). Les photos des différents éléments se retrouvent sur la Figure V-14.

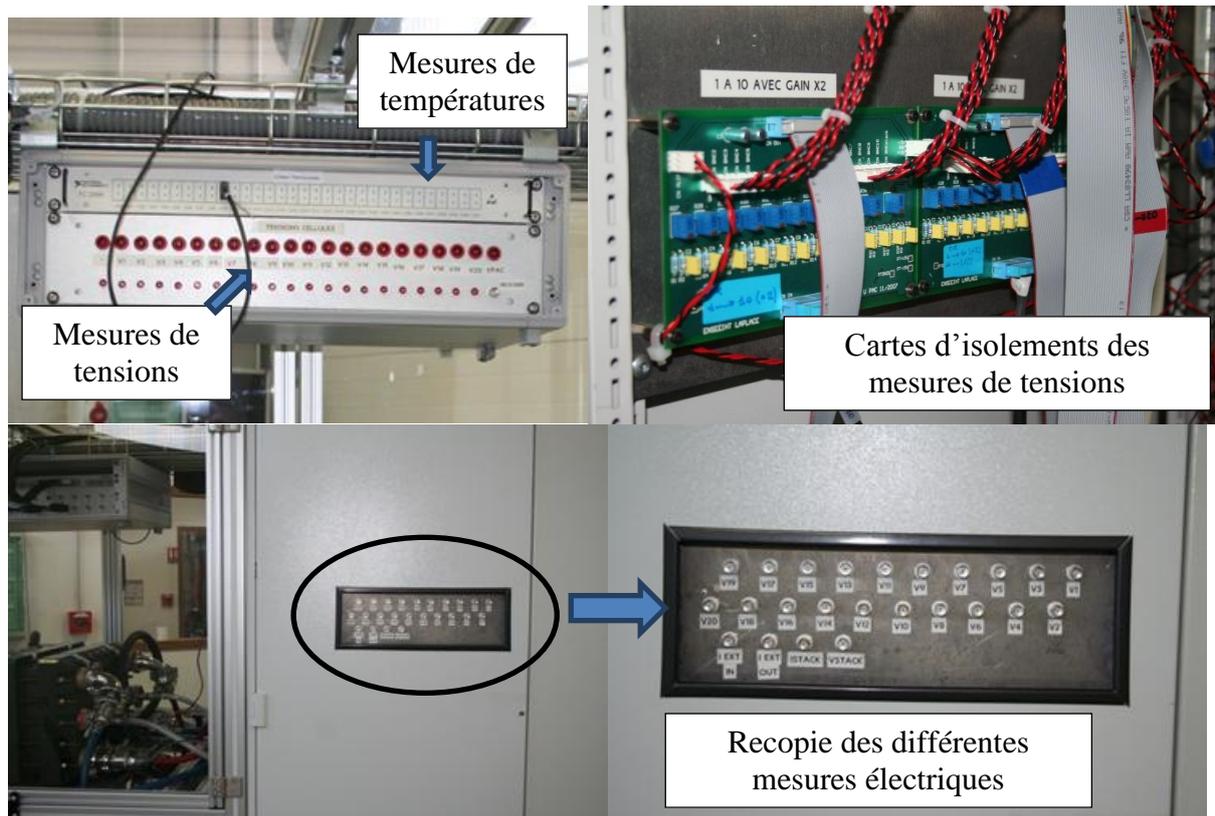


Figure V-14 : Mesures de tensions sur le banc Forte Puissance « FP »

V.1.5.2. Mesure du courant

La mesure du courant pourra être faite de différentes façons. La première utilise le capteur du banc qui est directement inséré sur le bus barre de puissance. Celui-ci est un LEM IT700S permettant de mesurer des courants de l'ordre de 700A (Figure V-15). Ce capteur a une bande passante suffisante pour une bonne réalisation de spectroscopies d'impédance. Nous pouvons aussi tout simplement utiliser une mesure de courant externe. Toutefois la mesure du banc sera toujours active pour la gestion de sécurité (seuil haut de courant par exemple).

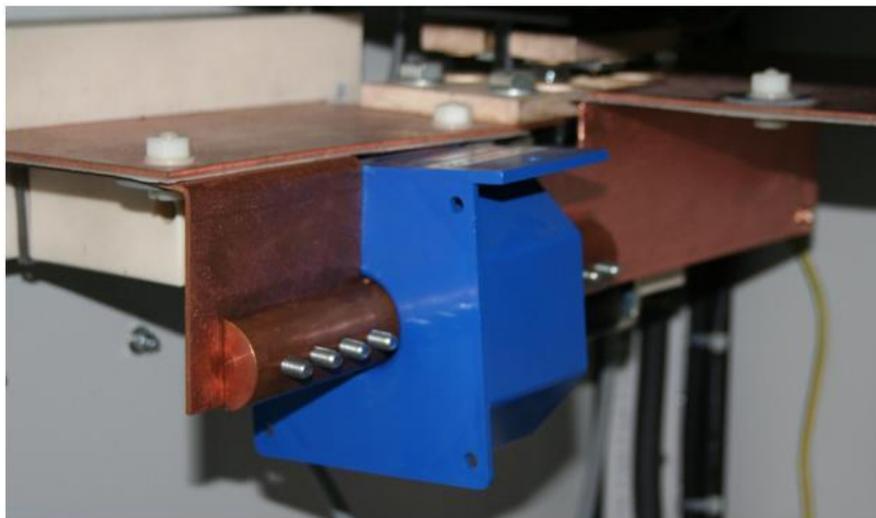


Figure V-15 : Capteur de courant du banc « FP » : LEM IT700S

V.1.5.3. Influence des différentes bandes passantes sur la mesure

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les capteurs de tension et de courant doivent avoir une bande passante suffisante permettant la réalisation de spectroscopies d'impédance (dans notre cas, il faut moins d'un degré de déphasage à 10 kHz). Plus la mesure transite par des éléments et plus on a de chance de lui ajouter du retard. Pour une mesure d'impédance, toute l'importance vient du synchronisme entre les mesures de tension et de courant. En résumé, si un élément introduit un retard ou un gain sur une mesure, il va falloir imposer à l'autre mesure le même retard et éventuellement le même gain. Toutefois pour ce dernier, il faudra faire une correction finale sur le post-traitement des données.

Nos mesures de tension devront passer par des cartes d'isolations différentielles permettant la mesure de toutes les cellules d'un stack. Les amplificateurs différentiels de ces cartes ont, en théorie, une très bonne bande passante (500 kHz). Toutefois en pratique, cela ne s'avère pas vrai et afin de ne pas fausser la spectroscopie, nous devons faire passer le signal de mesure du courant dans une carte identique. Nous aurons des retards sur les deux mesures mais l'analyse pourra se faire de façon synchrone et ne pas perturber la mesure finale.

La Figure V-16 donne un exemple de mesures d'impédance via ces cartes différentielles : la courbe en vert a subi une translation de la variation de Rélec qui s'était manifestée entre les deux mesures.

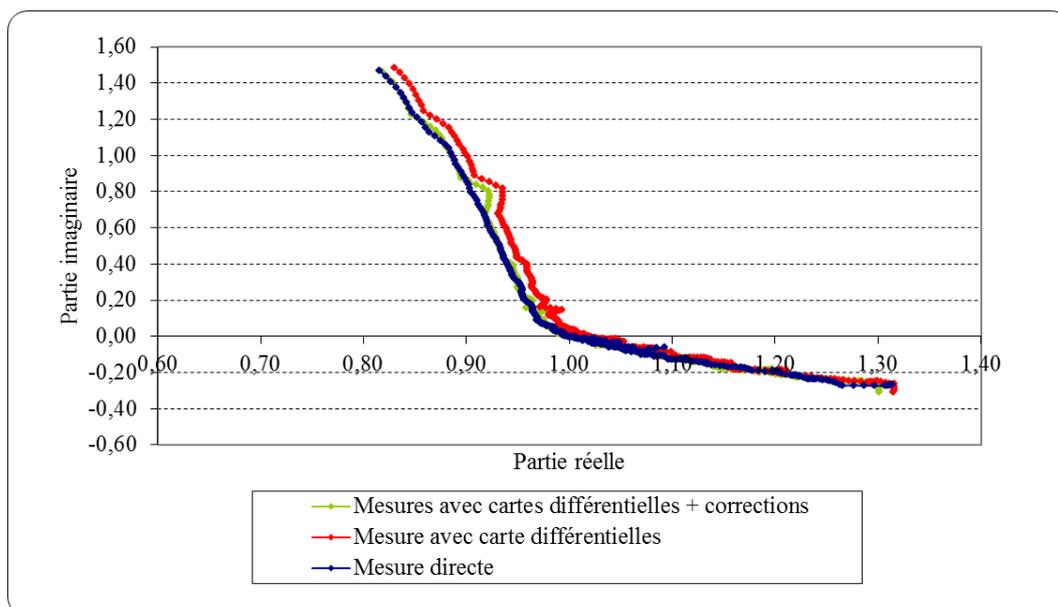


Figure V-16 : Comparaison mesures de spectroscopies d'impédance avec et sans sonde différentielle sur une pile PAXITECH de 2W pour un courant de 1 A DC et 0,1 A AC – Mesure de courant faite par pince LEM PR30 (Spectre sans correction d'échelles)

V.1.6. Les parties fluidiques

Nous avons voulu « garder la main » sur la réalisation de la fluidique, partie que nous avons jugée stratégique. Il nous fallait en effet acquérir cette compétence afin de pouvoir effectuer les modifications nécessaires aux évolutions des bancs. Effectivement, les piles à combustible n'ont pas de standards imposés et chaque nouvelle pile testée amène des modifications des bancs de tests. Le passage du fonctionnement H_2/O_2 au fonctionnement H_2 /air n'est, par exemple, jamais anodin concernant la fluidique.

Pour cela, nous avons pris des conseils de nos collègues universitaires du Génie Chimique et de nos collègues industriels. De plus, nous avons suivi des stages de formation pour la réalisation de tels montages, notamment concernant les techniques de conformation de la tuyauterie permettant de garantir l'étanchéité du montage réalisé. Au final, cette partie s'est avérée plutôt plaisante à réaliser.



Figure V-17 : Exemple de montage fluidique réalisé

V.1.7. Parties électriques des bancs

Les parties électriques des bancs comprennent les alimentations des actionneurs, des capteurs, les différentes chaînes de mesures, les circuits de sécurité... Elles ont été développées et réalisées au LAPLACE. La réalisation des plans et des câblages (Figure V-18) nous permet, là également, de « garder la main » sur les bancs, nous permettant de les faire évoluer assez rapidement si nécessaire.

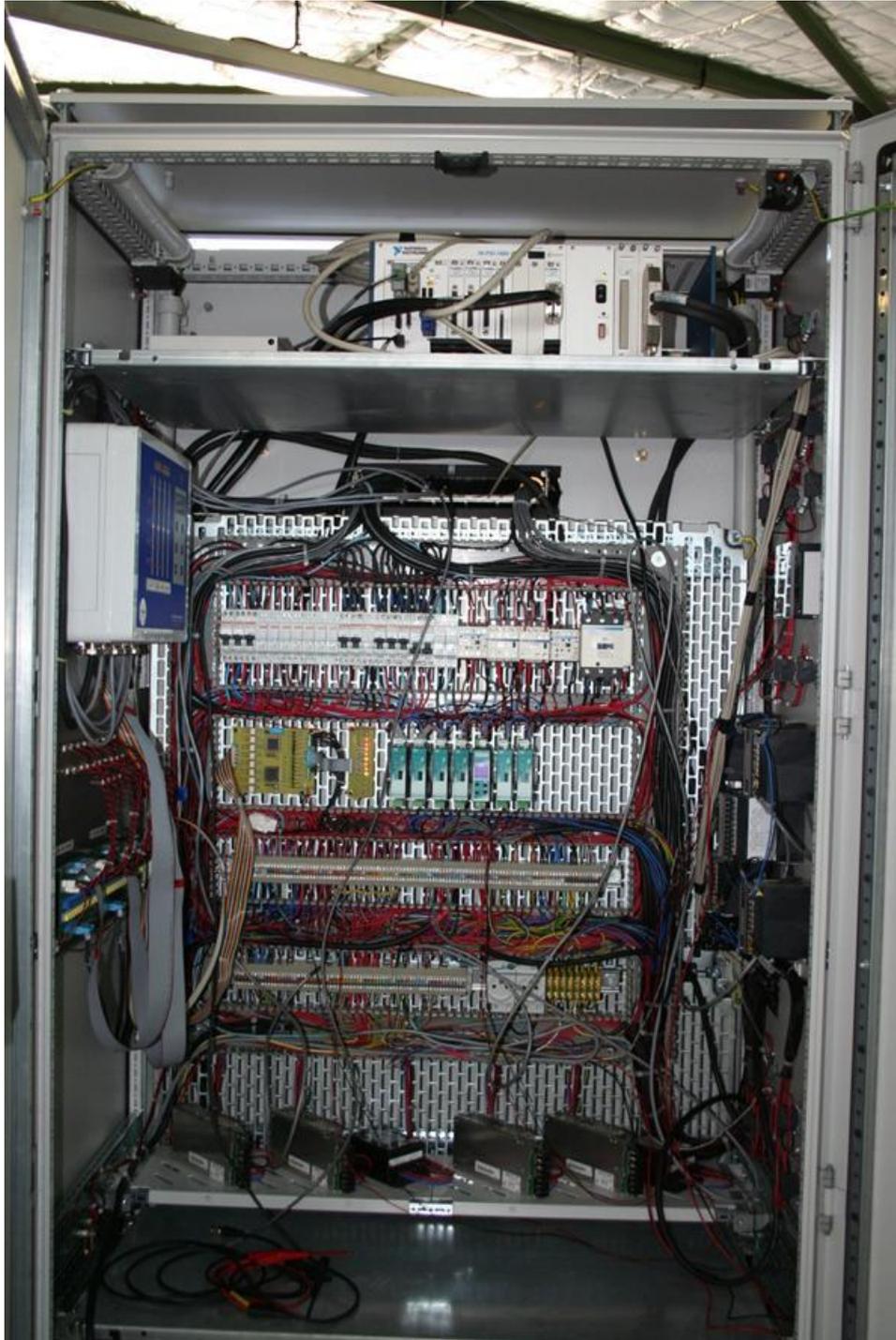


Figure V-18 : Partie électrique du banc Forte Puissance « FP »

V.1.8. Sécurité Gaz

La sécurité par détection de gaz est effectuée sur les deux bancs par des capteurs d'hydrogène et des capteurs d'oxygène. Le banc « FP » possède un capteur d'hydrogène et un capteur d'oxygène, alors que le banc « FP » possède deux paires de capteurs afin de surveiller les concentrations de gaz sur la partie « composant » d'une part, et sur la partie « alimentation fluïdique » d'autre part. Les seuils de détection déclenchent des alarmes et peuvent aller jusqu'à la mise en sécurité, se traduisant par une coupure électrique du banc et son inertage (balayage à l'azote).

V.1.9. Bilan des plages de fonctionnement couvertes

Au final, voici un bilan des plages de fonctionnement couvertes par ces deux bancs à ce jour (Figure V-19).

Banc fP	Banc FP
0,6W.....96W	57W.....6300W
3,4Nml/mn... H21350Nml/mn	0,8NI/mn..... H290 NI/mn
3,4Nml/mn... O2675Nml/mn	0,4NI/mn..... O245NI/mn

Figure V-19 : Plages de puissance couvertes pour les deux bancs du LAPLACE en fonctionnement Hydrogène/Oxygène avec $\lambda_{H_2}=\lambda_{O_2}=1.2$.

V.1.10. Photos des bancs PAC du LAPLACE



Figure V-20 : Photo du banc PAC « forte puissance » du LAPLACE



Figure V-21 : Photos du banc PAC « petite puissance » du LAPLACE

V.2. DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE PLATEFORME D'ESSAIS DEDIEE HYDROGENE

Au début du développement des bancs présentés précédemment, le laboratoire LAPLACE était en pleine phase de reconstruction sur le site de l'ENSEEIH. Il était prévu des installations Hydrogène/Oxygène au sein de ces nouveaux locaux permettant d'accueillir nos bancs de tests de piles à combustible, mais aussi d'autres manipulations autour du vecteur énergétique qu'est l'hydrogène. Pour des raisons notamment de sécurité, l'implantation des essais visés sur le site de l'ENSEEIH n'a pas été possible. L'ancien laboratoire devant être détruit, il fallait trouver une solution très rapidement si nous ne voulions pas stopper pour une période indéterminée notre activité expérimentale dans le domaine.

Après diverses recherches de solutions s'appuyant sur des pré-études menées par le LAPLACE [ASS-2008], nous avons dû renoncer au site de l'ENSEEIH pour les essais de puissance. Face à cette impasse, l'INPT a proposé des locaux sur le site de Labège qui servaient de garages, mais qui offraient un potentiel intéressant moyennant naturellement des aménagements. Après une analyse de faisabilité, menée avec Jacques Azam (responsable du patrimoine de l'INPT) et Marc Samazan (ingénieur hygiène et sécurité de l'INPT), qui s'est avérée positive, la décision a été prise au printemps 2010 de lancer la conception fine et la réalisation d'une nouvelle plateforme dédiée hydrogène sur ce site sur la base d'un financement de l'ENSEEIH.

L'ambitieux objectif, fixé à cette prise de décision, était d'avoir cette plateforme opérationnelle... en octobre 2011. Grâce à un formidable travail d'équipe multidisciplinaire, cet objectif a été atteint.

V.2.1. Une problématique multidisciplinaire

Face au vide en termes de normes couvrant le type d'installation que nous voulions réaliser, nous avons décidé de suivre du mieux possible les obligations imposées pour les « installations classées pour la protection de l'environnement » (ICPE), même si notre installation ne relevait pas de cette catégorie. Nous avons été aidés dans nos démarches par Marc Samazan (ingénieur hygiène et sécurité de l'INPT).

Nous trouvons en Figure V-22 les plans des bâtiments avant modification.

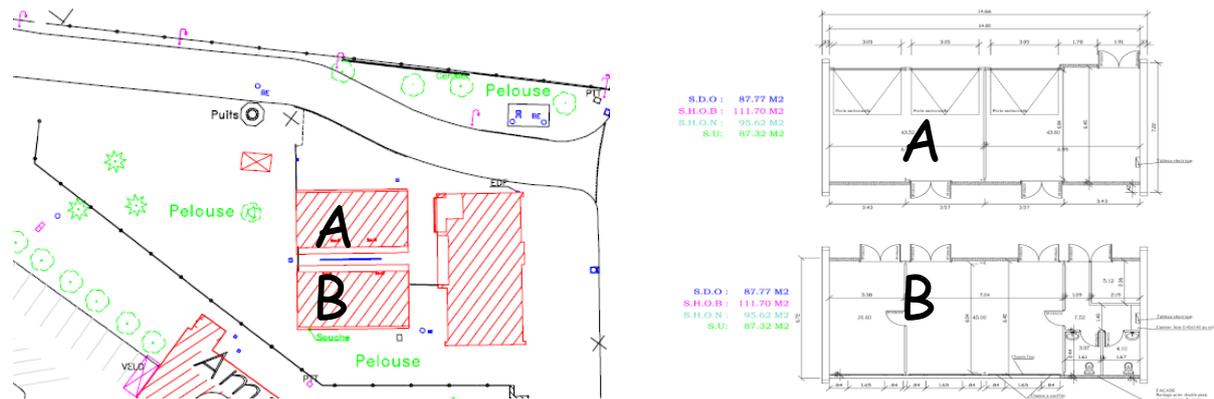


Figure V-22 : Plans d'origine des bâtiments

Le site est constitué de deux bâtiments de 100 m² chacun, notés A et B, sur la Figure V-22. Nous utilisons à ce jour entièrement le bâtiment A et une partie seulement du bâtiment B. Il nous reste donc un potentiel de 80 m² dont nous visons l'aménagement progressif.

