

"Je pense qu'un jour, l'hydrogène et l'oxygène seront les sources inépuisables fournissant chaleur et lumière"

Jules Verne, *L'île mystérieuse*, 1874.

Remerciements

Une thèse est pour moi, en plus d'une aventure scientifique, une aventure humaine faite d'échanges, de rencontres, d'écoute et bien sûr d'apprentissage. Par ces quelques lignes, je souhaite témoigner ma reconnaissance à toutes ces personnes qui durant ces trois dernières années ont participé de près ou de loin à ces travaux. Merci à vous.

À mes juges

Je tiens à remercier M. Daniel Hissel de m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury. Je remercie également mes deux rapporteurs M. Yann Bultel et tout particulièrement M. Christophe Turpin pour ses nombreuses corrections. Vos rapports, d'une grande qualité, ont contribué à améliorer la qualité de mes travaux. Je souhaite également remercier M. Olivier Lottin et Mme Nadia Yousfi-Steiner d'avoir examiné mes travaux. Vos commentaires pertinents lors de la soutenance ont été vivement appréciés. Enfin, je remercie M. Moser d'avoir apporté un point de vue industriel à ces travaux.

À mes professeurs

Si ces trois années de thèse ont été si agréables à vivre c'est bien évidemment grâce à une équipe encadrante de choc ! Merci à toi Bruno pour tous ces moments (pauses clopes comprises) scientifiques ou non. Travailler avec toi a vraiment été un réel plaisir au quotidien. Un grand merci également à l'équipe Nazairienne, Didier et Jean-Christophe, pour vos éminents conseils en élec'. Même s'il n'est pas toujours facile de sortir de la ville pour aller jusqu'à St Nazaire, j'ai vraiment pu apprécier tous les bons moments passés ensemble. Enfin, merci à toi Mohamed d'avoir accepté de diriger cette thèse, et pour tous les conseils avisés que tu as su me transmettre.

À mes collègues

Je souhaite tout d'abord remercier Cathy, directrice du LTN, de m'avoir accueilli pendant ces trois années au sein du LTN ainsi que pour sa bonne humeur lors de toutes nos discussions. Un grand merci aux filles du service administratif, Brigitte et Christine, et informatique, Nathalie, pour leur aide et leur patience leur de la gestion de mission parfois compliquées... Merci évidemment à tout le service technique, Nico, Christophe, Gwen, Jérôme et Julien pour votre aide. J'ai vraiment apprécié tous ces moments à bricoler à droite à gauche en votre compagnie. Merci à tous mes collègues chercheurs du LTN, notamment Christophe, pour toutes ces discussions enrichissantes. Bien évidemment, je ne peux oublier tous mes camarades de thèse pour tous les bons moments et les nombreuses SE passées ensemble. Une pensée particulière pour Max, compagnon pendant 3 ans, pour tous ces moments non scientifiques, au bureau ou ailleurs. Je passe voir l'hypogée bientôt, ne t'inquiète pas. Merci Denis pour cette bonne collocation de bureau et ces trois années en ta compagnie. Vive la carambole ! Je souhaite également bon vent à la nouvelle génération, Simon (super râleur), Maël (à prononcer avec une grosse voix), Fabien (l'asymptoteur), Gaëlle (et ses piles à un seul canal sans production de courant), Benjamin (le plus sérieux d'entre

nous) et Baptiste Pointpignon. N'oubliez pas d'entretenir le cahier des SE (mais je ne doute pas que ça sera facile...). D'une manière générale, merci à tous les membres du LTN d'avoir contribué à cette bonne ambiance quotidienne.

Je n'oublie pas mes collègues Nazairiens de l'IREENA, merci à vous Guillaume, Nicolas et Salvy pour vos conseils, les bonnes discussions à la cafet' et pour avoir toujours su répondre à mes nombreuses questions (même basiques) concernant le génie élec'. Enfin, merci à toi Christine pour ton aide et ton suivi administratif lors de tous mes déplacements.