Voici les différents points que nous avons dû traiter (en équipe) au cours de ce projet couvrant l'aménagement intérieur et extérieur des bâtiments. :

- Mise en place de l'intervention d'un bureau de contrôle en charge de la validation de la conformité de nos installations avant et après réalisation.
- Organisation du déménagement des locaux afin de pouvoir démarrer les travaux.
- Mise au point d'une stratégie de sécurité pour les installations.
- Conception des aménagements intérieur et extérieur cohérents avec cette stratégie de sécurité.
- Sécurisation du site avec la mise en place d'un grillage et d'un portail autour du bâtiment pour limiter les potentielles sources extérieures de dangers (véhicules thermiques...)
- Mise en place des extractions ATEX hydrogène pour la sécurité de bâtiment.
- Construction d'un local spécifique pouvant accueillir le stockage des gaz (H₂, O₂, N₂).
- Conception de toute l'installation électrique (installation d'une nouvelle ligne de puissance pour les besoins des manipulations) intégrant la logique de sécurité du bâtiment.
- Conception de toute l'installation de distribution des gaz (H₂, O₂, N₂, air comprimé).
- Installation d'un compresseur d'air.
- Mise en place d'un local de supervision.
- Mise en place d'un réseau d'eau pour le refroidissement des manipulations.
- Mise en place d'un système de chauffage/climatisation des bâtiments.

- Mise en place d'un réseau informatique et téléphonique.
- Réfection du sol du bâtiment.
- Travaux de peinture des murs intérieurs.
- Aménagement de la supervision.
- Déménagement des manipulations du site ENSEEIHT vers Labège.
- Mise en place des alarmes des bâtiments.

On peut mesurer, par la longueur de cette liste, la diversité et l'ampleur des tâches à effectuer dans le temps imparti. Soulignons également la spécificité de ces installations dont le savoir-faire de conception est actuellement peu répandu nous ayant contraints à être force de propositions. La conception faite et validée par le bureau de contrôle, nous avons fait réaliser par des entreprises locales l'essentiel des travaux.

Le plan de la Figure V-23 présente le nouveau découpage du bâtiment A que nous avons retenu : une partie dédiée aux « prototypes électrochimiques » (A1), une partie dédiée « prototypes électriques » (A2) et une dernière partie dédiée à la supervision commune aux deux salles de manipulations.

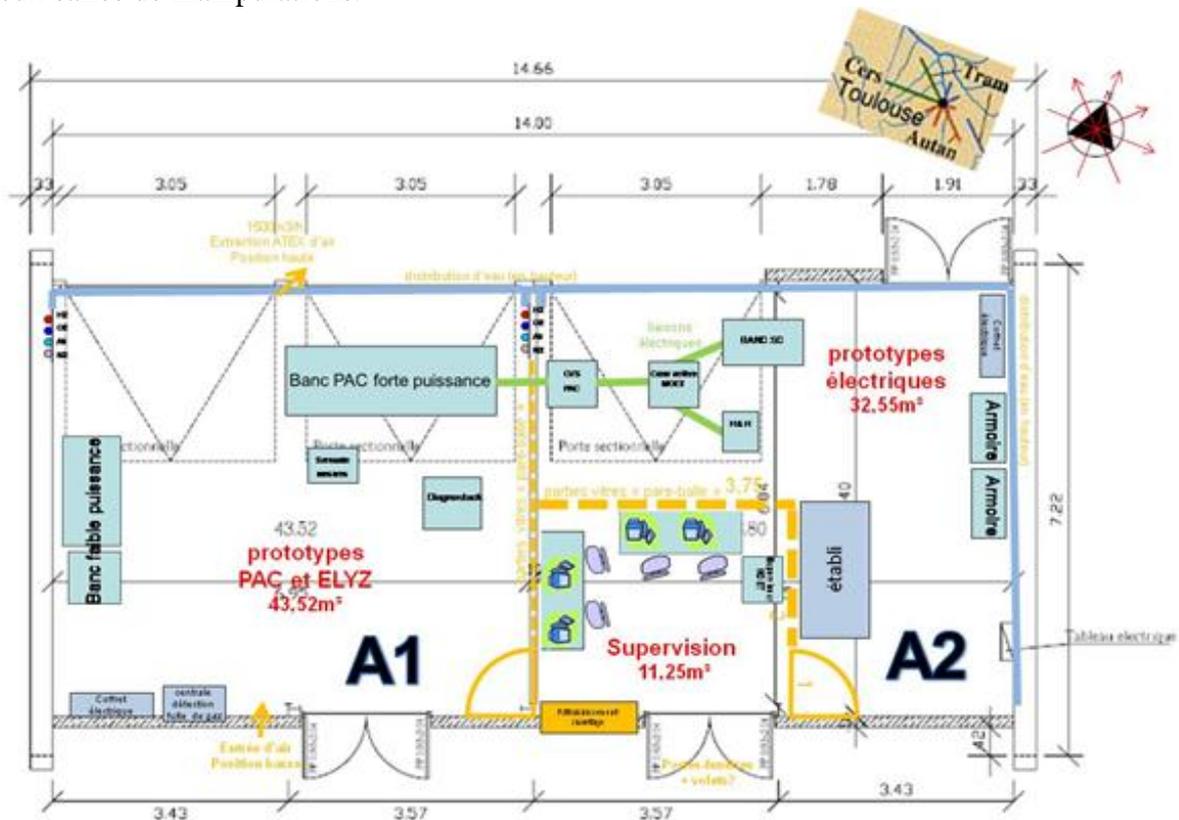


Figure V-23 : Plan d'aménagement intérieur retenu

La rose des vents en haut à droite du schéma a une grande importance car elle va nous aider à définir l'emplacement des extracteurs ATEX d'air, bases de notre sécurité sur laquelle nous revenons plus loin. La supervision, de par la nature des manipulations menées, aura des cloisons et portes coupes feu.

V.2.2. Aménagement extérieur

La Figure V-24 montre les aménagements extérieurs réalisés. Les parties en rose et les parties en vert représentent un grillage rajouté pour délimiter la zone et en empêcher son accès. La zone 1 représente l'entrée de l'aire de livraison. La zone 2 représente l'aire de livraison où vient se positionner le camion grue du fournisseur de gaz. La zone 3 correspond à l'aire du local de stockage des gaz dont un zoom est proposé sur la Figure V-25.

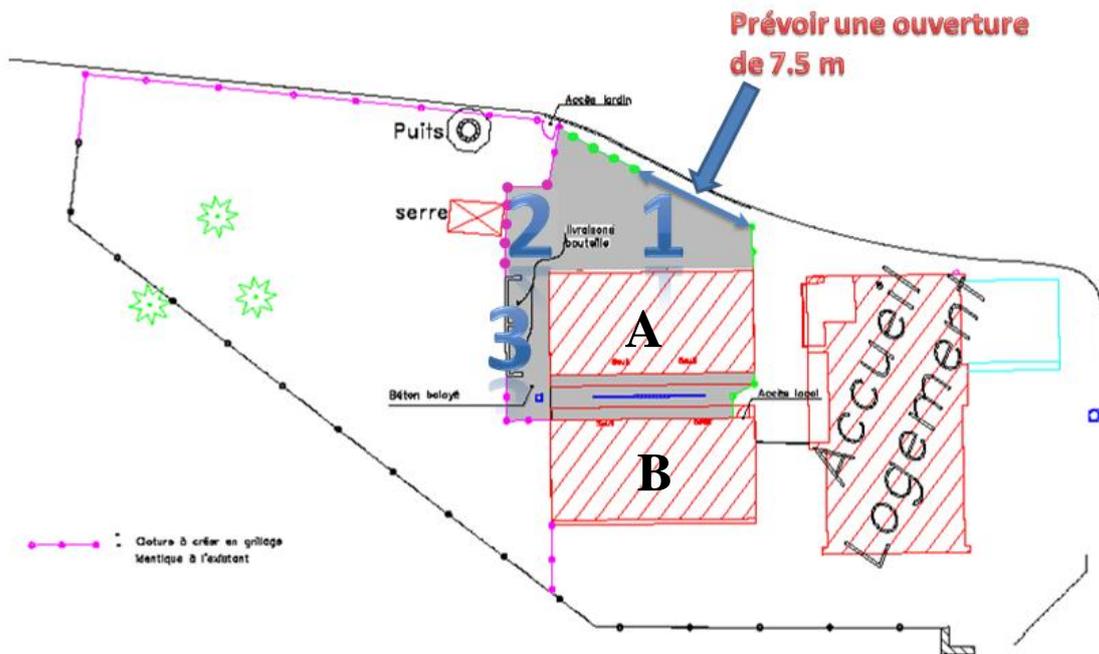


Figure V-24 : Aménagement extérieur

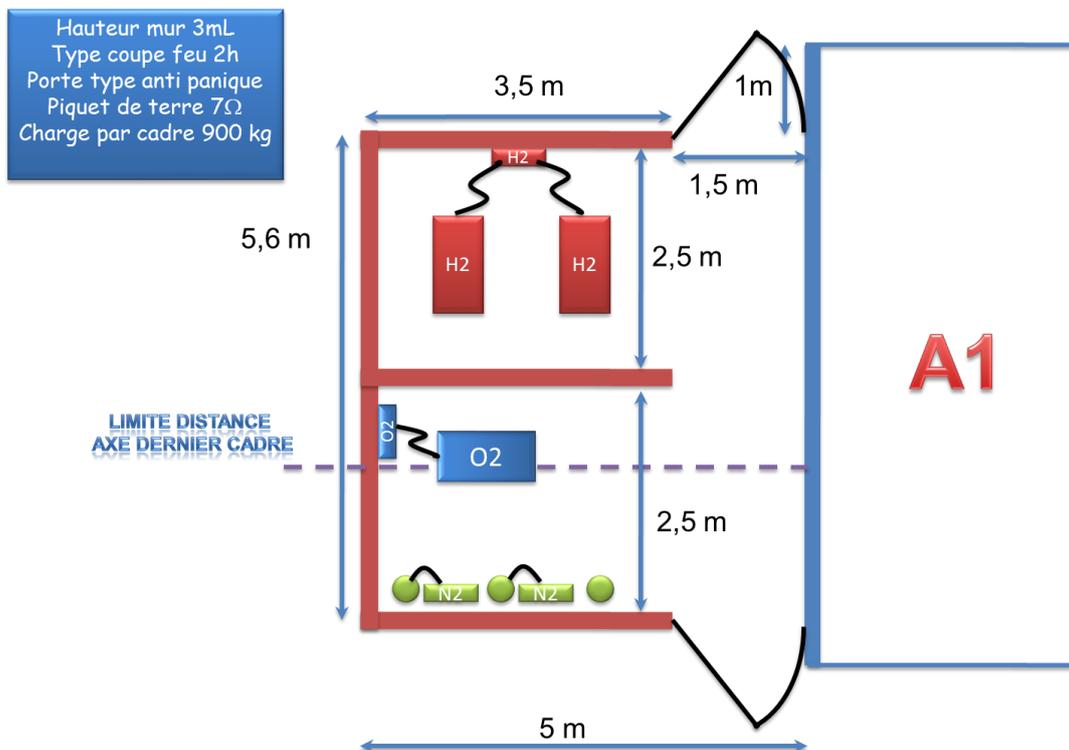


Figure V-25 : Zoom sur l'aire de stockage des gaz

V.2.3. La sécurité

La sécurité est un point clé de ces installations. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, il existe déjà une logique de sécurité au niveau des bancs d'essais (coupure de l'alimentation électrique et inertage à l'azote notamment en cas de fuite d'hydrogène ou d'oxygène). Toutefois, cela ne nous épargne pas la mise en place d'une logique de sécurité, cette fois, au niveau des bâtiments. Nous avons opté pour une totale indépendance de ces deux logiques de sécurité.

Hydrogène et sécurisation renvoient immédiatement aux normes ATEX traitant des ATmosphères Explosives. Les équipements ATEX sont très onéreux et il s'agit alors de les mettre en place de façon pertinente sous peine de faire exploser les coûts de l'installation. Soulignons ici que la pile à combustible est par nature non disposée à satisfaire les normes ATEX qui visent notamment à éviter de mettre en contact des sources électriques ou de chaleur et des gaz comme l'hydrogène : une pile à combustible fait justement réagir l'hydrogène et l'oxygène pour générer de l'électricité et de la chaleur....

La partie « prototypes électriques » (zone A2 de la Figure V-23) ne sera pas une zone ATEX car la stratégie de sécurité retenue va nous éviter cette lourde et coûteuse tâche. Seule la partie « prototypes électrochimiques » (zone A1 de la Figure V-23) sera une zone ATEX.

La stratégie de sécurité retenue consiste à couper toute source d'énergie électrique sur un certain seuil de détection de gaz dans la pièce A1 ou par action d'un arrêt d'urgence par un utilisateur et à la ventiler au maximum. Ne restent alors alimentés dans la salle « prototypes électrochimiques » que les extracteurs qui sont ATEX IIC pour l'hydrogène et les capteurs de gaz qui sont aussi ATEX IIC. Le bloc autonome d'éclairage de sécurité (BAES) dont l'alimentation se coupe doit aussi être ATEX IIC puisque sa version autonome lui impose d'avoir sa propre source d'énergie en cas de défaut. Seuls ces éléments sont donc au final ATEX IIC. Les climatisations et l'éclairage peuvent avec cette stratégie ne pas être ATEX.

Sur un déclenchement de sécurité de la salle, les bancs de tests PAC se mettront en sécurité puisqu'ils perdront leur alimentation électrique et sont conçus avec une logique de sécurité positive.

Nous avons dû rajouter sur l'alimentation des gaz un système de coupure et de dépressurisation des lignes de gaz sous la forme d'un boîtier. Ce système doit être actionné avant toute manipulation de gaz dans la pièce. C'est lui qui donne l'autorisation d'utilisation des gaz (hydrogène et oxygène). Ce boîtier allume un voyant rouge dans la pièce pour indiquer que les lignes de gaz sont sous pression et allume un voyant vert lorsque les lignes sont dépressurisées. En fait, ce boîtier pilote, par l'intermédiaire d'une électrovanne, la vanne pneumatique notée VP1 sur la Figure V-26.

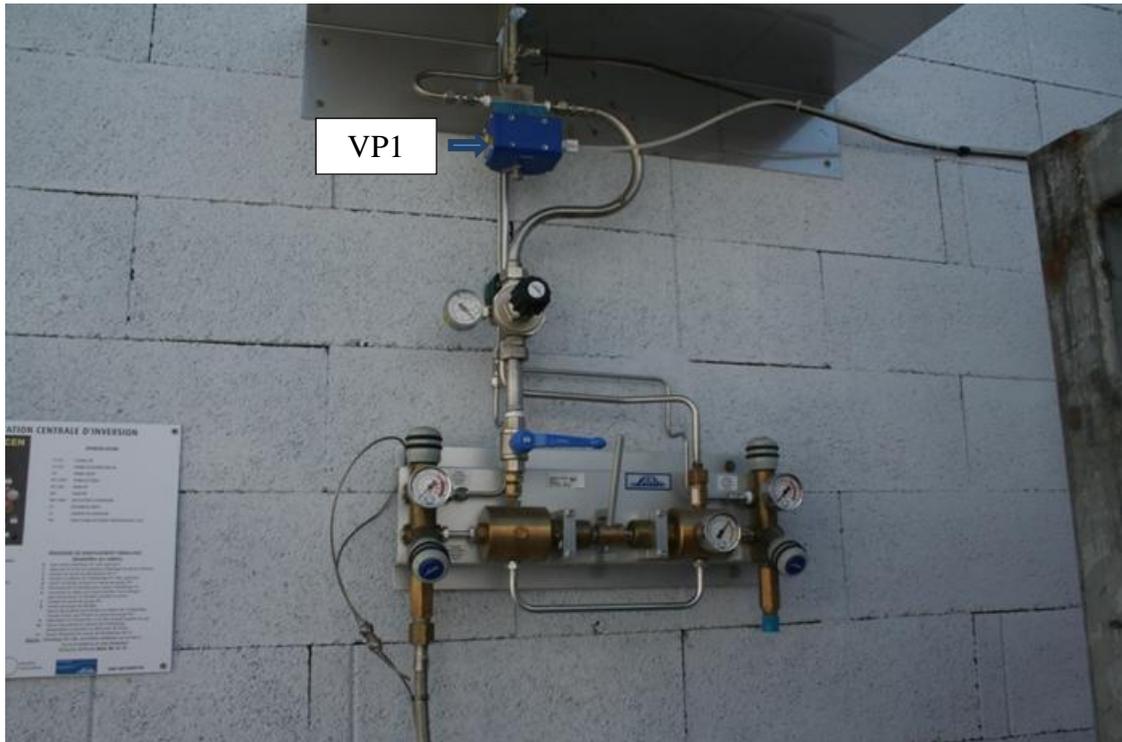


Figure V-26 : Panneau d'alimentation Hydrogène

Les capteurs de gaz dans la salle sont au nombre de quatre créant une certaine redondance. Deux sont pour la détection d'hydrogène et deux sont pour la détection d'oxygène. Ces derniers sont aussi utilisés pour détecter des seuils bas d'oxygène. En effet, comme nous sommes en présence de lignes d'azote pour l'inertage des bancs en cas de défaut, il y a une possibilité de fuite d'azote dans la pièce et donc un risque d'anoxie pour les personnes. Au même titre qu'une détection de gaz, un manque d'oxygène déclenchera la mise en sécurité du bâtiment.

Nous avons toujours essayé d'avoir de la redondance dans les sécurités.

Nous avons deux capteurs d'hydrogène, deux capteurs d'oxygène, deux extracteurs ATEX. La centrale de détection des gaz se trouve dans l'espace de supervision, c'est elle qui pilote le déclenchement de cette sécurité. Toutefois, afin d'avoir de la redondance sur ce déclenchement, nous avons utilisé la recopie des concentrations de gaz de ces capteurs pour les envoyer sur un automate programmable que nous avons mis en place à l'extérieur du bâtiment (Figure V-27). Celui-ci à deux fonctions : la première est d'assurer la redondance du déclenchement de sécurité (la sortie du relais est en série avec celle de la centrale de détection) et la deuxième de connaître la concentration des gaz dans le bâtiment avant d'y entrer. Puis, nous avons ajouté sur ce boîtier un pilotage manuel des extracteurs ainsi que différentes signalisations en cas de défaut. Ce boîtier extérieur est un élément clé dans la procédure de surveillance du bâtiment pendant les heures d'absence du personnel du LAPLACE.

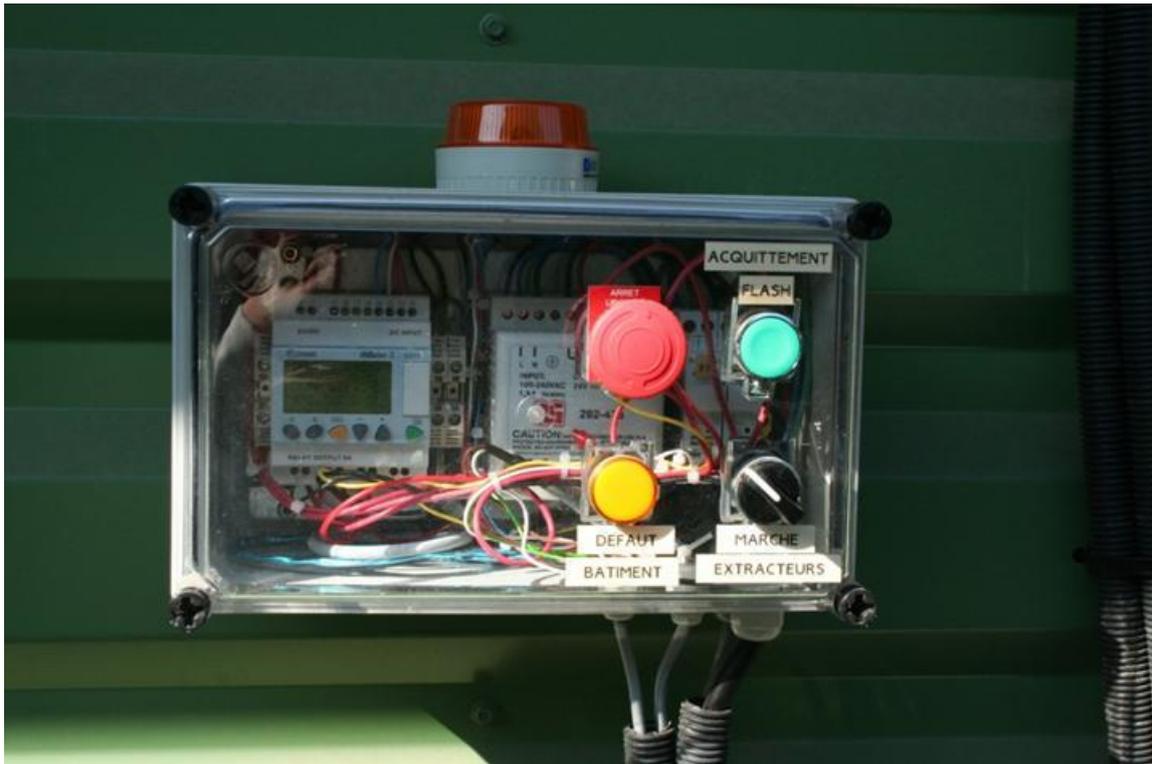


Figure V-27 : Boitier de sécurité extérieur de la plateforme

V.2.4. Photos de la plateforme



Figure V-28 : Vue extérieure de la plateforme se trouvant sur le site de l'INP-Toulouse à Labège



Compartment O₂/N₂



Compartment H₂

Figure V-29 : Zone de stockage des gaz



Figure V-30 : Compresseur d'air et son système de purification

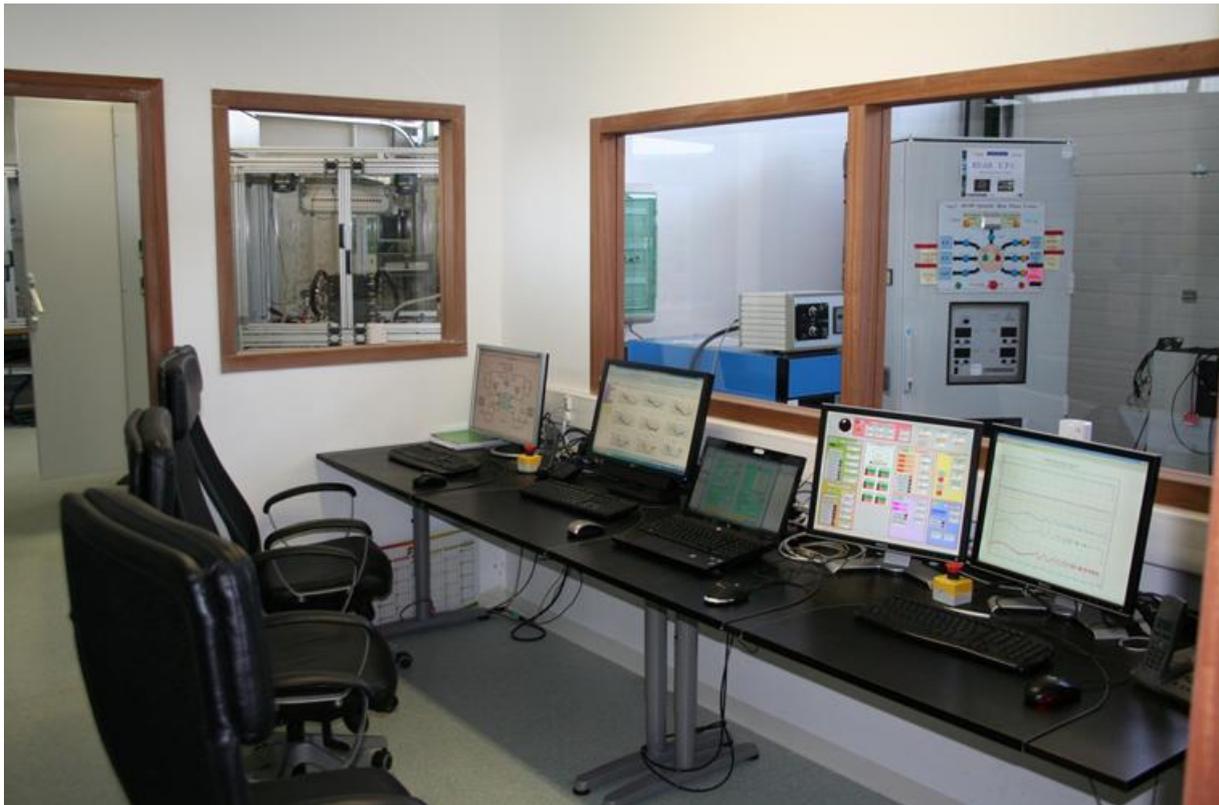


Figure V-31 : Espace de supervision



Figure V-32 : Espace « prototypes électriques »



Figure V-33 : Espace « prototypes électrochimiques »

V.3. CONCLUSION

Nous avons évoqué dans ce chapitre les moyens d'essais développés tout au long de cette thèse.

Tout d'abord, il y a eu la construction de deux bancs d'essais pour piles à combustible permettant des tests jusqu'à des puissances de 6 kW. Cette expérience multidisciplinaire nous a permis d'acquérir des compétences dans beaucoup de domaines que ce soit électrique, fluide, thermique, mécanique mais aussi en terme de métrologie. En effet, nous n'avons pas pu tout détailler dans ce chapitre car le but était de donner un aperçu global des réalisations effectuées au cours de cette thèse. Toutefois, la métrologie est un aspect important surtout pour les caractérisations. Nos modèles se basent sur des caractérisations utilisant cette métrologie et un cumul d'erreurs de mesures peut fausser l'interprétation. Il faut être particulièrement vigilant et rigoureux sur ce point.

Une deuxième partie, non des moindres, a été le développement d'une plateforme d'essais dédiée hydrogène dans un temps très court (6 mois). Cette période a certainement été la plus difficile au cours de cette thèse, mais le résultat nous a fait oublier toutes ces péripéties. Notre plus grande fierté est d'avoir réussi ce challenge en si peu de temps avec des installations répondant à nos exigences. Pour nous, cette plateforme est équivalente à un banc d'essais « géant » et nous devons en maîtriser tous les détails afin de bien l'utiliser et d'évoluer en sécurité. Concevoir notamment les différents plans que ce soit électriques ou fluidiques nous semblait essentiel pour avoir une bonne connaissance des installations et en assurer correctement la gestion de la sécurité.

Fort de notre expérience acquise au cours de cette thèse, nous sommes actuellement en charge

Développement de moyens d'essais dédiés hydrogène pour le Laplace

du cahier des charges et du suivi des travaux pour l'aménagement de nos futures salles de manipulations autour des composants électrochimiques sur le site de l'ENSEEIH. Ces équipements viendront, a priori courant 2012, en complément de la plateforme de Labège.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a eu pour fil conducteur la modélisation et la caractérisation de piles à combustible et d'électrolyseurs de type PEM (à Membranes Echangeuses de Protons). Parmi toutes les technologies prometteuses pour ces composants, la technologie PEM est clairement la plus mûre et la plus proche de l'industrialisation.

Même si en termes de matériaux les deux composants diffèrent (structure, catalyseurs et matériaux de l'électrode positive notamment), leurs comportements sont proches sur bien des aspects nous poussant à les aborder de manière générique. Concrètement, cela signifie développer des outils de modélisation et de caractérisation expérimentale communs.

Nos travaux se sont positionnés dans la continuité des nombreuses thèses qui se sont succédé au LAPLACE pour alimenter et creuser cette vision. Ainsi pour la pile à combustible, nous avons cherché à valider qu'il était possible d'étendre la modélisation établie dans le cas d'une alimentation en gaz purs H_2/O_2 au cas d'une alimentation en H_2 /air, comme cela a été fait en parallèle dans la thèse de Marwan Zeidan [ZEI-2011]. Pour le cas de l'électrolyseur, où l'expérience était moindre pour le LAPLACE, nous avons cherché à valider qu'il était possible de lui appliquer l'approche de modélisation d'une pile à combustible H_2/O_2 , comme cela avait été amorcé dans des travaux antérieurs.

Notre approche générique pour la modélisation et la caractérisation a été matérialisée, sur le plan théorique, dans le chapitre I. Nous y avons posé les bases d'une modélisation commune des différents phénomènes : comportement thermodynamique réversible à l'équilibre, activation, transport des espèces, transport des charges, crossover (phénomène parasite). La modélisation a été abordée dans nos travaux en ramenant tous les phénomènes dans le domaine électrique, donc en procédant par analogie comportementale pour la plupart des phénomènes (pseudo-condensateurs de diffusion, pseudo-source de courant de diffusion...). Ainsi, c'est une modélisation commune de type circuits électriques qui a été proposée. Ce choix d'analogie nous a contraints à découpler les phénomènes d'activation et de transport des espèces qui sont en réalité fortement couplés. Cette opération de découplage nous a conduits ainsi à ce jour à un **modèle dynamique certes générique, mais non réversible en l'état du point de vue des phénomènes de transports des espèces**. Autrement dit, nous sommes obligés de distinguer les deux composants quand il s'agit de formuler les expressions effectives des phénomènes de transport des espèces. **La question est de savoir s'il est vraiment possible de s'en sortir par notre approche de découplage des phénomènes activation/diffusion pour obtenir un modèle de type circuit réversible ?**

En termes de caractérisation expérimentale, nous avons pu assez facilement nous convaincre, au travers de tous les essais rapportés dans les chapitres II, III et IV, que tous les outils, que nous avons rappelés dans le chapitre I, étaient applicables aussi bien pour une pile à combustible que pour un électrolyseur.

Concernant les procédés de paramétrisation de la modélisation, nous soulignerons tout particulièrement l'**approche multispectres d'impédance** qui avait été lancée en perspective dans la thèse de Vincent Phlippoteau [PHL-2009], et que nous avons pu éprouver de manière convaincante dans les chapitres III et IV. Cette approche, alternative selon nous aux multi-balayages basses fréquences, permet d'appréhender simultanément tous les phénomènes sur toute la plage de fonctionnement du composant en dynamique, là où une approche classique petit signal reste autour d'un seul point de fonctionnement. Elle n'a pu être éprouvée que de façon limitée dans le cas d'une pile à combustible H_2 /air au cours du chapitre III, puisque nous n'avions que des mesures pour trois densités de courant. En revanche, elle a pu être

éprouvée de manière conséquente et efficace dans le cas de l'électrolyseur PEM au cours du chapitre IV.

Le **couplage approche multispectres d'impédance/courbe de polarisation** s'est révélé **très efficace pour identifier et séparer finement tous les phénomènes au sein de l'électrolyseur**, même si nous devons encore naturellement améliorer l'« indice de confiance » de cette séparation. Précisons cependant que l'**automatisation de cette démarche** reste **à réaliser**. Soulignons enfin que nous avons transféré toute cette démarche avec succès à Marwan Zeidan [ZEI-2011] dont l'objectif était de modéliser une micro pile à combustible à respiration (H_2 /air).

Nous avons pu aussi tenter « à la main » l'ambitieux **couplage multispectres d'impédance/courbe de polarisation/balayages en courant basses fréquences** avec des résultats très encourageants pour le futur.

Concernant l'**approche multi-balayages basses fréquences, approche lourde à mettre en œuvre mais déjà automatisée**, elle n'a été **que débroussaillée que dans le cas de l'électrolyseur PEM**, sachant qu'elle avait été tentée avec succès pour le cas d'une pile à combustible H_2/O_2 dans la thèse de Guillaume Fontès [FON-2005]. Cette approche permet théoriquement d'atteindre le même objectif que le couplage approche multispectres d'impédance/courbe de polarisation, avec cependant une moindre finesse pour les hautes fréquences. Nous n'avons cependant pas pu le quantifier dans nos travaux.

Au final, **à l'issue de nos travaux**, nous considérons avoir fait la **démonstration que l'approche générique proposée pour caractériser et modéliser les piles à combustible et les électrolyseurs PEM est pertinente**, même s'il reste, comme pour tous travaux de recherche, des améliorations à apporter.

Au fil de la démonstration de la pertinence de cette approche générique, nous avons pu également nous pencher sur des points spécifiques : signatures d'engorgements et d'assèchements pour une pile H_2 /air, interactions pile à combustible/convertisseur statique.

Ainsi au chapitre II, nous avons pu évaluer deux méthodes assez « simples » pour la **détermination de signatures d'assèchements et d'engorgements sur un stack en H_2 /air à partir de mesures d'impédance** effectuées pendant toute l'installation de la défaillance :

- une première méthode basée sur le suivi de deux grandeurs, $R_{coupure}$ et RBF (5Hz), respectivement image de la résistance électrique du stack et image des phénomènes d'activation et de diffusion rapides.
- une deuxième méthode basée modélisation de spectres d'impédance allant jusqu'à de très basses fréquences.

Il en ressort que, même si la deuxième approche permet une dissociation plus fine de l'impact sur chaque phénomène, aucun élément nouveau n'est apparu en termes de signatures par rapport à la première méthode. Ainsi, **il semble que suivre simplement les deux grandeurs $R_{coupure}$ et RBF (5Hz) soit suffisant pour conclure sur un assèchement ou un engorgement**. Localiser la défaillance semblerait possible à l'issue de nos tests, mais des essais complémentaires sont nécessaires. Finalement, nous rejoignons les conclusions de l'étude réalisée en H_2/O_2 dans la thèse de Vincent Phlippoteau [PHL-2009].

Au cours de l'analyse du chapitre II, nous avons pu éprouver **trois méthodes pour estimer la résistance électrique du composant, paramètre fondamental à suivre** : $R_{coupure}$ issu

Conclusion générale et perspectives

directement d'un spectre d'impédance, Rélec issu d'un modèle d'impédance ou Rélec issu d'un échelon. Ces trois méthodes ont donné des **résultats équivalents**, offrant plusieurs choix pour cette estimation.

Ainsi, si l'on recoupe ce résultat avec les autres résultats du chapitre II, il serait possible, par exemple, qu'un petit échelon de courant (détermination de Rélec) couplé à une spectroscopie d'impédance ciblée BF (détermination de RBF), c'est-à-dire limitée à un intervalle de basses fréquences voire à une seule basse fréquence, puisse suffire pour le diagnostic de l'assèchement et de l'engorgement d'une pile à combustible H₂/air. Ce qui offre des perspectives applicatives intéressantes.

Dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés, cette fois-ci, à la question spécifique de l'impact ou non des harmoniques hautes fréquences de courant générées par un convertisseur statique de type boost (élévateur de tension) sur la durée de vie d'une pile à combustible H₂/air. Les différentes approches menées nous ont amenés à conclure sur un **impact confirmé des harmoniques de courant sur la durée de vie d'une pile à combustible H₂/air**, comme différentes études précédentes menées au FEMTO-ST/FCLAB le laissaient penser.

Plus en détails, nos études tendraient à dire que, **de manière surprenante, les harmoniques de courant ralentiraient la dégradation des phénomènes d'activation**. A l'opposé, il en ressortirait que les **harmoniques de courant accélèreraient assez fortement la dégradation des phénomènes de diffusion, et dans une moindre mesure la résistance électrique** (majoritairement la résistance des membranes). Les analyses multispectres d'impédance nous pousseraient même à affirmer que **la dégradation se situerait majoritairement au niveau de la diffusion rapide dans la couche active**. Nous attendions ce résultat pour la résistance électrique, mais pas pour les phénomènes de diffusion, ni pour les phénomènes d'activation, que nous pensions protégés par les phénomènes de double couche électrochimique.

Si cela se confirmait, il nous faudrait alors peut-être reconsidérer notre modèle dynamique fort signal proposé au chapitre I quant aux imbrications dynamiques des phénomènes de diffusion et de double couche. Mais ne perdons pas de vue le **phénomène inexpliqué à ce jour qui génère des pertes « réversibles » lors du cyclage sur harmoniques de courant, constaté également par d'autres études** : peut-être y-a-t-il un lien fort avec ce que nos analyses laissent apparaître ?

Ces conclusions demandent toutefois à être validées par d'autres essais de vieillissement qui pourront être complétés par l'exploration de plusieurs fréquences et amplitudes de courant concernant les harmoniques de courant. La dissociation des phénomènes tentée dans ce chapitre III montre qu'il y a encore bien des choses à comprendre. **En termes de méthodologie de caractérisations pour le suivi de l'état de santé du composant**, les études menées dans le chapitre III prouvent **qu'une réflexion approfondie devra être menée pour tirer toute l'essence d'essais futurs**.

Avant de passer aux perspectives, nous terminerons en soulignant qu'en parallèle de tout ce travail scientifique, nous avons investi beaucoup d'énergie et de temps dans le développement de nouveaux moyens d'essais dédiés à l'hydrogène pour le laboratoire LAPLACE. Ces travaux, au caractère plutôt technologique, ont été exposés dans le dernier chapitre de notre thèse.

Tout d'abord, il y a eu la construction de deux bancs d'essais pour piles à combustible permettant des tests jusqu'à des puissances de 6 kW. Cette expérience multidisciplinaire nous a permis d'acquérir des compétences dans beaucoup de domaines que ce soit électrique, fluide, thermique, mécanique mais aussi en terme de métrologie.

Conclusion générale et perspectives

Puis, un deuxième volet, non des moindres, a été le développement d'une plateforme d'essais dédiée hydrogène dans un temps très court (6 mois) sur le site de l'INPT (Toulouse Labège). Cette plateforme est, pour nous, équivalente à un banc d'essais « géant » dont nous devons maîtriser tous les détails afin de bien l'utiliser et d'évoluer en sécurité. Concevoir notamment les différents plans que ce soit électriques ou fluidiques nous semblait essentiel pour avoir une bonne connaissance des installations et en assurer correctement la gestion de la sécurité.

Fort de notre expérience acquise au cours de cette thèse, nous sommes actuellement en charge du cahier des charges et du suivi des travaux pour l'aménagement de nos futures salles de manipulations autour des composants électrochimiques sur le site de l'ENSEEIH. Ces équipements viendront, a priori courant 2012, en complément de la plateforme de Labège.

En termes de perspectives, la liste est longue et nous ne donnerons ici que les plus grandes pistes qui seraient à suivre.

D'un point de vue méthodologies d'identification des paramètres de la modélisation, nos travaux nous ont convaincus que le croisement des approches (quasi-statique, dynamique petit signal et dynamique fort signal) est sans aucun doute la piste la plus prometteuse pour accélérer et fiabiliser la paramétrisation. Il faut donc poursuivre les efforts dans cette voie.

De plus, à ce jour, nous avons systématiquement dû reconstituer chaque perte pour nos interprétations, étant incapables d'interpréter les choses au niveau du paramètre de par sa non-unicité probable. L'introduction d'approches probabilistes dans nos procédés de paramétrisation pourrait permettre d'établir un « degré de confiance » dans le paramètre identifié, comme cela a été déjà bien initié au LAPLACE dans [ZEL-2010].

Enfin sur ce volet, il reste encore beaucoup d'efforts à fournir pour automatiser les procédés de paramétrisation afin de permettre à l'expérimentateur de pouvoir analyser les essais rapidement. Les caractérisations expérimentales deviennent en effet de plus en plus nombreuses et riches et il s'agit alors de pouvoir en tirer, le plus rapidement possible, tous les enseignements. Cela pourrait avoir des retombées en termes d'outils « on line » de diagnostic.

D'un point de vue modélisation, les réflexions doivent être reprises pour faire émerger un modèle réversible permettant de passer du mode électrolyseur au mode pile à combustible, et réciproquement. Comme nous l'avons dit précédemment, nous nous interrogeons si l'approche par analogie électrique est la bonne piste qu'il faut continuer de suivre dans cet objectif. Les réflexions sont en cours dans la thèse d'Isabelle Labach démarrée en 2010.

Toujours d'un point de vue modélisation, les travaux de Marwan Zeidan [ZEI-2011] menés en parallèle de notre thèse, ont prouvé, dans le cadre particulier d'une micro pile à combustible PEM à respiration, qu'il était possible d'intégrer un modèle de l'état hydrique d'une pile à combustible sans remettre en cause la structure de la modélisation générique que nous avons exposée dans le premier chapitre de notre thèse. La question est de savoir si cette approche pourrait être étendue à toute pile à combustible de type PEM, voire même au cas de l'électrolyseur pour la modélisation de l'impact de l'évacuation des gaz sur l'amenée de l'eau par exemple. Autrement dit, serait-on capable de spécifier formellement les coefficients effectifs de diffusion, paramètres que nous identifions, à ce jour, expérimentalement dans des conditions opératoires données ? La modélisation pourrait ainsi devenir prédictive du comportement du composant (engorgement, assèchement...) si les conditions opératoires changent...