À mes proches

Merci à mes parents, Brigitte et Gilles et à mes sœurs Aurélie et Marion de m'avoir toujours soutenu dans mes choix au cours de ces longues années d'études. Même si j'étais moins présent ces derniers temps, je ne vous oublie pas. Merci à vous d'avoir fait le déplacement jusqu'à Nantes pour ma soutenance.

À mes potes

Je n'oublie évidemment pas les potes, parce que on s'est quand même bien marré pendant ces trois ans, et finalement vous vous êtes plutôt bien habitués à toutes ces minutes scientifiques !! Merci bien sûr à l'équipe poitevine Doc, Jams et Fanny (sans oublier les conjoints(es) Afou, Agathe et Med) pour ces bons weekends de détente/bringues à Poit Poit et ailleurs. Merci à vous, Véro, Laura et Antoine pour toutes ces bouffes/bars/soirées sur Nantes. Merci à tous d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance !

À Flo

Ta présence, ton soutien et ta patience au quotidien ont largement contribué à ma réussite. Pour avoir su être là dans les mauvais, mais surtout dans les bons moments, pour avoir su regarder patiemment ces innombrables courbes Matlab®, pour m'avoir écouté parler de piles à combustible depuis plus de trois ans, merci.

C'est avec toute ma reconnaissance, Flo, que je te dédie ces travaux.

Table des matières

Remerciements	v
Nomenclature	xi
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Les piles à combustible : fonctionnement et méthodes de diagnostic	5
1 Fonctionnement des piles à combustible type PEM	6
1.1 Les principales technologies de piles à combustible	6
1.2 Les piles à combustible type PEM	7
1.2.1 De la mono-cellule...	7
1.2.2 ... à l'assemblage en stack	11
2 L'eau : la clé du succès	13
2.1 Fiabilité et durée de vie des PEMFC	14
2.2 Mécanismes de dégradations mettant en cause une mauvaise gestion de l'eau	15
2.2.1 L'eau dans le cœur de pile	15
2.2.2 Dégradations spécifiques au stack	17
2.3 Vers une gestion de l'eau optimisée	18
3 Le diagnostic pour les PEMFC : état de l'art	19
3.1 Méthodes expérimentales	20
3.1.1 Techniques d'imagerie	20
3.1.2 Mesure des pertes de charge	21
3.1.3 Cartographie des densités de courant	21
3.1.4 Mesure de l'impédance des PàC	24
3.1.5 Conclusion sur les méthodes de diagnostic	25
3.2 Modélisations dédiées à l'analyse des mesures par E.I.S.	26
3.2.1 Approche circuit électrique équivalent	26
3.2.2 Approche basée sur les modèles physiques	27
3.3 Synthèse	29
4 Placement de la thèse et objectifs	30
Chapitre 2 : Modélisations multiphysiques du comportement fréquentiel des PEMFC	33
1 Généralités et définitions	34
1.1 Physique des piles à combustible à membrane échangeuse de protons	34
1.1.1 Phénomènes électrochimiques	34
1.1.2 Transport de charges	38
1.1.3 Transport d'espèces	40
1.2 Caractéristique courant/tension : la courbe de polarisation	42
1.3 Signature fréquentielle : impédance d'une PàC	44
2 Modélisation basée sur les circuits électriques équivalents	45
2.1 Circuit électrique équivalent : le modèle de Randles	45