Concernant les études sur les interactions pile à combustible/convertisseurs statiques, nous pensons que le même questionnement peut être soulevé pour l'électrolyseur. Mais il reste,

Conclusion générale et perspectives

avant cela, encore beaucoup de travail sur le cas de la pile à combustible, notamment sur la compréhension des phénomènes de pertes dites « réversibles » (« effaçables ») apparaissant lors de cyclages sur harmoniques de courant hautes fréquences.

Enfin, pour terminer, nous serions très tentés d'éprouver notre approche générique au cas d'autres technologies de piles à combustible ou d'électrolyseurs, notamment la technologie à oxydes solides très prometteuse...

ANNEXE A

ANNEXE A

A.1. Diffusion au sein d'une seule couche

Nous allons traiter la diffusion d'une espèce à travers une couche (Figure A1-1). Nous allons distinguer le cas où l'espèce est produite et évacuée du composant (H_2O pour la pile à combustible, H_2 et O_2 pour l'électrolyseur), de celui où l'espèce est amenée et consommée au sein du composant (H_2 et O_2 pour la pile à combustible, H_2O pour l'électrolyseur).

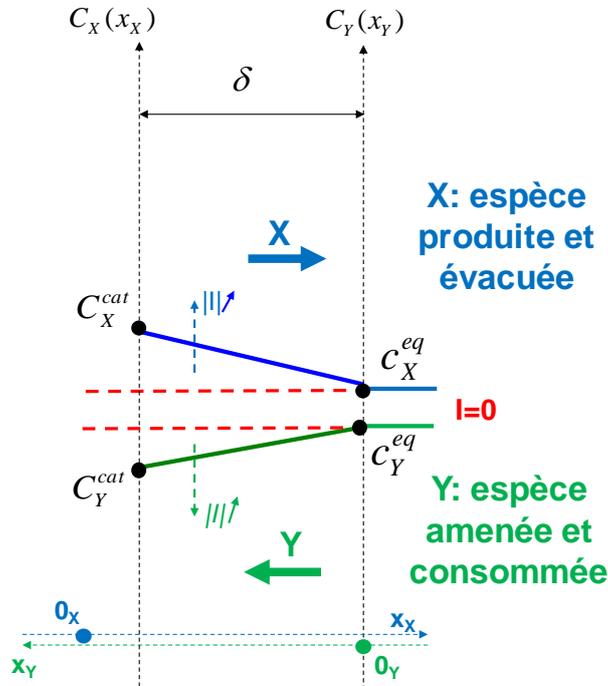


Figure A1-1 : Conventions et notation adoptées pour l'étude de la diffusion à travers une couche

Pour chaque espèce, nous pouvons appliquer la loi de Fick en ne considérant qu'une diffusion dans une seule direction (axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$ perpendiculaire à la surface du composant) :

$$\frac{\partial c_{X,Y}}{\partial t} = D_{X,Y}^{eff} \nabla^2 c_{X,Y} \quad (\text{A1-1})$$

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = D_{X,Y}^{A,B} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial x^2} \quad (\text{A1-2})$$

Où :

- $c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)$ est la concentration de l'espèce X ou Y (mol/m³) en $x_{X,Y}$ et au temps t .
- $D_{X,Y}^{eff}$ est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce X ou Y dans la zone A ou la zone B (m²/s). « Effectif » signifie en tenant compte de la circulation d'espèces en sens opposé.
- $x_{X,Y}$ est la coordonnée (m) sur l'axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$.
- t : temps (s).

En se plaçant en régime (quasi)stationnaire, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{soit} \quad D_{X,Y}^{eff} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y})}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{A1-3})$$

Nous obtenons intermédiairement :

$$\frac{\partial(D_{X,Y}^{eff} c_{X,Y}(x_{X,Y}))}{\partial x} = cste1 = -\frac{|J_{i_{X,Y}}|}{S} = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FS} \quad (\text{A1-4})$$

Où :

- $J_{i_{X,Y}}$ est le débit molaire de l'espèce X ou Y (mol/s).
- I est le courant du composant (A).
- $\xi_{X,Y}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce X ou Y ($\xi_{H_2} = \xi_{H_2O} = 1$; $\xi_{O_2} = \frac{1}{2}$).
- S est la surface du composant (m²)
- F est constante de Faraday (96485 C/mol).

Pour obtenir finalement :

$$c_{X,Y}(x_{X,Y}) = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FSD_{X,Y}^{eff}} x_{X,Y} + cste2 \quad (\text{A1-5})$$

Cette formule est générale et peut être appliquée à chaque espèce.

A.1.1. 1^{er} cas : espèces produites et évacuées du composant (H₂ et O₂ pour l'électrolyseur ; H₂O pour la pile à combustible)

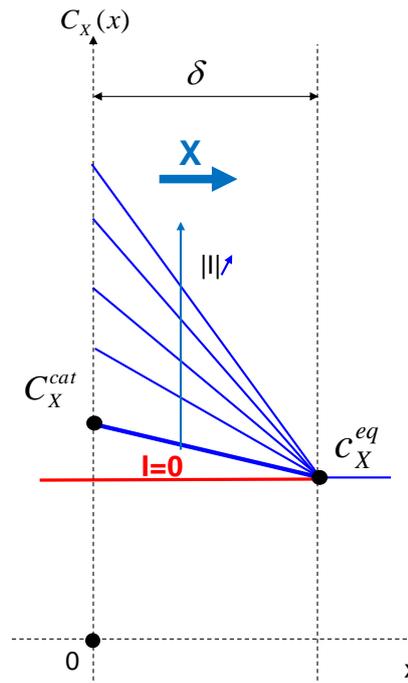


Figure A1-2 : Conventions et notation adoptées pour une espèce X produite et évacuée du composant à travers une couche

La formule générale (A1-5) est applicable pour ce premier cas d'étude. Nous l'appliquons ici à l'espèce X :

$$c_X(x) = -\frac{\xi_X|I|}{2FSD_X^{eff}} x + cste2 \quad (\text{A1-6})$$

L'origine de l'axe [Ox) est prise au niveau du lieu où l'espèce est produite.

Comme l'espèce est produite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_X(x) > c_X^{eq} \quad (\text{A1-7})$$

La valeur de la constante $cste2$ est donnée par la condition aux limites :

$$c_X(\delta) = c_X^{eq} = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_X^{eff}} \delta + cste2 \quad (\text{A1-8})$$

Soit :

$$c_X(x) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_X^{eff}} (x - \delta) + c_X^{eq} \quad (\text{A1-9})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x=0$ lieu où l'espèce est produite :

$$c_X(0) = \frac{\xi_X \delta}{2FSD_X^{eff}} |I| + c_X^{eq} = c_X^{cat} \quad (\text{A1-10})$$

Soit :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{eq}} = 1 + \frac{\xi_X \delta}{2FSD_X^{eff} c_X^{eq}} |I| = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_X}} \quad (\text{A1-11})$$

$$I_{lim_X} = \frac{2FSD_X^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta} \quad (\text{A1-12})$$

A.1.2. 2^{ème} cas : espèces amenées et consommées au sein du composant (H₂O pour l'électrolyseur ; H₂ et O₂ pour la pile à combustible)

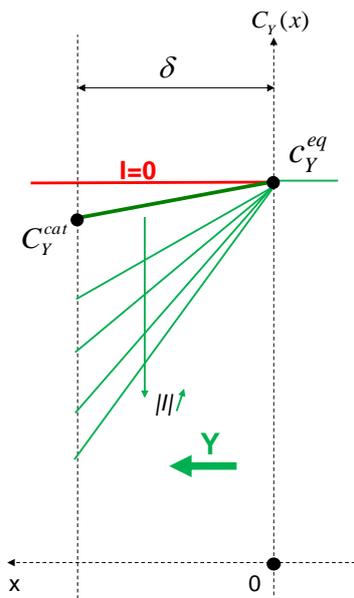


Figure A1-3 : Conventions et notation adoptées pour une espèce Y amenée et consommée au sein du composant à travers une couche

La formule générale (A1-5) est applicable pour ce deuxième cas d'étude. Nous l'appliquons

ANNEXE A

ici à l'espèce Y :

$$c_Y(x) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_Y^{eff}} x + cste2 \quad (\text{A1-13})$$

L'origine de l'axe [Ox) est prise au niveau du lieu où l'espèce entre dans le composant.

Comme l'espèce est introduite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_Y(x) < c_Y^{eq} \quad (\text{A1-14})$$

La valeur de la constante cste2 est donnée par la condition aux limites en x=0 :

$$c_Y(0) = c_Y^{eq} = cste2 \quad (\text{A1-15})$$

Soit :

$$c_Y(x) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_Y^{eff}} x + c_Y^{eq} \quad (\text{A1-16})$$

On en déduit la valeur de la concentration en x=δ au lieu où l'espèce est consommée :

$$c_Y(\delta) = -\frac{\xi_Y \delta}{2FSD_Y^{eff}} |I| + c_Y^{eq} = c_Y^{cat} \quad (\text{A1-17})$$

Soit :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{eq}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta}{2FSD_Y^{eff} c_Y^{eq}} |I| = 1 - \frac{|I|}{I_{limY}} \quad (\text{A1-18})$$

$$I_{limY} = \frac{2FSD_Y^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta} \quad (\text{A1-19})$$

A.2. Diffusion au sein de deux couches

Nous allons traiter la diffusion d'une espèce dans deux couches successives notées « zone A » et « zone B » (Figure A1-4). Nous allons distinguer le cas où l'espèce est produite et évacuée du composant (H₂O pour la pile à combustible, H₂ et O₂ pour l'électrolyseur), de celui où l'espèce est amenée et consommée au sein du composant (H₂ et O₂ pour la pile à combustible, H₂O pour l'électrolyseur). La zone A correspond a priori à la couche active, et la zone B a priori à une zone diffusive pure.

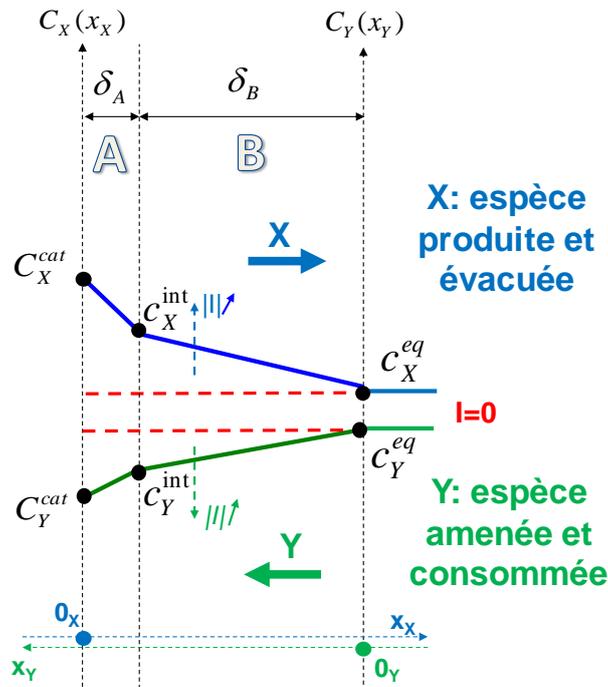


Figure A1-4 : Conventions et notation adoptées pour l'étude de la diffusion à travers deux couches

Pour chaque espèce et chaque zone, nous pouvons appliquer la loi de Fick en ne considérant qu'une diffusion dans une seule direction (axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$ perpendiculaire à la surface du composant) :

$$\frac{\partial c_{X,Y}}{\partial t} = D_{X,Y}^{A,B} \nabla^2 c_{X,Y} \quad (\text{A1-20})$$

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = D_{X,Y}^{A,B} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial x^2} \quad (\text{A1-21})$$

Où :

- $c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)$ est la concentration de l'espèce X ou Y (mol/m³) en $x_{X,Y}$ et au temps t .
- $D_{X,Y}^{A,B}$ est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce X ou Y dans la zone A ou la zone B (m²/s). Dans la suite, ce coefficient prendra les notations $D_{A_X}^{eff}$, $D_{B_X}^{eff}$, $D_{A_Y}^{eff}$ et $D_{B_Y}^{eff}$ pour bien attirer l'attention de lecteur qu'il s'agit d'un coefficient effectif (c'est-à-dire tenant compte de la circulation d'espèces en sens opposé).
- $x_{X,Y}$ est la coordonnée (m) sur l'axe $[0_{X,Y}, x_{X,Y}]$.
- t : temps (s).

En se plaçant en régime (quasi)stationnaire, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial c_{X,Y}(x_{X,Y}, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{soit} \quad D_{X,Y}^{A,B} \frac{\partial^2 c_{X,Y}(x_{X,Y})}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{A1-22})$$

Nous obtenons intermédiairement :

$$\frac{\partial(D_{X,Y}^{A,B} c_{X,Y}(x_{X,Y}))}{\partial x} = cste1 = -\frac{|J_{i_{X,Y}}|}{S} = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FS} \quad (\text{A1-23})$$

Où :

- $J_{i_{X,Y}}$ est le débit molaire de l'espèce X ou Y (mol/s).
- I est le courant du composant (A).
- $\xi_{X,Y}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce X ou Y ($\xi_{H_2} = \xi_{H_2O} = 1$; $\xi_{O_2} = \frac{1}{2}$).
- S est la surface du composant (m²)
- F est constante de Faraday (96485 C/mol).

Pour obtenir finalement :

$$c_{X,Y}(x_{X,Y}) = -\frac{\xi_{X,Y}|I|}{2FSD_{X,Y}^{A,B}} x_{X,Y} + cste2 \quad (\text{A1-24})$$

Cette formule est générale et peut être appliquée à chaque espèce et dans chaque zone.

A.2.1. 1^{er} cas : espèces produites et évacuées du composant (H₂ et O₂ pour l'électrolyseur ; H₂O pour la pile à combustible)

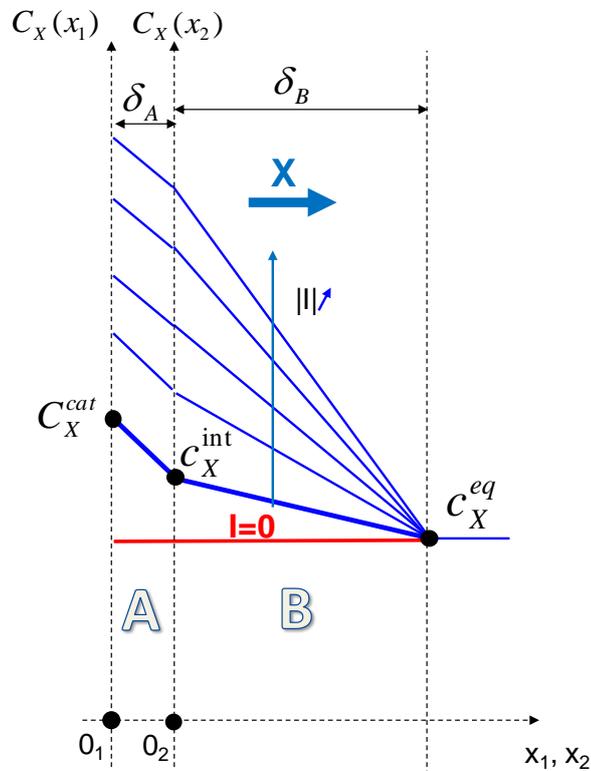


Figure A1-5 : Conventions et notation adoptées pour une espèce X produite et évacuée du composant à travers deux couches

La formule générale (A1-24) est applicable pour ce premier cas d'étude. Nous l'appliquons ici à l'espèce X :

$$c_X(x) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_X^{A,B}} x + cste2 \quad (\text{A1-25})$$

Nous supposons qu'il y a continuité des flux de l'espèce entre les deux couches :

$$|J_{AX}| = |J_{BX}| = \frac{\xi_X |I|}{2FS} \quad (\text{A1-26})$$

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone A) :

L'origine de l'axe $[O_1x_1]$ de cette couche est prise au niveau du lieu où l'espèce est produite.

Comme l'espèce est produite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_X(x_1) > c_X^{int} \quad (\text{A1-27})$$

La valeur de la constante $cste2_1$ est donnée par :

$$c_X(\delta_1) = c_X^{int} = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_{AX}^{eff}} \delta_A + cste2_1 \quad (\text{A1-28})$$

Soit :

$$c_X(x_1) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_{AX}^{eff}} (x_1 - \delta_A) + c_X^{int} \quad (\text{A1-29})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_1=0$ lieu où l'espèce est produite :

$$c_X(0) = \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{AX}^{eff}} |I| + c_X^{int} = c_X^{cat} \quad (\text{A1-30})$$

Soit :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{AX}^{eff} c_X^{int}} |I| = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_1X}} \quad (\text{A1-31})$$

$$I_{lim_{AX}} = \frac{2FSD_{AX}^{eff} c_X^{int}}{\xi_X \delta_A} \quad (\text{A1-32})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone B) :

Pour plus de facilité, on redéfinit l'origine de l'axe $[O_2x_2]$ de cette couche au niveau de l'interface couche 1/ couche2 :

$$c_X(0) = cste2_2 = c_X^{int} \quad (\text{A1-33})$$

On a alors :

$$c_X(x_2) = -\frac{\xi_X |I|}{2FSD_{B_X}^{eff}} x_2 + c_X^{int} \quad (\text{A1-34})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_2=\delta_B$ en application la condition aux limites :

$$c_X(\delta_B) = -\frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff}} |I| + c_X^{int} = c_X^{eq} \quad (\text{A1-35})$$

Soit :

$$\frac{c_X^{int}}{c_X(\delta_B)} = \frac{c_X^{int}}{c_X^{eq}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}} |I| = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{B_X}}} \quad (\text{A1-36})$$

$$I_{lim_{B_X}} = \frac{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_B} \quad (\text{A1-37})$$

Explication du couplage 1^{ère} couche/ 2^{ème} couche :

La chute de concentration est complètement calculable dans la deuxième couche, en revanche, elle ne l'est pas dans la première couche car elle dépend de la concentration à l'interface des couches. Il nous faut en fait injecter c_X^{int} donnée par la résolution dans la deuxième couche dans la résolution de la première couche.

De la résolution dans la deuxième couche (A1-36), nous tirons c_X^{int} :

$$c_X^{int} = c_X^{eq} \left(1 + \frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}} |I| \right) \quad (\text{A1-38})$$

Que nous allons injecter dans la résolution de la première couche (A1-31) que nous rappelons :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{A_X}^{eff} c_X^{int}} |I| \quad (\text{A1-39})$$

L'injection donne :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{\xi_X \delta_A}{2FSD_{A_X}^{eff} c_X^{eq} \left(1 + \frac{\xi_X \delta_B}{2FSD_{B_X}^{eff} c_X^{eq}} |I| \right)} |I| \quad (\text{A1-40})$$

En posant :

$$I_{lim_{A_X}}^{pur} = \frac{2FSD_{A_X}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_A} \quad (\text{A1-41})$$

Et en réutilisant les notations posées par (A1-32) et (A1-37), l'expression (A1-40) devient :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{AX}}^{pur} \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \right)} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{AX}}} \quad (\text{A1-42})$$

Le terme « pur » se veut désigner le résultat qui aurait été obtenu s'il n'y avait eu que la première couche. Cette expression est naturellement formellement identique à celle de $I_{lim_{AX}}$ obtenue dans la résolution de la première couche qui devient :

$$I_{lim_{AX}} = I_{lim_{AX}}^{pur} \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \right) \quad (\text{A1-43})$$

Le courant limite de diffusion de la première couche dépend du courant limite de diffusion de la deuxième couche et du point de fonctionnement.

Bilan pour les espèces produites et évacuées du composant :

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone A) :

$$\frac{c_X^{cat}}{c_X^{int}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{AX}}} \quad (\text{A1-44})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce X (zone B) :

$$\frac{c_X^{int}}{c_X^{eq}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \quad (\text{A1-45})$$

Avec :

$$I_{lim_{AX}} = I_{lim_{AX}}^{pur} \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{BX}}} \right) \quad (\text{A1-46})$$

$$I_{lim_{AX}}^{pur} = \frac{2FSD_{AX}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_A} \quad (\text{A1-47})$$

$$I_{lim_{BX}} = \frac{2FSD_{BX}^{eff} c_X^{eq}}{\xi_X \delta_B} \quad (\text{A1-48})$$

A.2.2. 2^{ème} cas : espèces amenées et consommées au sein du composant (H₂O pour l'électrolyseur ; H₂ et O₂ pour la pile à combustible)

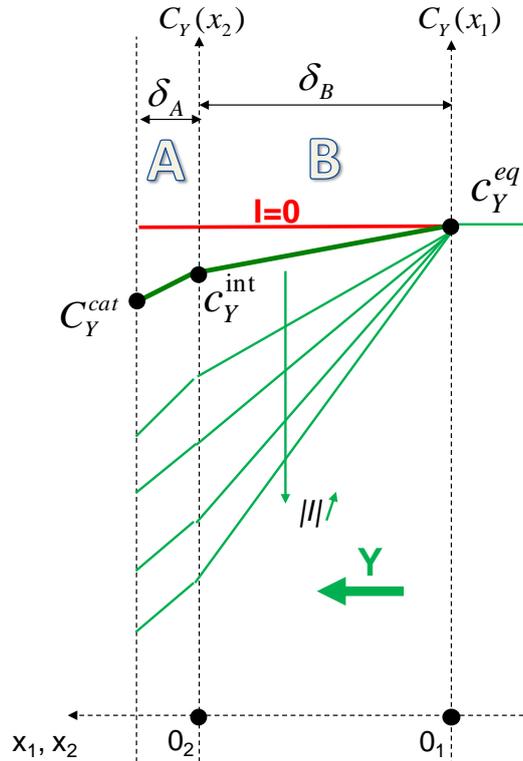


Figure A1-6 : Conventions et notation adoptées pour une espèce Y amenée et consommée au sein du composant à travers deux couches

La formule générale (A1-24) est applicable pour ce deuxième cas d'étude. Nous l'appliquons ici à l'espèce Y :

$$c_Y(x) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_Y^{A,B}} x + cste2 \quad (\text{A1-49})$$

Nous supposons qu'il y a continuité des flux de l'espèce entre les deux couches :

$$|J_{AY}| = |J_{BY}| = \frac{\xi_Y |I|}{2FS} \quad (\text{A1-50})$$

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone B) :

L'origine de l'axe [O₁x₁] de cette couche est prise au niveau du lieu où l'espèce entre dans le composant.

Comme l'espèce est introduite au sein du composant, nous avons forcément :

$$c_Y(x_1) < c_Y^{int} \quad (\text{A1-51})$$

La valeur de la constante cste2₁ est donnée par la condition aux limites en x₁=0 :

$$c_Y(0) = c_Y^{eq} = cste2_1 \quad (\text{A1-52})$$

Soit :

$$c_Y(x_1) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_{BY}^{eff}} x_1 + c_Y^{eq} \quad (\text{A1-53})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_1=\delta_B$ à l'interface des deux couches :

$$c_Y(\delta_B) = -\frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff}} |I| + c_Y^{eq} = c_Y^{int} \quad (\text{A1-54})$$

Soit :

$$\frac{c_Y^{int}}{c_Y^{eq}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}} |I| = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \quad (\text{A1-55})$$

$$I_{lim_{BY}} = \frac{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_B} \quad (\text{A1-56})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone A) :

Pour plus de facilité, on redéfinit l'origine de l'axe $[O_2x_2]$ de cette couche au niveau de l'interface couche 1/ couche2 :

$$c_Y(0) = cste2_2 = c_Y^{int} \quad (\text{A1-57})$$

On a alors :

$$c_Y(x_2) = -\frac{\xi_Y |I|}{2FSD_{AY}^{eff}} x_2 + c_Y^{int} \quad (\text{A1-58})$$

On en déduit la valeur de la concentration en $x_2=\delta_A$ lieu où sera consommée l'espèce :

$$c_Y(\delta_A) = -\frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff}} |I| + c_Y^{int} = c_Y^{cat} \quad (\text{A1-59})$$

Soit :

$$\frac{c_Y(\delta_A)}{c_Y^{int}} = \frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{int}} |I| = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}} \quad (\text{A1-60})$$

$$I_{lim_{AY}} = \frac{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{int}}{\xi_Y \delta_A} \quad (\text{A1-61})$$

Explicitation du couplage 1^{ère} couche/ 2^{ème} couche :

La chute de concentration est complètement calculable dans la première couche, en revanche, elle ne l'est pas dans la deuxième couche car elle dépend de la concentration à l'interface des couches. Il nous faut en fait injecter c_Y^{int} donnée par la résolution dans la première couche dans la résolution de la deuxième couche.

De la résolution dans la première couche (A1-55), nous tirons c_Y^{int} :

$$c_Y^{int} = c_Y^{eq} \left(1 - \frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}} |I| \right) \quad (\text{A1-62})$$

Que nous allons injecter dans la résolution de la deuxième couche (A1-60) que nous rappelons :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{int}} |I| \quad (\text{A1-63})$$

L'injection donne :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{\xi_Y \delta_A}{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{eq} \left(1 - \frac{\xi_Y \delta_B}{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}} |I| \right)} |I| \quad (\text{A1-64})$$

En posant comme pour le premier cas (A.1.) :

$$I_{lim_{AY}}^{pur} = \frac{2FSD_{AXY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_A} \quad (\text{A1-65})$$

Et en réutilisant les notations posées par (A1-56) et (A1-61), l'expression (A1-64) devient :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \right)} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}} \quad (\text{A1-66})$$

Le terme « pur » se veut désigner le résultat qui aurait été obtenu s'il n'y avait eu que la deuxième couche. Cette expression est naturellement formellement identique à celle de $I_{lim_{AY}}$ obtenue dans la résolution de la deuxième couche qui devient :

$$I_{lim_{AY}} = I_{lim_{AY}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \right) \quad (\text{A1-67})$$

Le courant limite de diffusion de la deuxième couche dépend du courant limite de diffusion de la première couche et du point de fonctionnement.

Signalons que ce résultat (A1-67), déjà obtenu dans [FON-2005], a été remis en cause à tort dans [PHL-2009].

Bilan pour les espèces amenées et consommées au sein du composant :

1^{ère} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone B) :

$$\frac{c_Y^{int}}{c_Y^{eq}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \quad (\text{A1-68})$$

2^{ème} couche dans le sens du déplacement de l'espèce Y (zone A) :

$$\frac{c_Y^{cat}}{c_Y^{int}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{AY}}} \quad (\text{A1-69})$$

Avec :

$$I_{lim_{AY}} = I_{lim_{AY}}^{pur} \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{BY}}} \right) \quad (\text{A1-70})$$

$$I_{lim_{AY}}^{pur} = \frac{2FSD_{AY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_A} \quad (\text{A1-71})$$

$$I_{lim_{BY}} = \frac{2FSD_{BY}^{eff} c_Y^{eq}}{\xi_Y \delta_B} \quad (\text{A1-72})$$

A.3. Du transport des protons

La Figure A1-7 propose la vision que nous avons à ce jour du transport des protons au sein d'un électrolyseur et d'une pile à combustible. La réalité est bien entendu plus complexe.

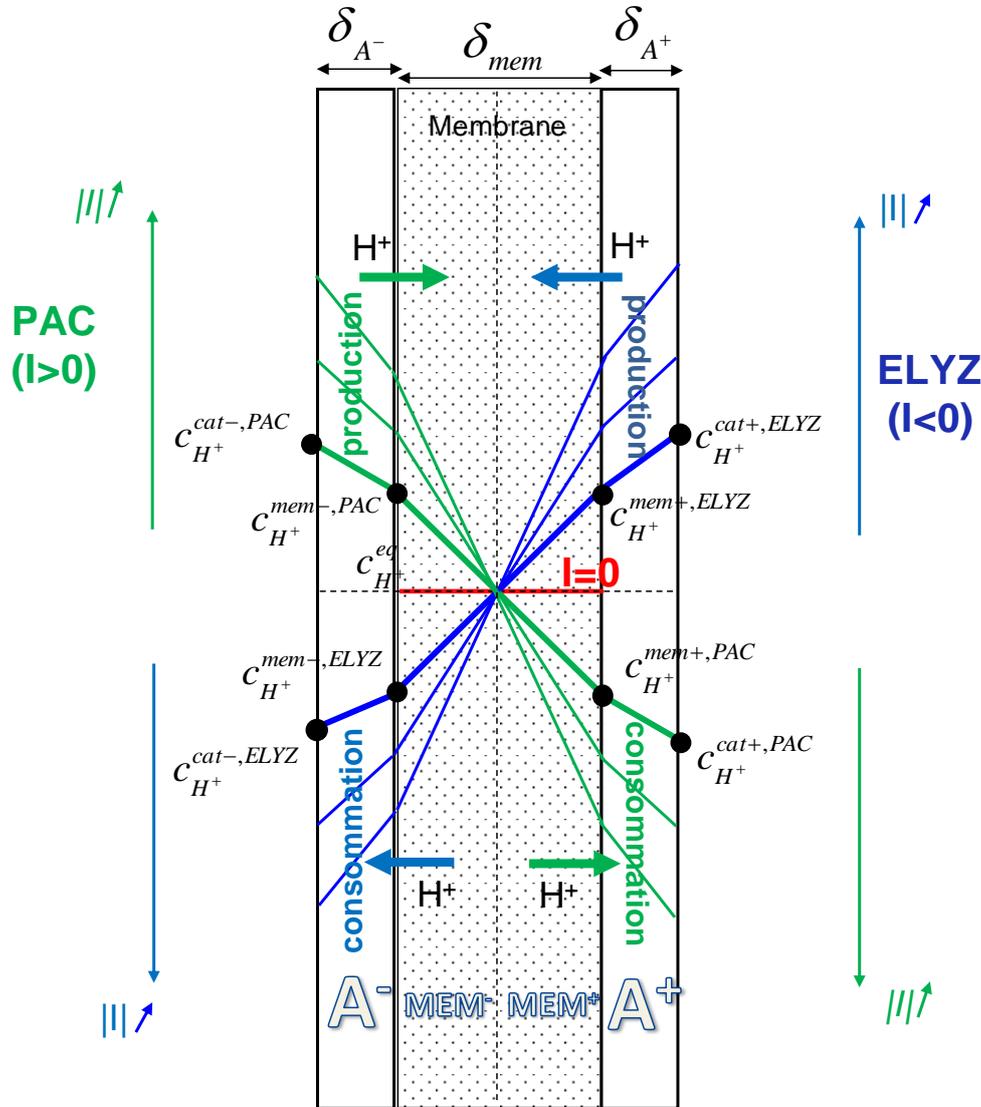


Figure A1-7 : Profils de concentration des protons au sein du composant

Les protons sont synthétisés au niveau des sites catalytiques dans la couche active d'une électrode, ensuite transportés dans l'interface électrode/électrolyte, puis transportés dans la membrane, pour enfin être transportés au sein de l'autre interface électrode/électrolyte et rejoindre les sites catalytiques de la couche active de l'autre électrode et être consommés.

Le transport dans la membrane se traduit au niveau de la tension aux bornes du composant par une chute de tension (PAC) ou une surtension (ELYZ) :

$$\eta_{\text{membrane}} = R_{\text{membrane}} \cdot I \quad (\text{A1-73})$$

Où :

- R_{membrane} est la résistance de la membrane à la conduction protonique (Ω)

- I est le courant du composant (positif en PAC ; négatif en ELYZ)

Au moins pour la pile à combustible, plusieurs travaux comme [THA-2000] approchent le calcul théorique de R_{membrane} par une approche du transport des protons au sein de la membrane en fonction de la quantité d'eau en son sein en prenant en compte la rétrodiffusion de l'eau (de l'électrode positive vers l'électrode négative) et le phénomène d'électro-osmose (les protons entraînent des molécules d'eau dans leur sillage de l'électrode négative vers l'électrode positive).

Nous n'avons pas connaissance de tels travaux dans le cas de l'électrolyseur. Le phénomène d'électro-osmose est inversé : de l'électrode positive vers l'électrode négative. La rétrodiffusion est plus délicate à appréhender puisqu'elle dépend de comment est mis en œuvre l'électrolyseur (eau-eau à chaque électrode ou H₂-eau).

Dans les zones interfaciales électrode/électrolyte, le transport des protons va se faire dans l'eau.

Comme cela est bien rappelé dans [ZEI-2011], le transport des protons dans l'eau est un mécanisme très complexe. Ils ne se déplacent pas dans l'eau liquide comme les autres ions. Leur vitesse de déplacement est anormalement plus élevée dans l'eau.

Le « mécanisme de Grothuss », qui semble avoir évolué depuis sa formulation initiale par Theodor Grothuss en 1806, en propose une explication complexe que l'on résumera de manière très approximative en reprenant la description faite dans [ZEI-2011] : un proton s'associe à une molécule d'eau pour former un ion hydronium H₃O⁺. En « s'appropriant » une des deux liaisons hydrogène de l'atome d'oxygène de cette molécule d'eau, le proton en chasse un autre. Celui-ci va alors devoir s'associer à une autre molécule d'eau, très proche dans un liquide, sur laquelle il va provoquer le même mécanisme. Le proton semble ainsi « sauter » instantanément d'une molécule à l'autre, et son « déplacement » d'un point à un autre point du liquide est très rapide. Ce saut est souvent décrit comme un saut quantique, par effet tunnel, du proton.

Cette théorie est très complexe et peu adaptée à notre besoin.

Comme cela a été fait dans [ZEI-2011] inspiré par [WAN-2007], il est possible d'approximer le comportement du proton à celui d'un ion standard en utilisant l'équation de Nernst-Planck qui s'exprime en monodimensionnel :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+}^{eff} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} + C_{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial V}{\partial x} \right) \quad (\text{A1-74})$$

Où :

- C_{H^+} la concentration en protons en x à l'instant t (mol/m³)
- $\partial V / \partial x$ est la variation de potentiel le long du chemin que devra emprunter le proton dans l'eau liquide (V/m).
- $D_{H^+}^{eff}$ est le coefficient de diffusion effectif des protons (m²/s).
- R et F respectivement les constantes des gaz parfaits et de Faraday.

- T la température du composant (K).
- t le temps (s).

L'équation de Nernst-Planck suppose deux mécanismes de transport : la diffusion par gradient de concentration et la migration par gradient de potentiels.

Dans nos travaux, tout comme dans ceux de [ZEI-2011] qui se sont déroulés en parallèle, nous ferons l'hypothèse que seul le mécanisme de diffusion intervient dans le transport des protons dans les zones interfaciales électrode/électrolyte A^+ et A^- :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+}^{A^+,A^-} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} \quad (\text{A1-75})$$

Au sein de la membrane, nous proposons, dans une vision simplifiée, d'aborder également le transport des protons avec la même approche que pour les zones interfaciales électrode/électrolyte, en supposant que le coefficient de diffusion effectif au sein de la membrane rend compte de l'état hydrique de la membrane, de la rétrodiffusion et de l'électro-osmose :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+}^{mem} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} \quad (\text{A1-76})$$

Observons à nouveau la Figure A1-7. Nous constatons que nous avons scindé la membrane en deux zones MEM^+ et MEM^- symétriques. Ainsi, pour l'électrolyseur par exemple, **nous pouvons alors appliquer la même démarche qu'au A.2**, plus exactement celle de A.2.1 **pour les zones A^+ et MEM^+** où les protons sont en excès par rapport à la concentration d'équilibre, et celle de A.2.2 **pour les zones A^- et MEM^-** où les protons sont en défaut par rapport à la concentration d'équilibre. Pour la pile à combustible, les rôles sont inversés entre les zones A^+ et MEM^+ et les zones A^- et MEM^- .

Cas de l'électrolyseur ($\xi_{H^+} = 2$) :

En décomposant les quatre zones, nous obtenons :

$$\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{cat+,ELYZ}} = \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \frac{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}}{C_{H^+}^{eq}} \frac{C_{H^+}^{eq}}{C_{H^+}^{mem+,ELYZ}} \frac{C_{H^+}^{mem+,ELYZ}}{C_{H^+}^{cat+,ELYZ}} \quad (\text{A1-77})$$

$$\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{cat+,ELYZ}} = \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{-,ELYZ}}\right) \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{+,ELYZ}}\right) \quad (\text{A1-78})$$

Avec :

$$I_{lim_{H^+}}^{+,ELYZ} = \frac{2FSD_{H^+}^{+,ELYZ} C_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^+}} \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (\text{A1-79})$$

$$I_{lim_{H^+}}^{-,ELYZ} = \frac{2FSD_{H^+}^{-,ELYZ} C_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^-}} \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (\text{A1-80})$$

$$I_{lim_{H^+}}^{mem} = \frac{2FSD_{H^+}^{mem} C_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{mem}} \quad (\text{A1-81})$$

Rem 1 : dans les formules (A1-79) et (A1-80), le « 2 » du produit $2I_{lim_{H^+}}^{mem}$ provient du fait que la diffusion s'opère sur $\delta_{mem}/2$ dans chacune des zones MEM⁺ et MEM⁻ et non sur δ_{mem} pour laquelle $I_{lim_{H^+}}^{mem}$ est défini.

Rem 2 : $c_{H^+}^{eq}$ va rester a priori constante car il y a toujours consommation de tous les protons qui sont produits. C'est une valeur peu évoquée dans la littérature [ZEI-2011].

Cas de la pile à combustible ($\xi_{H^+} = 2$) :

En décomposant les quatre zones, nous obtenons :

$$\frac{c_{H^+}^{cat+,PAC}}{c_{H^+}^{cat-,PAC}} = \frac{c_{H^+}^{cat+,PAC}}{c_{H^+}^{mem+,PAC}} \frac{c_{H^+}^{mem+,PAC}}{c_{H^+}^{eq}} \frac{c_{H^+}^{eq}}{c_{H^+}^{mem-,PAC}} \frac{c_{H^+}^{mem-,PAC}}{c_{H^+}^{cat-,PAC}} \quad (A1-82)$$

$$\frac{c_{H^+}^{cat+,PAC}}{c_{H^+}^{cat-,PAC}} = \left(1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{+,PAC}}\right) \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \left(1 + \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{-,PAC}}\right) \quad (A1-83)$$

Avec :

$$I_{lim_{H^+}}^{+,PAC} = \frac{2FSD_{H^+}^{+,PAC} c_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^+}} \left(1 - \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (A1-84)$$

$$I_{lim_{H^+}}^{-,PAC} = \frac{2FSD_{H^+}^{-,PAC} c_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{A^-}} \left(1 + \frac{|I|}{2I_{lim_{H^+}}^{mem}}\right) \quad (A1-85)$$

$$I_{lim_{H^+}}^{mem} = \frac{2FSD_{H^+}^{mem} c_{H^+}^{eq}}{\xi_{H^+} \delta_{mem}} \quad (A1-86)$$

Rem : voir remarques du cas électrolyseur.

Les formules obtenues (A1-78) et (A1-83) sont complexes... même dans une approche simplifiée. Nous proposons dans la suite nos réflexions pour tenter de simplifier ces résultats.

Simplification pour la pile à combustible :

Dans [ZEI-2011] qui étudiait une micro pile à combustible H2/air (respiration), il avait été considéré que la zone où le transport des protons était susceptible de rencontrer des difficultés était la zone A⁺ (couche active de l'électrode positive). En effet, le risque d'assèchement, dû à une atmosphère ambiante asséchante, touchait en premier lieu cette électrode. Ainsi, la loi retenue était du type :

$$\frac{c_{H^+}^{PAC}}{c_{H^+}^{ref,PAC}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{PAC}} \quad (A1-87)$$

C'est au final la vision d'une limitation potentielle dans l'approvisionnement en « protons réactifs » qui avait été retenue.