2.2	Impédance de Warburg : définition	46
2.3	Validation expérimentale	47
2.4	Limitations des modèles électriques	49
3	Modélisation multiphysique d.c. et a.c. : résolution bidimensionnelle par éléments finis	52
3.1	Présentation générale	52
3.1.1	Géométrie	52
3.1.2	Hypothèses	53
3.2	Modèle	53
3.2.1	Description générale	53
3.2.2	Résolution et validation	55
3.2.3	Résultats	58
3.3	Études de sensibilité	60
3.3.1	Cartographie des sensibilités	61
3.3.2	Détection de dégradations	62
3.4	Conclusions	63
4	Modélisation multiphysique : résolution pseudo 2D	64
4.1	Cahier des charges	64
4.2	Description du modèle	65
4.2.1	Équations générales	65
4.2.2	Méthode de résolution	70
4.3	Résultats et validations	70
4.3.1	Validation avec une solution analytique	70
4.3.2	Convergence en maillage	71
4.3.3	Résultats	72
4.4	Conclusions sur la modélisation pseudo 2D	75
5	Conclusions sur les modèles	75
Chapitre 3 : Validation du modèle pseudo 2D et développement d'un outil de diagnostic par E.I.S.		77
1	Dispositif expérimental	78
1.1	Description générale du banc MEDISIS	78
1.2	Contrôle des conditions opératoires	80
1.2.1	La stœchiométrie	80
1.2.2	L'humidité relative	81
1.2.3	Pression et température des gaz	82
1.2.4	Régulation en température du stack	82
1.3	Instrumentation du stack et de ses cellules	83
1.3.1	Mesures de tension	83
1.3.2	Mesures d'impédance	84
1.3.3	Cartographie des températures	84
1.3.4	Mesures de la pression différentielle entrée/sortie à la cathode	85
1.3.5	Conclusion	88
2	Qualification expérimentale du stack et des cellules MES SA	88
2.1	Mesures des performances du stack par le banc MEDISIS	88

2.1.1	Protocole expérimental de caractérisation des stacks	88
2.1.2	Courbes de polarisation du stack	91
2.1.3	Résultats des mesures d'impédances	92
2.2	Détermination de la géométrie des cellules	94
2.2.1	Mesures des paramètres géométriques des canaux	94
2.2.2	Détermination de la géométrie équivalente.	95
3	Mise en place d'une procédure d'identification des paramètres du modèle pseudo 2D	96
3.1	Algorithmes d'optimisation	96
3.1.1	Particle Swarm Optimization (PSO)	97
3.1.2	Méthode du Simplex	98
3.1.3	Critères d'optimisation	98
3.2	Choix des paramètres en fonction du point de fonctionnement	99
3.2.1	Optimisation multispectre	99
3.2.2	Études de sensibilité	101
3.2.3	Critères de sélection des paramètres du modèle en vue d'une optimisation monospectre	102
4	Validation du modèle pseudo 2D sur plusieurs points de fonctionnement	103
4.1	Résultats d'optimisation monospectre	103
4.2	Paramètres identifiés	105
5	Conclusion	106

Chapitre 4 : Caractérisation des performances d'un stack sous différentes conditions opératoires

		107
1	Caractérisation des performances du stack et de ses cellules	108
1.1	Identification des paramètres des seize cellules	108
1.1.1	Valeurs des paramètres identifiés	108
1.1.2	Fréquences caractéristiques	111
1.2	Méthodologie de calcul des pertes de potentiel	112
1.2.1	Transport de charge dans la membrane	113
1.2.2	Transport de charges et d'espèces dans l'électrode	113
1.2.3	Irréversibilités électrochimiques et transport d'espèces dans la GDL et le canal	114
1.3	Histogrammes des pertes de potentiel par cellule	115
1.4	Utilisation du modèle pseudo 2D pour la caractérisation des performances et le diagnostic de dégradations des cellules	118
2	Caractérisation de l'impact de l'eau sur les performances du stack	118
2.1	Mesures de la tension et de l'impédance du stack sous différentes humidités rela- tives de l'air	119
2.1.1	Courbes de polarisation à différentes hygrométries d'air	119
2.1.2	Spectres d'impédance à différentes hygrométries d'air	120
2.2	Évolution des performances en fonction de l'humidité relative de l'air	121
2.2.1	Tensions de cellule moyennes	121
2.2.2	Analyses des performances par le modèle pseudo 2D	122
2.3	Effet d'hystérésis montée/descente de la courbe de polarisation	124