Simplification pour l'électrolyseur :

Dans nos travaux sur l'électrolyseur PEM, nous nous sommes beaucoup interrogés. A priori, la zone où le transport des protons peut rencontrer des difficultés reste, selon nous, également la zone A⁺ (couche active de l'électrode positive) car c'est le lieu de la consommation de l'eau. La loi à retenir devrait donc logiquement être du type :

$$\frac{c_{H^+}^{ELYZ}}{c_{H^+}^{ref+,ELYZ}} = 1 + \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{ELYZ}} \quad (\text{A1-88})$$

Avec cette approche, une limitation diffusive des protons pourra apparaître si le coefficient de diffusion effectif $D_{H^+}^{eff}$ se dégrade avec une diminution de la quantité d'eau locale.

Mais, au final, c'est la vision d'une limitation potentielle dans l'approvisionnement en « protons réactifs » que nous retiendrons ici, comme nous le faisons pour les autres espèces dans le chapitre I, et comme nous l'avons fait précédemment pour la pile à combustible :

$$\frac{c_{H^+}^{ELYZ}}{c_{H^+}^{ref-,ELYZ}} = 1 - \frac{|I|}{I_{lim_{H^+}}^{ELYZ}} \quad (\text{A1-89})$$

A.4. Loi de Butler-Volmer « globalisée »

Les références sur lesquelles nous appuyons initialement sont [DIA-1996] et [LEF-2009].

A l'électrode négative, la loi Bulter-Volmer s'écrit en convention générateur :

$$I^- = I_0^{-,PAC} \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} e^{\frac{2\alpha^-F}{RT}\eta_{act}^-} - I_0^{-,ELYZ} \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta^-F}{RT}\eta_{act}^-} = I \quad (A1-90)$$

A l'électrode positive, la loi Bulter-Volmer s'écrit en convention générateur :

$$\begin{aligned} I^+ &= I_0^{+,ELYZ} \frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} e^{\frac{2\alpha^+F}{RT}\eta_{act}^+} - I_0^{+,PAC} \frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} e^{-\frac{2\beta^+F}{RT}\eta_{act}^+} \\ &= -I \end{aligned} \quad (A1-91)$$

En fonctionnement pile à combustible ($I > 0$) :

Sous l'hypothèse de Tafel ($I \gg I_0^-$), nous pouvons écrire :

A l'électrode négative :

$$I^- \approx I_0^{-,PAC} \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} e^{\frac{2\alpha^-F}{RT}\eta_{act}^-} = I \quad (A1-92)$$

D'où :

$$\eta_{act}^- \approx \frac{RT}{2\alpha^-F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{-,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha^-F} \ln\left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}}\right) \quad (A1-93)$$

A l'électrode positive :

$$I^+ \approx -I_0^{+,PAC} \frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} e^{-\frac{2\beta^+F}{RT}\eta_{act}^+} = -I \quad (A1-94)$$

D'où :

$$\eta_{act}^+ \approx -\frac{RT}{2\beta^+F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{+,PAC}}\right) + \frac{RT}{2\beta^+F} \ln\left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}}\right) + \frac{RT}{2\beta^+F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}}\right) \quad (A1-95)$$

La totalisation s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \eta_{act}^- - \eta_{act}^+ &\approx \frac{RT}{2\alpha^-F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{-,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha^-F} \ln\left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}}\right) + \frac{RT}{2\beta^+F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{+,PAC}}\right) \\ &\quad - \frac{RT}{2\beta^+F} \ln\left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\beta^+F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}}\right) \end{aligned} \quad (A1-96)$$

Si nous faisons l'hypothèse courante que les pertes d'activation pures à l'électrode négative sont négligeables devant celles de l'électrode positive, c'est-à-dire $I_0^{-,PAC} \ll I_0^{+,PAC}$, et que nous posons $\beta^+ = \alpha^- = \alpha$, alors on obtient :

$$\eta_{act}^- - \eta_{act}^+ \approx \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{+,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right) \quad (A1-97)$$

On obtiendra bien une chute de tension en faisant :

$$U_{composant} = E_{rev} - (\eta_{act}^- - \eta_{act}^+) \quad (A1-98)$$

En fonctionnement électrolyseur ($I < 0$) :

Sous l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^+$), nous pouvons écrire :

A l'électrode négative :

$$I^- = -I_0^{-,ELYZ} \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta^- F}{RT} \eta_{act}^-} = I \quad (A1-99)$$

D'où :

$$\eta_{act}^- = -\frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) \quad (A1-100)$$

A l'électrode positive :

$$I^+ \approx I_0^{+,ELYZ} \frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} e^{\frac{2\alpha^+ F}{RT} \eta_{act}^+} = -I \quad (A1-101)$$

D'où :

$$\eta_{act}^+ \approx \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{+,ELYZ}} \right) - \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-102)$$

La totalisation s'écrit alors :

$$\eta_{act}^- - \eta_{act}^+ \approx -\frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta^- F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) - \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{+,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\alpha^+ F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-103)$$

Si nous faisons l'hypothèse courante que les pertes d'activation pures à l'électrode négative sont négligeables devant celles de l'électrode positive, c'est-à-dire $I_0^{-,ELYZ} \ll I_0^{+,ELYZ}$ et que nous posons $\alpha^+ = \beta^- = \beta$, alors on obtient :

$$\eta_{act}^- - \eta_{act}^+ \approx -\frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{+,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-104)$$

On obtiendra bien une surtension en faisant :

$$U_{composant} = E_{rev} - (\eta_{act}^- - \eta_{act}^+) \quad (\text{A1-105})$$

Notre objectif est de proposer une loi de Butler-Volmer « globalisée » compatible avec une approche où nous ne dissocions par la contribution des électrodes. Notre proposition revient à associer tous les réactifs d'un mode de fonctionnement à un terme exponentiel :

$$I = I_0^{PAC} \frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} \frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,PAC}} \frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (\text{A1-106})$$

Le premier terme correspond finalement au fonctionnement pile à combustible et le second terme au fonctionnement électrolyseur.

En fonctionnement pile à combustible ($I > 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($I \gg I_0^{PAC}$), on obtient à partir de (A1-106) :

$$\eta_{act} \approx \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{I}{I_0^{PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}}\right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}}\right) \quad (\text{A1-107})$$

En fonctionnement électrolyseur ($I < 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^{ELYZ}$), on obtient à partir de (A1-106) :

$$\eta_{act} \approx -\frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{-I}{I_0^{ELYZ}}\right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}}\right) + \frac{RT}{2\beta F} \ln\left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}}\right) \quad (\text{A1-108})$$

Ces deux formules sont identiques respectivement à (A1-97) et (A1-104) si nous posons $I_0^{PAC} = I_0^{+,PAC}$ et $I_0^{ELYZ} = I_0^{+,ELYZ}$.

Concernant la validité des hypothèses $\alpha^- = \beta^+ = \alpha$ et $\alpha^+ = \beta^- = \beta$, ce n'est pas un réel problème puisque nous réaffecterons à chaque terme diffusif un nouveau coefficient β_{diff}^X que nous identifions expérimentalement.

Réaffecter les coefficients liés aux termes de diffusion est en fait équivalent à affecter des non linéarités à la dépendance aux concentrations des différentes espèces comme suit par exemple :

ANNEXE A

$$I = I_0^{PAC} \left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{H_2}} \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right)^{\gamma_{H^+,PAC}} e^{\frac{2\alpha F}{RT}\eta_{act}} - I_0^{ELYZ} \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,PAC}} \right)^{\gamma_{H_2O}} \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right)^{\gamma_{H^+,ELYZ}} e^{-\frac{2\beta F}{RT}\eta_{act}} \quad (A1-109)$$

En fonctionnement pile à combustible ($I > 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^{PAC}$), on obtient à partir de (A1-109) :

$$\eta_{act} \approx \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{I}{I_0^{PAC}} \right) - \frac{RT}{2\beta_{H_2}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H_2}^{cat-,PAC}}{C_{H_2}^{eq,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\beta_{O_2}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{O_2}^{cat+,PAC}}{C_{O_2}^{eq,PAC}} \right) - \frac{RT}{2\beta_{H^+,PAC}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat+,PAC}}{C_{H^+}^{mem+,PAC}} \right) \quad (A1-110)$$

En posant :

$$\beta_{H_2}^{diff} = \alpha / \gamma_{H_2} \quad (A1-111)$$

$$\beta_{O_2}^{diff} = \alpha / \gamma_{O_2} \quad (A1-112)$$

$$\beta_{H^+,PAC}^{diff} = \alpha / \gamma_{H^+,PAC} \quad (A1-113)$$

En fonctionnement électrolyseur ($I < 0$) et avec l'hypothèse de Tafel ($|I| \gg I_0^{ELYZ}$), on obtient à partir de (A1-109) :

$$\eta_{act} \approx -\frac{RT}{2\beta F} \ln \left(\frac{-I}{I_0^{ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta_{H^+,ELYZ}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H^+}^{cat-,ELYZ}}{C_{H^+}^{mem-,ELYZ}} \right) + \frac{RT}{2\beta_{H_2O}^{diff} F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}^{cat+,ELYZ}}{C_{H_2O}^{eq,ELYZ}} \right) \quad (A1-114)$$

En posant :

$$\beta_{H_2O}^{diff} = \beta / \gamma_{H_2O} \quad (A1-115)$$

$$\beta_{H^+,ELYZ}^{diff} = \beta / \gamma_{H^+,ELYZ} \quad (A1-116)$$

En conclusion, nous avons réussi à obtenir avec (A1-109) une formulation « globalisée » de la loi de Butler-Volmer. Les hypothèses sous-jacentes sont que les pertes d'activation à l'électrode négative sont négligeables devant celles de l'électrode positive et que le couplage activation « pure »/ transport des espèces est non linéaire.

ANNEXE B

ANNEXE B

Dans cette annexe nous déroulons toute la méthodologie élaborée dans le chapitre IV pour exploiter quantitativement la campagne de caractérisation à différentes températures pour une plage de densité de courant allant de 0 à 0,5 A/cm². Pour chaque température nous commencerons par une analyse multi spectres d'impédances puis injecterons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation. Nous répéterons la méthode pour les quatre températures.

Nous avons appliqués les grandes règles suivantes :

- Le potentiel réversible sera calculé suivant la loi de Nernst pour chaque température
- La valeur de la résistance électrique sera la valeur moyenne des identifications multi spectres

Les courants limites seront pris, comme énoncé précédemment à des valeurs fixes :

- $I_{limH^+} = I_{limH^+}$ à 0,1 A/cm² issu des spectroscopies d'impédances multi spectres
- $I_{limdiff} = I_{limdiff}$ à 0,5 A/cm² issu des spectroscopies d'impédances multi spectres
- $I_{limdiffle} = I_{limdiffle}$ à 0,5 A/cm² issu des spectroscopies d'impédances multi spectres

Les paramètres I_0 et I_n seront directement identifiés par le modèle de la courbe de polarisation.

Toute l'étude sera faite en convention récepteur ($I > 0$).

B.1. Relevés à 40°C et 5 barg

Sur la Figure B1-1 est présentée l'analyse multi spectres pour la température de 40°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0,5 A/cm². Le Tableau B1-1 et le tableau B1-2 donnent les paramètres identifiés.

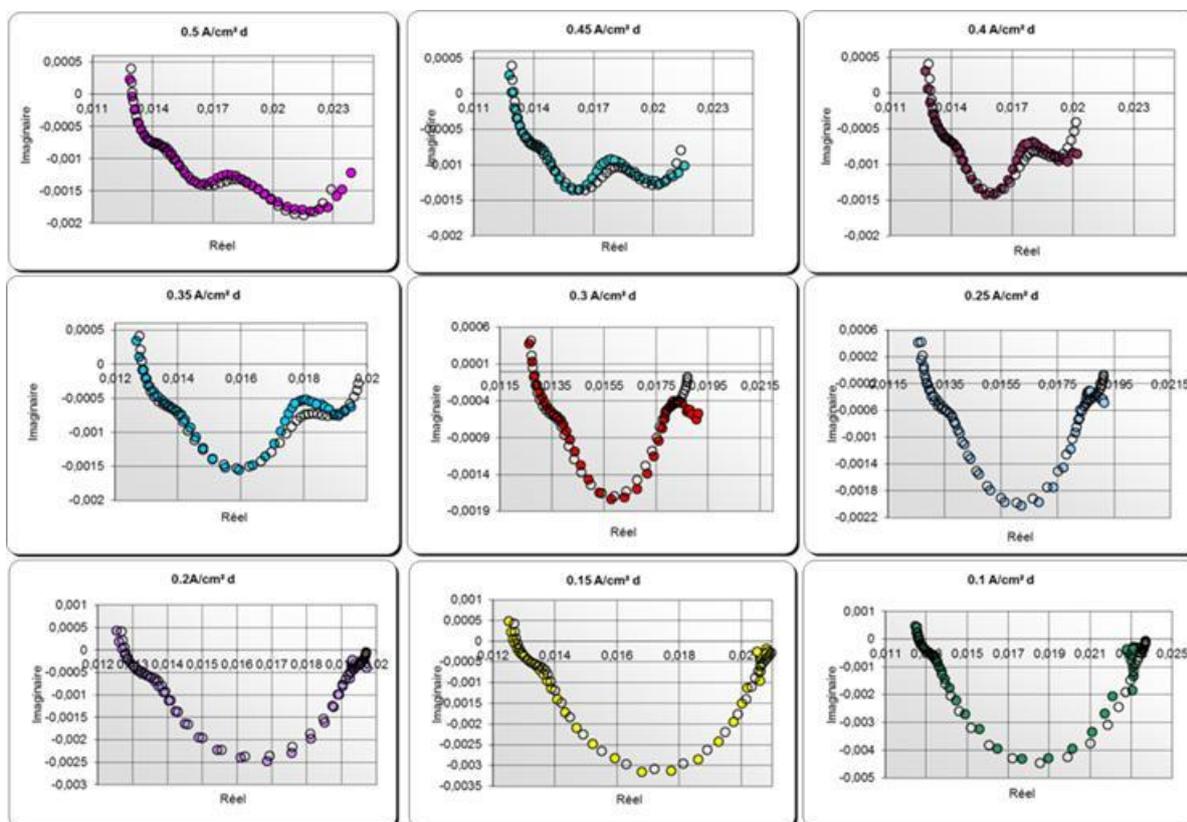


Figure B1-1 : Analyse multi spectres à 40°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,01240	0,01250	0,01250	0,01250	0,01250	0,01260	0,01270	0,01270	0,01270
Ilim H+ (A)	140,0	125,0	120,0	120,0	120,0	115,0	110,0	100,0	100,0
Ilim diff (A)	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0	110,0
Ilim diffle (A)	150,0	150,0	150,0	120,0	110,0	60,0	52,0	40,0	32,0

Tableau B1-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 40°C 5 barg

β	0,63
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	6,00E-09
β diffle	0,1
Chdiffle (F)	1000
pne_diffle	3,00E-01

Tableau B1-2 : Paramètres identifiés 40°C 5 barg

Le modèle proposé, comme attendu, donne de bons résultats. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

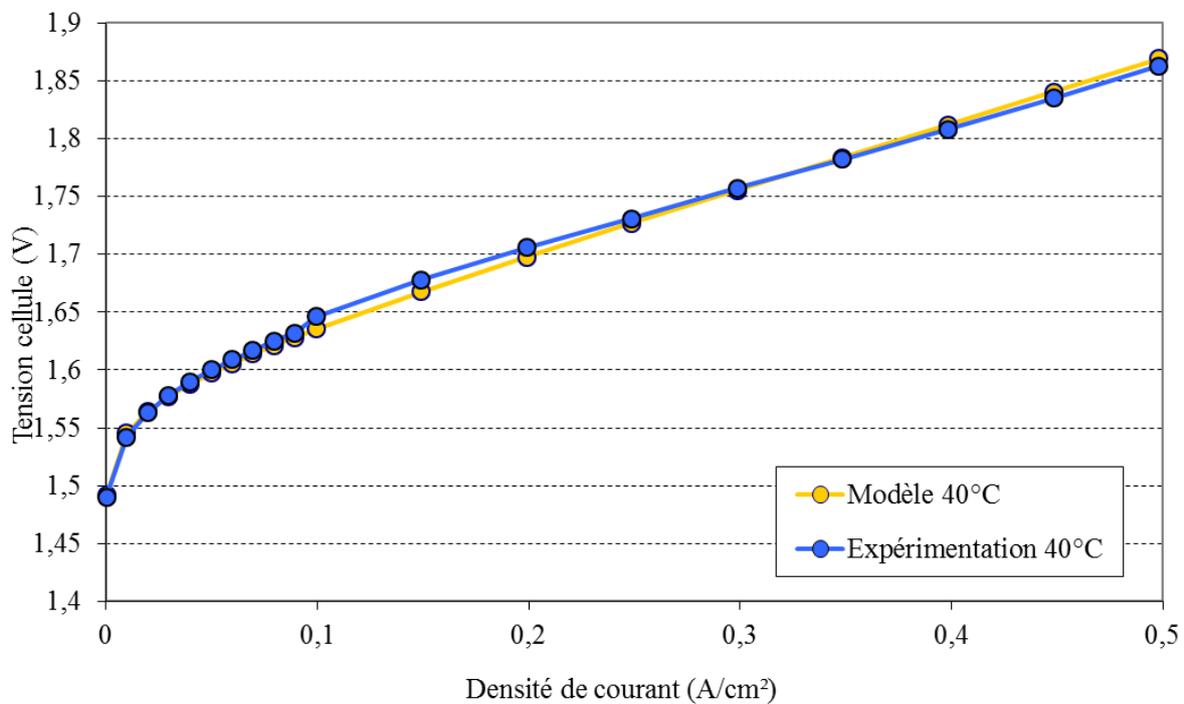


Figure B1-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multi spectres à 40°C et 5 barg

ANNEXE B

Cette méthode donne de très bon résultat et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multispectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** B1-3.

I_0 (A)	I_n (A)
5 E-7	0,02

Tableau B1-3 : Identification de I_0 et I_n à 40°C et 5 barg

B.2. Relevés à 50°C et 5 barg

Sur la Figure B2-1 est présentée l'analyse multi spectres pour la température de 50°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0.5 A/cm². Le Tableau B2-1 et le Tableau B2-2 donnent les paramètres identifiés.