2.4	Conclusions	126
3	Mise en place d'une procédure de détection d'un engorgement en eau des canaux	127
3.1	Réponse du stack à un changement de stœchiométrie	128
3.1.1	Description du protocole de mesure	128
3.1.2	Résultats expérimentaux	129
3.2	Caractérisation des performances du stack lors de la mesure m_0	130
3.2.1	Résultats d'optimisation	130
3.2.2	Effet de la stœchiométrie sur la répartition des densités de courant	131
3.2.3	Analyses des oscillations de concentrations dans le canal	133
3.2.4	Analyses des performances	135
3.3	Estimation de la stœchiométrie en air cellule par cellule	136
3.3.1	Analyse des dégradations des performances	136
3.3.2	Caractérisation des hétérogénéités de performances des cellules au sein du stack	137
3.4	Conclusions	139
4	Effet de l'anode en mode bouchée sur l'impédance des cellules	140
4.1	Mesures de l'impédance dans la configuration anode bouchée	140
4.1.1	Protocole de mesures	141
4.1.2	Résultats expérimentaux	141
4.2	Analyse des paramètres identifiés	142
4.3	Conclusions	144
5	Synthèse	144
	Conclusion générale	147
	Annexes	149
	Simplification du transport des réactifs dans les canaux d'une PàC	151
	Optimisation des paramètres de Randles par une méthode de Gauss-Newton	155
	Résolution semi-analytique des transferts électrochimiques dans une PàC	157
	Résolution numérique des transferts électrochimiques dans une électrode	163
	Analyse des mesures m_1 à m_4 lors du fonctionnement du stack en conditions dégradantes.	167
	Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters	169
	Table des figures	181
	Liste des tableaux	185
	Bibliographie	187

Nomenclature

Symbole	Unités	Définition
<i>Alphabet Latin</i>		
A_r	m^2/m^3	Surface effective de l'électrode
b	V	Pente de Tafel
c_k	mol/m^3	Concentration molaire de l'élément k
c^{ref}	mol/m^3	Concentration molaire de référence
C_{DL}	F/m^2	Capacité double couche
D_h	m	Diamètre hydraulique
D_k	m^2/s	Coefficient de diffusion
div	-	Opérateur divergence
E	V	Potentiel électrique
F	C/mol	Constante de Faraday
FN	-	Nombre de noyage (Flooding number)
f	Hz	Fréquence
G	J/kg	Enthalpie libre de Gibbs
h_c	m	Hauteur de canal
H	J/kg	Enthalpie
i	-	Nombre complexe $\sqrt{-1}$
i_k	A/m^2	Courant d'échange de l'élément k
I	A	Courant
j	A/m^2	Densité de courant
J	-	Critère d'optimisation
L_k	m	Longueur de l'élément k
\dot{m}	g/s	Débit massique
M_k	kg/mol	Masse molaire de l'élément k
NE	-	Nombre d'électrode
N_c	-	Nombre de canaux dans la plaque bipolaire MES-SA
\dot{N}_k	mol/s	Flux molaire de l'élément k
n	-	Nombre d'électron échangés au cours d'une réaction électrochimique
P	Pa	Pression
\dot{Q}	Ln/min	Débit volumique
R	J/mol/K	Constante des gaz parfaits
R_k	Ω ou $\Omega.m^2$	Résistance ohmique de l'élément k
R_{dk}	s/m	Résistance diffusive de l'élément k
S	J/kg	Entropie
\dot{S}	-	Terme source ou puits
S_k	-	Sensibilité du paramètre k

S_a	m^2	Surface active d'une cellule
S_c	m^2	Section de passage des canaux
T	K ou °C	Température
t	s	Temps
u_k	m/s	Vitesse du fluide k dans les canaux
y	m	Coordonnée cartésienne
y_k	-	Fraction molaire
x	m	Coordonnée cartésienne
Z_k	Ω	Impédance de l'élément k

Alphabet Grec et symboles

α	-	Coefficient de transfert de charge
β	-	Vecteur paramètre
δ	-	Notation complexe
Δ	-	Opérateur différence
ε	-	Porosité
η	V	Surtension
Θ	-	Rendement
λ_{air}	-	Stœchiométrie en air
ν	m^2/s	Viscosité cinématique
ξ	-	Coordonnée adimensionnelle
ρ	kg/m^3	Masse volumique
σ	S/m	Conductivité électrique
τ	s	Temps caractéristique de diffusion
v	V	Pertes de potentiel
Φ	rad	Phase
ω	rad/s ¹	Pulsation propre
$\vec{\nabla}$	-	Opérateur gradient