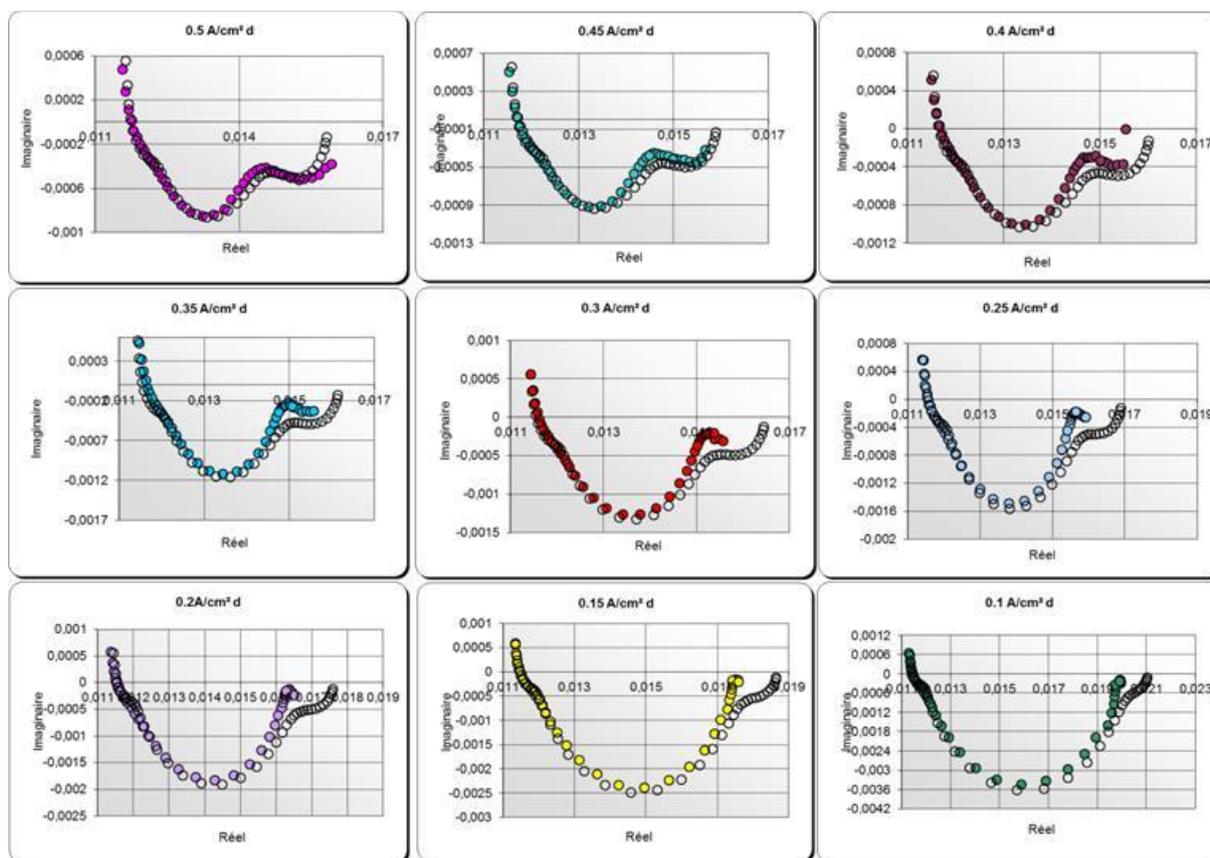


Figure B2-1 : Analyse multi spectres à 50°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,01120	0,01120	0,01130	0,01130	0,01130	0,01130	0,01140	0,01145	0,01150
Ilim H+ (A)	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Ilim diff (A)	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0
Ilim diffe (A)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0

Tableau B2-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 50°C 5 barg

β	0,78
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	7,00E-09
β diffl	0,1
Chdiffl (F)	1000
pne_diffl	3,00E-01

Tableau B2-2 : Paramètres identifiés 50°C 5 barg

Le modèle proposé donne de bons résultats. Seul le coefficient de transfert et les paramètres fonctions du courant ont été ajustés. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

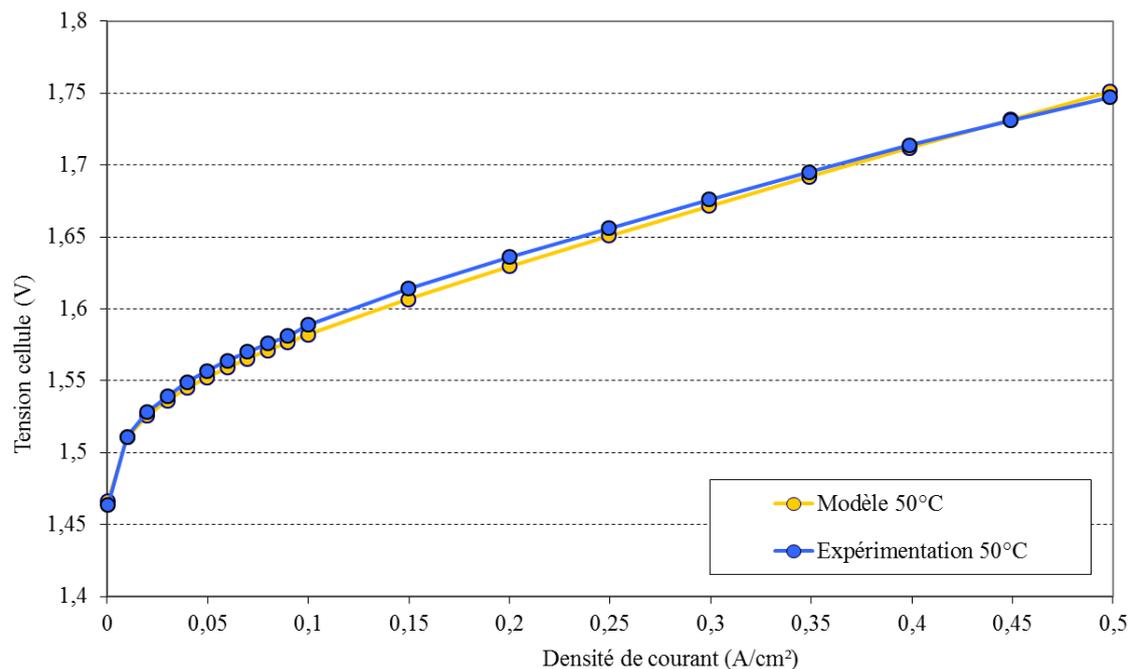


Figure B2-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multispectres à 50°C et 5 barg

Cette méthode donne de très bons résultats et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multi spectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le Tableau B2-3.

I_0 (A)	I_n (A)
1,5 E-7	0,02

Tableau B2-3 : Identification de I_0 et I_n à 50°C et 5 barg

B.3. Relevés à 60°C et 5 barg

Sur la Figure B3-1 est présentée l'analyse multi spectres pour la température de 60°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0.5 A/cm². Le Tableau B3-1 et le Tableau B3-2 donnent les paramètres identifiés.

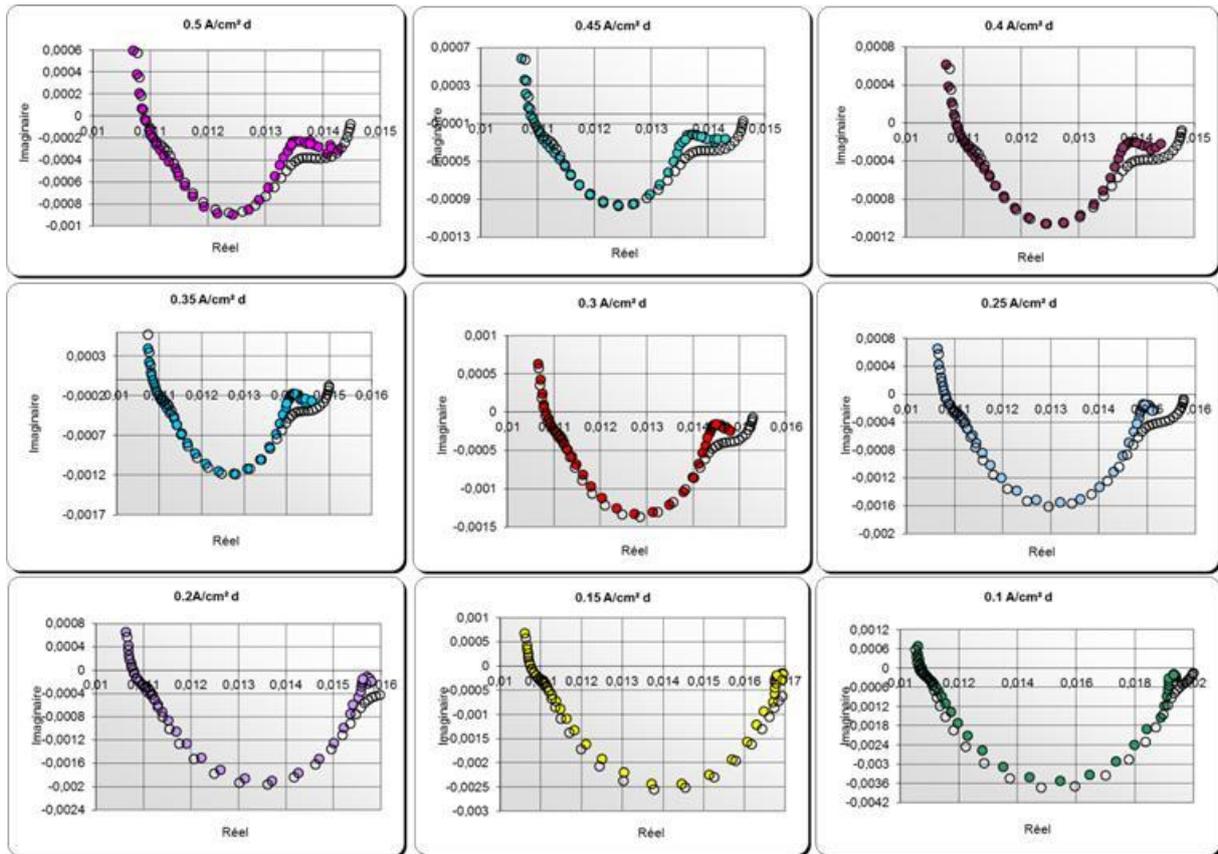


Figure B3-1 : Analyse multi spectres à 60°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,01040	0,01050	0,01052	0,01055	0,01055	0,01060	0,01063	0,01065	0,01065
Ilim H+ (A)	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0
Ilim diff (A)	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0	230,0
Ilim diffl (A)	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0

Tableau B3-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 60°C 5 barg

β	0,78
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	7,00E-09
β diffl	0,1
Chdiffl (F)	1000
pne_diffl	3,00E-01

Tableau B3-2 : Paramètres identifiés 60°C 5 barg

Le modèle proposé donne de bons résultats. Seuls les paramètres fonction du courant ont été ajustés. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

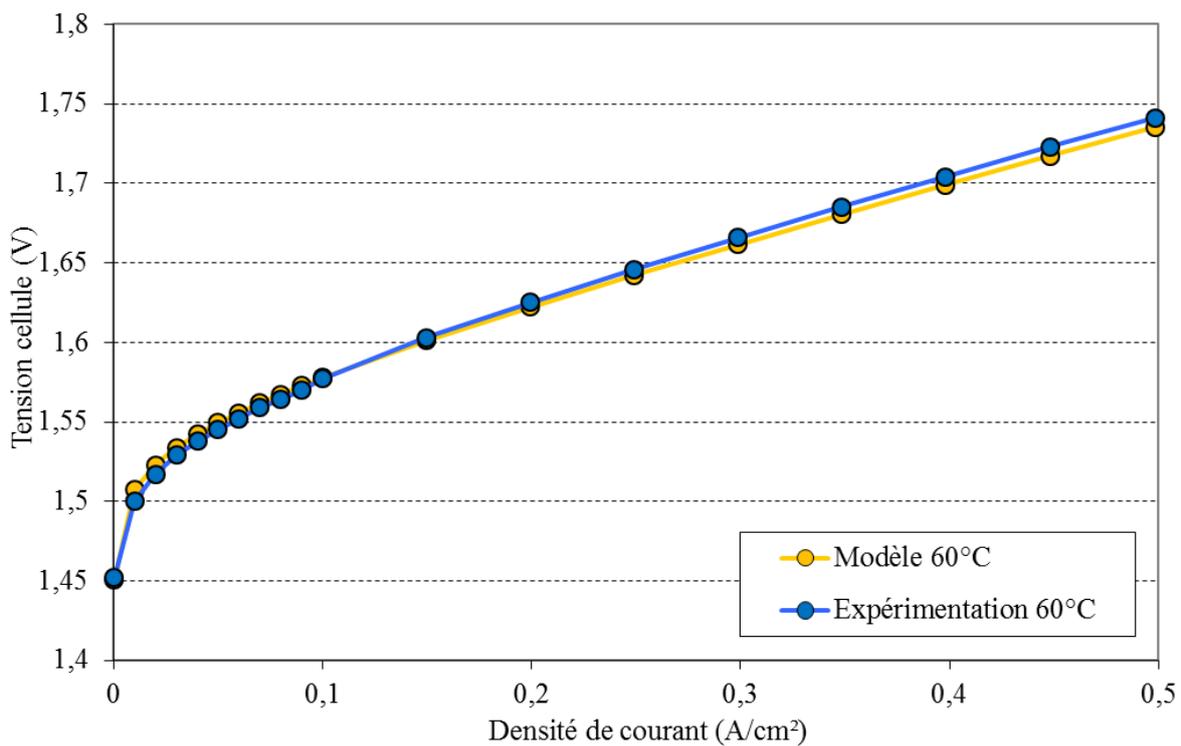


Figure B3-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multi spectres à 60°C et 5 barg

Cette méthode donne de très bon résultat et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multispectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le Tableau B3-3.

I_0 (A)	I_n (A)
1,7 E-7	0,01

Tableau B3-3 : Identification de I_0 et I_n à 60°C et 5 barg

B.4. Relevés à 70°C et 5 barg

Sur la Figure B4-1 est représentée l'analyse multi spectres pour la température de 60°C et 5 barg sur une plage de 0 à 0,5 A/cm². Le tableau B4-1 et le Tableau B4-2 donnent les paramètres identifiés.

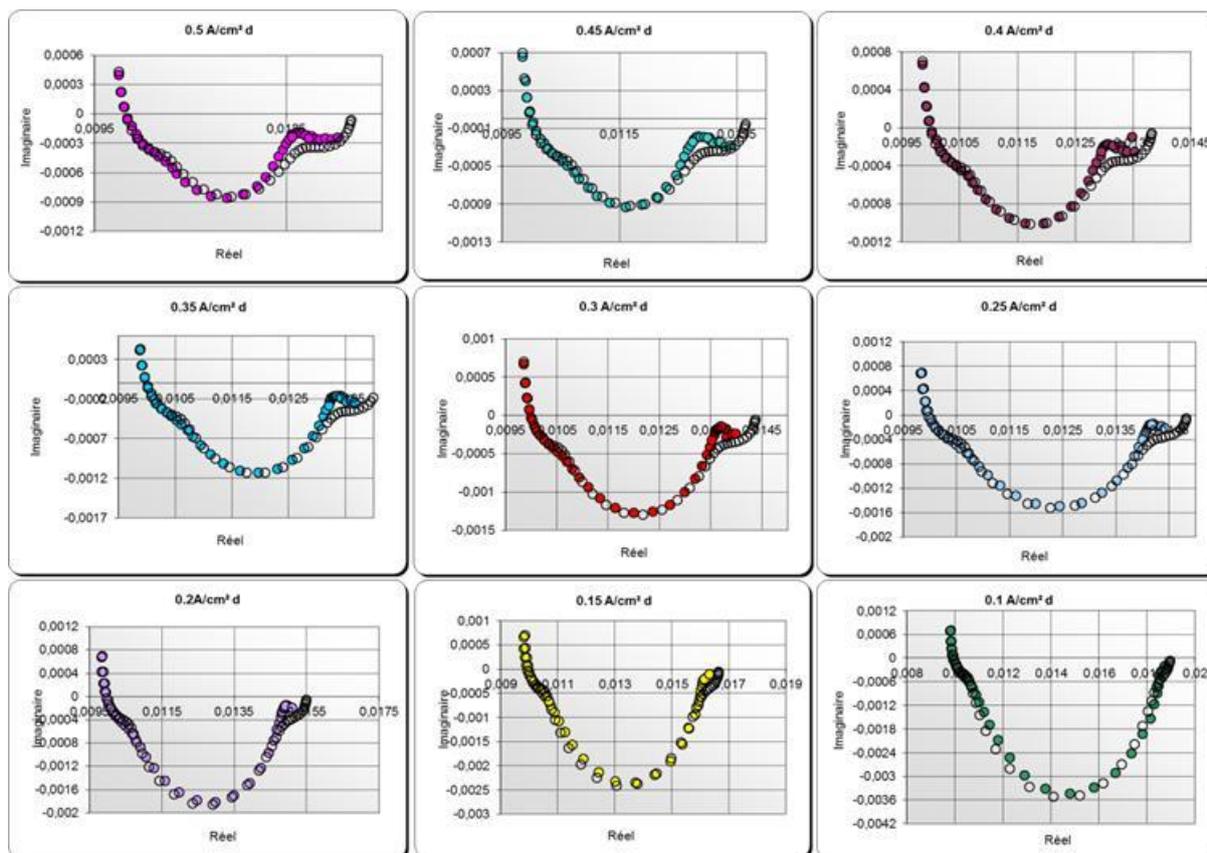


Figure B4-1 : Analyse multispectres à 70°C et 5 barg

J (A/cm ²)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Relec (Ω)	0,00968	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970	0,00970
Ilim H+ (A)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
Ilim diff (A)	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0	260,0
Ilim diffe (A)	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0

Tableau B4-1 : Paramètres fonction du courant identifiés 70°C 5 barg

β	0,85
Cdc (F)	1,50E+00
β diff	0,16
Cdiff (F)	5
β H+	0,1
CH+ (F)	0,2
pne_act	0,86
pne_diff	1
pne_H+	0,5
Lelec (H)	8,50E-09
β diffle	0,1
Chdiffle (F)	1000
pne_diffle	3,00E-01

Tableau B4-2 : Paramètres identifiés 70°C 5 barg

Le modèle proposé donne de bons résultats. Seuls le coefficient de transfert et les paramètres fonctions du courant ont été ajustés. Nous injectons les paramètres dans le modèle de la courbe de polarisation.

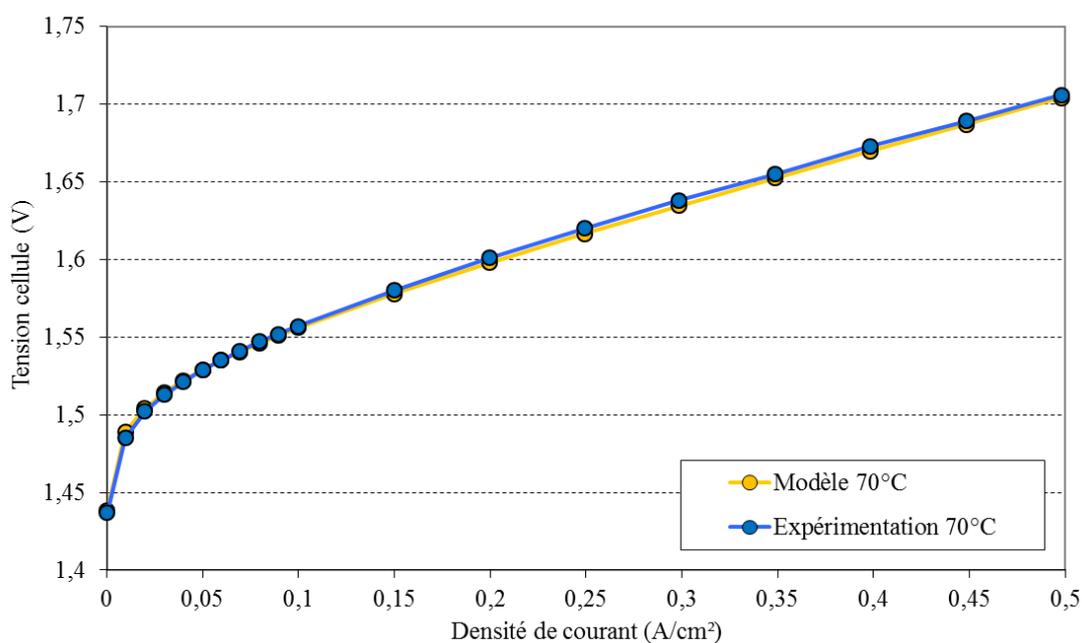


Figure B4-2 : Identification du modèle de polarisation avec les paramètres du multi spectres à 70°C et 5 barg

Cette méthode donne de très bons résultats et nous sommes capables de prévoir le comportement de la courbe de polarisation avec les paramètres identifiés par l'analyse multi spectres.

Les paramètres I_0 et I_n identifiés sont donnés dans le Tableau B4-3.

I_0 (A)	I_n (A)
1,3 E-7	0,015

Tableau B4-3 : Identification de I_0 et I_n à 70°C et 5 barg

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [AGB-2000] K. Agbossou, R. Chahine, J. Hamelin, F. Laurencelle, A. Anouar, J.-M. St Arnaud, T.K. Bose. Renewable energy system based on hydrogen for remote applications. *Journal of Power Sources* 96 (168-172). 2000.
- [AGB-2011] K.S. Agbli, M.C. Pera, D. Hissel, O. Rallières, C. Turpin, I. Doumbia. Multiphysics simulation of a PEM electrolyser : Energetic Macroscopic Representation approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (1382-1398). 2011.
- [ASS-2007] B. Asse. Etat de l'art des électrolyseurs d'eau. Probatoire CNAM. IPST. 2007.
- [ASS-2008] B. Asse. Contribution à la conception et à la mise en oeuvre d'installations couplant générateurs photovoltaïques, piles à combustible et électrolyseurs. Mémoire d'ingénieur CNAM. Décembre 2008.
- [ATL-2011] O. Atlam, M. Kolhe. Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser. *Energy Conversion and Management* 52 (2952-2957). 2011.
- [BAH-2006] V. Baheux. Programmation de la plateforme de contrôle d'un banc de piles à combustible. Mémoire d'ingénieur CESI de Toulouse. Mai 2006.
- [BAR 2004] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 141 (96-101). 2004.
- [BAR1-2005] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 141 (96-101). 2005.
- [BAR2-2005] F. Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* 78 (661-669). 2005.
- [BAU-2004] M. Bautista. Etude des piles à combustible PEM en fonctionnement. Thèse de l'INP Grenoble. 2004.
- [BEC-2009] S. Becker, V. Karri. Predictive models for PEM-electrolyzer performance using adaptive neuro-fuzzy inference systems. *International Journal of Hydrogen Energy*.(1-10). 2009.
- [BER-2005] E. Bernier, J. Hamelin, K. Agbossou, T.K. Bose. Electric round-trip efficiency of hydrogen and oxygen-based energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (105-111). 2005.
- [BET-2009] O. Bethoux, M. Hilairat, T. Azib (University of Paris - FRANCE) "A new on-line state-of-health monitoring technique dedicated to PEM fuel cell", *Industrial Electronics*, 2009. IECON '09. 35th Annual Conference of IEEE - Page(s): 2745 – 2750

Références Bibliographiques

- [BIL-2006] A. Bilodeau, K. Agbossou. Control analysis of renewable energy system with hydrogen storage for residential applications. *Journal of Power Sources* 162 (757-764). 2006.
- [BOI-2008] P. Boillat, D. Kramer, B.C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G.G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinohara. In situ observation of the water distribution across a PEMFC using high resolution neutron radiography. *Electrochemistry Communications* 10 (546-550). 2008.
- [BUA-2008] F. Buaud, D. Lelandais, B. Auvity. Evidence of a non-dimensional parameter controlling the flooding of PEMFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2765-2773). 2008.
- [BUS-2003] S. Busquet. Etude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : Réalisation d'un banc d'essai et modélisation. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris. 2003.
- [CHE-2008] D. Chen, W. Li, H. Peng. An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control. *Journal of Power Sources* 180 (461-467). 2008.
- [CHO-2010] J. Choi, H. Cha, B-M Han. A Three-Phase Interleaved DC-DC Converter With Active Clamp for Fuel Cells. *IEEE Transactions on Power Electronics*, VOL. 25, Issue 8. March 2010.
- [CLE-2006] S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, U. Beusher. A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation. *Journal of Power Sources* 158 (2006) 446-454.
- [CON-1999] B. E. Conway. *Electrochemical supercondensators - Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 4ème édition. 1999.
- [COS-2007] V. Costan. *Convertisseurs Parallèles Entrelacés : Etude des Pertes Fer dans les Transformateurs Inter-cellules*. Thèse de l'INP-Toulouse. 2007.
- [DAR-2010] C. Darras, C. Thibault, M. Muselli, P. Poggi, S. Melscoet, J.C. Hoguet, E. Pinton, F. Gailly, C. Turpin. Load and weather profile, and time simulation impacts for the pepitePV/H₂ project. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (10138-10147). 2010.
- [DIA-1996] J. P. Diard, B. L. Gorrec et C. Montella. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris, 1996.
- [FON-2004] G. Fontes, C. Turpin, R. Saisset, T. Meynard, S. Astier. Interactions between fuel cells and power converters influence of current harmonics on a fuel cell stack. *IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference PESC 04*. Volume: 6 - Page(s): 4729 – 4735. 2004.

Références Bibliographiques

- [FON-2005] G. Fontès. Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques. Thèse de l'INP-Toulouse. 2005.
- [FON-2007] G. Fontes, C. Turpin, S. Astier, T. Meynard "Interactions between Fuel Cells and power Converters : Influence of Current Harmonics on a Fuel cell Stack", Power Electronics, IEEE Transactions on – Volume: 22 , Issue: 2-2007 , Page(s): 670-678
- [FON-2010] G. Fontès, C. Turpin, S. Astier. A Large-Signal and Dynamic Circuit Model of a H₂/O₂PEM Fuel Cell: Description, Parameter Identification, and Exploitation. IEEE Transactions on Industrial Electronics, VOL. 57,NO.6. June 2010.
- [FOU1-2006] N. Fouquet. Caractérisation de l'état de fonctionnement d'une pile PEM par spectroscopie d'impédance électrochimique. Application à la surveillance en temps réel du contenu en eau de l'assemblage membrane électrode. Thèse de l'école centrale de Lille et l'université des sciences et Technologie de Lille. 2006.
- [FOU2-2006] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama. Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. Journal of Power Sources 159 (905-913). 2006.
- [GEN-2011] T. Génévé. Diagnostic des piles à combustible PEMFC. Stage de fin d'études d'ingénieur de l'INP-Toulouse. 2011.
- [GER-2010] M. Gérard. "Etude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible : interactions cœur de pile/ compresseur - interactions cœur de pile/convertisseur. Thèse de l'Université de Franche Comté. 2010.
- [GRI-2005] S.A. Grigoriev, V.I. Poremsky, V.N. Fateev. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. International Journal of Hydrogen Energy 31 (171-175). 2006.
- [GRI-2011] S.A. Grigoriev, V.I. Poremskiy, S.V. Korobtsev, V.N. Fateev, F. Auprêtre, P. Millet. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2721-2728). 2011.
- [HIN1-2009] M. Hinaje, D. Nguyen, S. Raël, B. Davat, C. Bonnet, F. Lapique. Impact of defective single cell on the operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stack. International Journal of Hydrogen Energy 34 (6364-6370). 2009.
- [HIN2-2009] M. Hinaje, I. Sadli, J.P. Martin, P. Thounthong, S. Rael, B. Davat (University of Nancy – FRANCE) "Online humidification diagnosis of a PEMFC using a static DC-DC converter", International Journal of Hydrogen Energy, 34 (6), p.2718-2723, March 2009

Références Bibliographiques

- [HIN-2011] M. Hinaje, D.A. Nguyen, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Raël, B. Davat. 2D modeling of a defective PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (10884-10890). 2011.
- [HOL-2009] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139 (244-260). 2009.
- [IFT-2006] M. Usman Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel, N. Retière. Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives. *J. Power Sources* 160 (2006) 1170–1182.
- [INA-2006] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umabayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5746–5753.
- [ITO-2008] K. Ito, K. Ashikaga, H. Masuda, T. Oshima, Y. Kakimoto, K. Sasaki. Estimation of flooding in PEMFC gas diffusion layer by differential pressure measurement. *Journal of Power Sources* 175 (732-738). 2008.
- [JEM-2004] S. Jemei. Modélisation d'une pile à combustible de type PEM par réseaux de neurones. Thèse de doctorat de l'université de Franche Comté. 2004.
- [KAR-2009] N. Karst. Gestion de l'eau dans les micropiles à combustible. Thèse de doctorat INP Grenoble. 2009.
- [KEN-2006] Y. Kenarangui, S. Wang, B. Fahimi (University of Texas – USA) "On the impact of fuel cell system response on power electronic converter design", *Vehicule Power and Propulsion Conference, 2006. VPPC '06. IEEE* : Page(s): 1-6
- [KIM-2008] T.J. Kim, C.M. Sim, M.H. Kim. Research on water discharge characteristic of PEM fuel cells by using neutron imaging technology at the NRF, HANARO. *Applied Radiation and Isotopes* 66 (593-605). 2008.
- [KIM-2009] T. Kim, J. Kim, C.M. Sim, S.W. Lee, M. Kaviany, S.Y. Son, M.H. Kim. Experimental approaches for distribution and behavior of water in PEMFC under flow direction and differential pressure using neutron imaging technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 600 (325-327). 2009.
- [KNI-2004] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources* 127 (127-134). 2004.
- [KUN-2008] S. Kundu, M. Fowler, L.C. Simon, R. Abouatallah. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing. *Journal of Power Sources* 182 (2008) 254-258.
- [LAB-2006] J. Labbé. L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris. 2006.

Références Bibliographiques

- [LAR-2003] J. Larminie, A. Dicks. Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition. Edition Wiley. ISBN: 978-0-470-84857-9. 428 pages. April 2003.
- [LEB-2009] M.E. Lebbal, S.Lecœuche. Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling. International Journal of Hydrogen Energy, Vol 34, N°14, pp. 5992-5999, July 2009.
- [LEE1-2009] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim. An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode. International Journal of Hydrogen Energy 34 (7768-7779). 2009.
- [LEE2-2009] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim. Effects of self-humidification on the dynamic behavior of polymer electrolyte fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 34 (1999-2007). 2009.
- [LEF-2009] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Electrochimie: approche des fondamentaux. ISBN 9782759804252. Collection Grenoble Sciences. Editeur Broché - Edp Sciences. Septembre 2009.
- [LEG-2008] B. Legros, P.-X. Thivel, R. Noguiera, F. Druart, J. Deseure, Y. Bultel. Diagnostic des PEMFC. Journées thématiques SFT-CEA, 2-3 avril 2008, Grenoble.
- [LEV-1999] R. de Levie. The electrolysis of water. Journal of Electroanalytical Chemistry 476 (92-93). 1999.
- [LIU-2006] X. Liu, H. Guo, C.F. Ma. Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 156 (267-280). 2006.
- [LOP-2009] F. da Costa Lopes, E.H. Watanabe. Expérimental and theoretical development of a PEM electrolyzer model applied to energy storage systems. IEEE. 2009.
- [LUD-2006] D.J. Ludlow, C.M. Calebrese, S.H. Yu, C.S. Dannehy, D.L. Jacobson, D.S. Hussey, M. Arif, M.K. Jensen, G.A. Eisman. PEM fuel cell membrane hydration measurement by neutron imaging. Journal of Power Sources 162 (271-278). 2006.
- [MA-2006] H.P. Ma, H.M. Zhang, J. Hu, Y.H. Cai, B.L. Yi. Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 162 (469-473). 2006.
- [MAR-2007] Marquezini Diego Dias, Machado Ricardo Quadros, Farret Felix Alberto "Interaction between PEM Fuel Cells and Converters for AC Integration", Power Engineering and Electrical Drives, 2007.POWERENG 2007. International Conference on – Page(s): 359-21

Références Bibliographiques

- [MER-2002] J. van de Merwe. Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell : Installation, Testing and Modelling. Mémoire de Diplôme de Recherche Universitaire (DRU)(mini-thèse de 18 mois) de l'INP-Toulouse. Juin 2002.
- [MIL-2007] P. Millet. Electrolyseurs de l'eau à membrane acide. Technique de l'ingénieur J4810. 2007.
- [MIN-2006] Kevin R. Minard, Vilatanur V. Viswanathan, Paul D. Majors, Li-Qiong Wang, Peter C. Rieke. Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation. Journal of Power Sources 161 (856-863). 2006.
- [NAR-2008] A. Narjiss, D. Depernet, D. Candusso, F. Gustin, D. Hissel (University of Belfort – FRANCE) “Online diagnosis of PEM Fuel Cell”, Power Electronics and Motion Control Conference, 2008. EPE-PEMC 2008 - Page(s): 734 – 739
- [NEW-2008] M. Newborough. Electrolyser Technologies and Trends. H₂Net Meeting at Heriot – Watt university. Edinburgh. 2008.
- [OUS] A. Oustaloup, X. Moreau et B. Mathieu. Commande CRONE : Principe et exemple d'applications. Techniques de l'ingénieur.
- [PAL-2006] L. Palma, M. Harfman-Todorovic, P. Enjetti, Sewan Choi “Analysis of DC-DC Converter Stability in Fuel Cell Powered Portable Electronic Systems”, Power Electronics Specialists Conference, 2006. PESC'06. 37th IEEE – Page(s):1-6.
- [PAR-2008] J. Park, X. Li, D. Tran, T. Abdel-Baset, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif. Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 33 (3373-3384). 2008.
- [PET-2011] F. Petipas, A. Brisse, C. Bouallou. Development of a high temperature electrolyser model for system integration purposes. Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference. Grenoble. 2011.
- [PHL-2009] V. Phlippoteau. Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible. Thèse de l'INP-Toulouse. Juillet 2009.
- [PUR-2009] A. Purvins, O. Krievs, I. Steiks, L. Ribickis. Influence of the current ripple on the hydrogen fuel cell powered inverter system efficiency. 13th European Conference on Power Electronics and Applications EPE '09. Page(s): 1 – 7. 2009.
- [RAB-2008] S. Rabih. Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de type électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques. Thèse de l'INP-Toulouse. 2008.

Références Bibliographiques

- [RAL-2011] O. Rallières, C. Turpin, Y. Hammadi, V. Phlippoteau, C. Bidault, S. Astier. Impedance modeling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer by an original multispectral analysis to understand the quasi steady state behavior. Conférence Fundamentals and Developments of Fuel Cells FDFC 2011. Grenoble, France. Janvier 2011.
- [RAM-2010] C.A. Ramos-Paja, R. Giral, L. Martinez-Salamero, J. Romano, A. Romero, G. Spagnuolo. A PEM Fuel-Cell Model Featuring Oxygen-Excess-Ratio Estimation and Power-Electronics Interaction. IEEE Transactions on Industrial Electronics, Volume: 57, Issue: 6 - Page(s): 1914 – 1924. 2010.
- [RAM-2011] C.A. Ramos-Paja, E. Arango, R. Giral, A.J. Saavedra-Montes, C. Carrejo. DC/DC pre-regulator for input current ripple reduction and efficiency improvement. Electric Power System Research 81, 2048-2055. 2011.
- [RAPCNRS-2009] D. Hissel, C. Turpin. Influence des harmoniques de courant générés par le CONvertisseur statique de sortie de Pile A Combustible PEM sur sa durée de vie. Rapport final du projet exploratoire CNRS CONPAC. 2009.
- [RAPCNRS-2011] J. Mulot, O. Rallières, D. Hissel, C. Turpin. CO-CONception d'un cœur de Pile A Combustible PEM associé à son convertisseur statique. Rapport final du projet exploratoire CNRS CO-CONPAC. 2011.
- [RAS-2001] E. Rasten. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. PhD Norwegian. 2001.
- [ROU-2009] J. O'Rourke, M. Ramani, M. Arcak. In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 34 (6765-6770). 2009.
- [RUB-2009] M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells. International journal of Hydrogen Energy 35 (2586-2590). 2010.
- [SAI-2004] R. Saïssset. Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire. Thèse de l'INP-Toulouse. Mai 2004.
- [SAI-2007] S. Sailler, M. U. Iftikhar, F. Druart, D. Riu, Y. Bultel, N. Retière. Modélisation fractionnaire des piles à combustible de type PEMFC. Article de conférence, 18ème congrès Français de Mécanique, 2007.
- [SAN-2006] M.G. Santarelli, M.F. Torchio and P. Cochis. Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behaviour with temperature. J. Power Sources 159 (2006), p. 824.
- [SAT-2003] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. Journal of Power Sources 129 (238-245). 2004.

Références Bibliographiques

- [SCH1-2005] L. Schindele, M. Braun, H. Spath “The influence of Power Electronic Dynamics on PEM Fuel Cell-System”, Power Electronics and Applications, 2005 European Conference
- [SCH2-2005] L. Schindele, H. Spath, J. Scholta (University of Karlsruhe – GERMANY) “PEM-FC control using power-electronic quantities”, Twenty-first worldwide international battery, hybrid and fuel cell electric vehicle symposium and exhibition EVS’05. Monaco; April 2005
- [SHE-2011] M. Shen, N. Bennett, Y. Ding, K. Scott. A concise model for evaluating water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 36 (14335-14341). 2011.
- [SIE-2010] N.S. Siefert, S. Litster. Voltage loss and fluctuation in proton exchange membrane fuel cells: The role of cathode channel plurality and air stoichiometric ratio. Journal of Power Sources 196 (1948-1954). 2011.
- [SMO-2010] T. Smolinka, S. Rau, C; Hebling. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Water Electrolysis. Hydrogen and Fuel cells: Fundamentals, Technologies and applications. Page 273. 2010.
- [SOL-2009] B. Soldi, I. Gökalp, A. Zeroual, A. Aymard. Modélisation d’une électrolyse d’eau à membrane polymère pour la production d’hydrogène. Revue des énergies renouvelables Vol 12 N°2 (201-214). 2009.
- [SU-2006] A. SU, F.B. Weng, C.Y. Hsu, Y.M. Chen. Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels. International Journal of Hydrogen Energy 31 (1031-1039). 2006.
- [THA-2000] T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang, R. Datta. Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells. J. Electrochem. Soc., 147 (9) 3242-3250 (2000).
- [THO-2008] P. Thounthong, P. Sethakul, S. Rael, B. Davat. Modeling and control of a fuel cell current control loop of a 4-phase interleaved step-up converter for DC distributed system. 39th Annual Conference of IEEE PESC 08, Island of Rhodes (Grèce).
- [TRA- 1999] S. Trasatti. Water electrolysis : who first ?. Journal of Electroanalytical Chemistry 476 (90-91). 1999.
- [TSU-2005] S. Tsushima, K. Teranishi, K. Nishida, S. Hirai. Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply. Magnetic Resonance Imaging 23 (255-258). 2005.
- [TSU-2011] S. Tsushima, S. Hirai. In situ diagnostics for water transport in proton exchange membrane fuel cells. Progress in Energy and Combustion Science 37 (204-220). 2011.

Références Bibliographiques

- [TUB-2003] K. Tüber, D. Pócza, C. Hebling. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 124 (403-414). 2003.
- [TUR-2008] C. Turpin. Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation et mise en œuvre dans des systèmes énergétiques. HDR INP-Toulouse. Janvier 2008.
- [WAH-2008] B. Wahdame, L. Girardot, D. Hissel, F. Harel, X. Francois, D. Candusso, M.C. Pera, L. Dumercy "Impact of power converter current ripple on the durability of a fuel cell stack", *Industrial Electronics*, 2008. ISIE 2008. IEEE International symposium on – Page(s): 1495-1500
- [WAN-2006] S. Wang, Y. Kenarangui, B. Fahimi. Impact of Boost Converter Switching Frequency on Optimal Operation of Fuel Cell Systems. IEEE 2006.
- [WAN-2007] Q. Wang, M. Eikerling, D. Song, Z.-S. Liu. Modeling of Ultrathin Two-Phase Catalyst Layers in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (6) F95-F101 (2007).
- [WAS-2010] S. Wasterlain. Approche expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de pile à combustible de type PEM. Thèse de l'université de Franche-Comté. 2010.
- [WEBBRO] <http://www.bronkhorst.fr>
- [WEBGORE] http://www.gore.com/en_xx/products/electronic/fuelcells/primea_57_mea_datasheet.html
- [WEBHAL] <http://www.althytude.info/>
- [WEBHEL] <http://www.helion-hydrogen.com/>
- [WEBHYD] <http://www.hydrogen.energy.gov/>
- [WEBPRA] <http://www.pragma-industries.com>
- [WEBWIK] http://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_electrolyser_cell
- [WEN-2006] F.B. Weng, A. Su, C.Y. Hsu, C.Y. Lee. Study of water-flooding behaviour in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 157 (674-680). 2006.
- [WU-2008] J. Wu, X. Zi Yuan, H. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II Physical/chemical methods.
- [YOU-2008] N. Yousfi-Steiner, P. Moçoteguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources* 183 (2008) 260-274.

Références Bibliographiques

- [YOU-2011] N. Yousfi Steiner, D. Hissel, Ph. Moçotéguy, D. Candusso. Diagnosis of polymer electrolyte fuel cells failure modes (flooding& drying out) by neural networks modeling. *International Journal of HydrogenEnergy* 36 (3067-3075). 2011.
- [ZEI-2011] M. Zeidan. Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration. Thèse de doctorat INP Toulouse. Janvier 2011.
- [ZEL-2010] A. Zeller, O. Rallières, J.Régner, C.Turpin. Diagnosis of a hydrogen/air fuel cell by a statistical model-based method. *IEEE VPPC 2010 Vehicle Power and Propulsion Conference*. September 1-3, 2010 — Lille, France. 2010.
- [ZHA-2006] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoï, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara and G. Scherer. In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging, Part B. Material variations. *Electrochim.Acta* 51 (2715-2727). 2006.