Indices et exposants

0	-	Champ stationnaire
*	-	Variable adimensionnelle
a	-	Azote
BF	-	Basses fréquences
c	-	Canal
de	-	Diffusion des gaz dans l'électrode
dg	-	Diffusion des gaz dans la GDL
e	-	Électrode
eng	-	Engorgé
exp	-	Expérimental
g	-	GDL
h	-	Hydrogène
HF	-	Hautes fréquences

<i>m</i>	-	Membrane
<i>mod</i>	-	Modèle
<i>n</i>	-	Numéro de maille dans le canal
<i>o</i>	-	Oxygène
<i>ox</i>	-	Oxydant
<i>p</i>	-	Protons
<i>r</i>	-	Réaction
<i>red</i>	-	Réducteur
<i>ref</i>	-	Référence
<i>sat</i>	-	Saturation
<i>th</i>	-	Théorique
<i>w</i>	-	Eau

Abréviations

AME	-	Assemblage Membrane Électrode
DoE	-	Department of Energy
EIS	-	Spectroscopie d'impédance électrochimique
OCV	-	Open Circuit Voltage
PàC	-	Piles à combustible
PBP	-	Plaque bipolaire
PEMFC	-	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PSO	-	Particle Swarm Optimization
PTFE	-	Polytétrafluoroéthylène
ROH	-	Réaction d'Oxydation de l'Hydrogène
RRO	-	Réaction de Réduction de l'Oxygène

Introduction générale

LES sources de production d'énergie électrique connaissent actuellement une importante diversification, notamment grâce à l'essor des énergies non fossiles tels que l'éolien, l'hydraulien, le solaire thermique, le photovoltaïque, ou encore l'hydraulique. Bien qu'elles aient l'avantage de ne rejeter aucun polluant dans l'environnement lors de la production d'électricité, elles font toutes parties de la famille des énergies intermittentes. Leur production n'est pas régie par le rythme de la consommation des usagers, mais par celui de la disponibilité en combustible (soleil, vent, marée...). Typiquement, la production d'électricité à partir d'énergie solaire ne peut se faire que de jour, d'où la nécessité de stocker une partie de cette énergie pour également disposer d'électricité durant les phases nocturnes. Depuis plus de 150 ans maintenant, les hydrocarbures fossiles se sont imposés comme la source d'énergie privilégiée pour le transport grâce au développement du moteur à combustion interne. Néanmoins, les recherches effectuées depuis plus d'un siècle pour améliorer son fonctionnement atteignent aujourd'hui leurs limites technologiques en matière de rendement, autour de 30% dans l'automobile. De plus, la diminution de la quantité de combustible disponible entraîne une instabilité du prix du pétrole brut avec une nette tendance à la hausse.

C'est dans ce contexte de transition énergétique que l'hydrogène trouve sa place. Premièrement, associé à un réseau d'électrolyseurs et de piles à combustible (PàC), il permet à la fois le stockage d'énergie électrique en énergie chimique et inversement. On devine alors son rôle en tant que vecteur énergétique. Lors des phases de sur-production d'électricité, celle-ci peut être utilisée pour produire de l'hydrogène à partir d'eau. Puis lors d'une sous-production, l'énergie chimique stockée dans l'hydrogène est transformée en énergie électrique grâce aux piles à combustible. En France, quelques projets illustrent ce potentiel comme la plateforme MYRTE [1] en Corse, voir Figure 1. Celle-ci met en œuvre le couplage de l'énergie solaire avec une chaîne hydrogène comme vecteur énergétique pour le stockage des énergies renouvelables à grande échelle : plusieurs centaines de kilowatts (200 kW pour la PàC et 520 kWc pour les panneaux solaires).

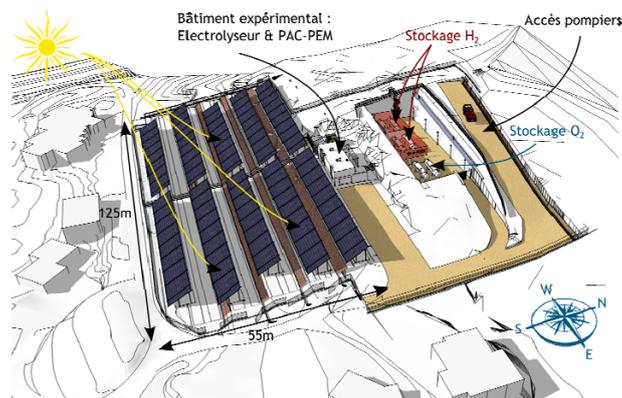


FIGURE 1: Schéma de l'installation de la centrale de production MYRTE située en Corse. Elle couple l'utilisation de panneaux photovoltaïques avec le stockage et la restitution d'énergie via l'hydrogène. Figure issue de <http://myrte.univ-corse.fr/>.

Le projet MOBYPOST (<http://moby-post-project.eu>) dans l'est de la France peut également illustrer les atouts de l'hydrogène au sein du mixte énergétique. Ce projet a pour objectif d'utiliser l'énergie solaire pour la production d'hydrogène par électrolyse. Celui-ci alimente ensuite une flotte de véhicules de la Poste® lors de leur tournée quotidienne. Grâce aux piles à combustible, l'hydrogène a un second rôle à jouer : la propulsion automobile.

Les hauts rendements des piles à combustible lors de la production d'électricité et l'absence d'émission de gaz polluants font de cette technologie une alternative prometteuse aux moteurs thermiques. De plus, le rechargement en hydrogène et son transport sur un réseau de distribution reste très similaire à ce qui existe déjà avec le gaz naturel. Contrairement aux batteries électriques, bien qu'elles soient également une alternative technologique pour la propulsion automobile, elles souffrent toujours d'un gros inconvénient concernant leur temps de rechargement relativement long. Ainsi, plusieurs industriels du secteur automobile ont développé des véhicules grand public alimentés en hydrogène et propulsés à l'électricité produite par une pile à combustible. La Figure 2 présente quelques-uns d'entre eux recensés par Wang et al. en 2011 [2]. Même si le nombre de véhicules produits reste encore très marginal par rapport aux motorisations classiques, ces prototypes ont prouvé qu'un futur basé sur l'hydrogène et non les hydrocarbures est envisageable.



FIGURE 2: Modèles de véhicules équipés d'une pile à combustible alimentant un moteur électrique, Wang et al. [2].

D'un point de vue commercial, ce futur implique toutefois de résoudre quelques verrous technico-économiques, notamment concernant la fiabilité et la durabilité des piles à combustible. Pour les applications du transport, le département américain de l'énergie (DoE) a fixé des objectifs de durée de vie de 5000 heures avec une fiabilité qui doit satisfaire une baisse des performances inférieures à 10% sur la durée d'utilisation. Ce qui permettrait alors aux piles à combustible de prendre leur essor industriel.

La réponse à la problématique de la fiabilité des PàC passe par la mise en place de méthodes de diagnostic performantes afin de (i) prévenir une chute des performances et (ii) définir des conditions de fonctionnement optimales permettant d'atteindre des rendements de conversion hydrogène/électricité

élevés. Dans un premier temps, c'est dans ce contexte d'optimisation énergétique que les laboratoires LTN et IREENA se sont retrouvés autour du projet étudiant Polyjoule (<http://www.polyjoule.org/>). Puis grâce à un financement de la région Pays de Loire via le programme de recherche PERLE2 (<http://www.cnrs-imn.fr/PERLE2/>), l'expertise de ces équipes a aujourd'hui pu être valorisée au sein des travaux présentés ici : le diagnostic de stack PEMFC par spectroscopie d'impédance via la modélisation multiphysique.

Le dictionnaire définit le diagnostic comme l'*"Estimation d'un état ou d'une situation d'après l'analyse de données"*. Deux phases sont donc nécessaires, dans un premier temps le développement de méthodes expérimentales permettant l'acquisition et la collecte de données. Puis dans un deuxième temps, vient la mise en place d'outils, tels que les modèles permettant l'analyse et l'interprétation de ces données. Ces différentes phases se retrouvent au sein de ce mémoire.

Le Chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique des piles PEM et de leurs méthodes de diagnostic d'une manière générale. Une attention particulière est apportée au diagnostic par spectroscopie d'impédance ainsi qu'aux outils de modélisation utilisés pour l'analyse des mesures. A l'issue de cet état de l'art, les verrous scientifiques auxquels nos travaux répondent sont précisément définis. Le Chapitre 2 aborde la définition mathématique des PEMFC. Basée sur les équations de l'électrochimie et du transport de charges et d'espèces, une première modélisation multiphysique complète est présentée. Sur cette base, plusieurs analyses et simplifications vont permettre d'aboutir à une seconde modélisation du comportement fréquentiel des PEMFC. Celle-ci est développée avec l'objectif d'être intégrée à une procédure de diagnostic tout en gardant un lien marqué avec la physique des phénomènes qu'elle modélise. Cette modélisation est ensuite validée expérimentalement au Chapitre 3. Les mesures sur un stack PEMFC ainsi que la station de test mise en place sont décrites. Ces mesures et le modèle multiphysique vont ensuite être utilisés pour la construction d'un outil de diagnostic de l'état de santé d'un stack et de ses cellules. Les procédures d'identification et les études de sensibilités des paramètres du modèle sont également détaillés. Enfin, le Chapitre 4 vient finalement conclure ces travaux avec la mise en application de cet outil de diagnostic. La caractérisation des performances cellule par cellule du stack est effectuée. L'influence des conditions opératoires, en particulier la stœchiométrie et l'humidité relative de l'air, est également étudiée.

Les piles à combustible : fonctionnement et méthodes de diagnostic

Sommaire

1	Fonctionnement des piles à combustible type PEM	6
1.1	Les principales technologies de piles à combustible	6
1.2	Les piles à combustible type PEM	7
2	L'eau : la clé du succès	13
2.1	Fiabilité et durée de vie des PEMFC	14
2.2	Mécanismes de dégradations mettant en cause une mauvaise gestion de l'eau	15
2.3	Vers une gestion de l'eau optimisée	18
3	Le diagnostic pour les PEMFC : état de l'art	19
3.1	Méthodes expérimentales	20
3.2	Modélisations dédiées à l'analyse des mesures par E.I.S.	26
3.3	Synthèse	29
4	Placement de la thèse et objectifs	30

CE premier chapitre introduit de manière générale le fonctionnement des différentes technologies de PàC et notamment les PEMFC. Puis, une attention particulière est apportée concernant l'impact de l'eau sur la fiabilité des PàC.

La section 2 détaille de manière exhaustive l'ensemble des mécanismes concernant le transport de l'eau et son interaction avec les performances électrochimiques. Cette synthèse permet de mettre en valeur la nécessité de méthodes de diagnostic performantes afin d'améliorer les performances des PEMFC.

La section 3 permet de dresser une synthèse des recherches actuelles menées concernant le diagnostic des PàC en particulier. Les différentes techniques expérimentales, les outils numériques et les travaux majeurs recensés dans la littérature ces dernières années sont présentés. Les différents verrous technologiques identifiés au cours de cette analyse bibliographique vont permettre de placer nos travaux par rapport à la communauté internationale. Enfin, les différentes problématiques auxquelles ceux-ci répondent sont exposées.

1 Fonctionnement des piles à combustible type PEM

Les piles à combustible font partie des convertisseurs d'énergie chimique en énergie électrique au même titre qu'un groupe électrogène thermique. Ce dernier est toujours le système de conversion le plus populaire. Il transforme l'énergie chimique contenue dans les hydrocarbures en énergie thermique (chaleur) puis mécanique et enfin électrique via un alternateur. Chacune des étapes ayant son propre rendement, le rendement global pouvant atteindre plus de 30%. Les PàC, elles, permettent une conversion directe de l'énergie chimique vers l'électrique, garantissant des rendements plus élevés, jusqu'à 50% [3].

Ce processus de conversion peut être réalisé par différentes technologies selon les applications visées. Le détail de leurs avantages et inconvénients est donné au paragraphe suivant.

1.1 Les principales technologies de piles à combustible

De nombreuses technologies de PàC existent, elles se distinguent soit par leur combustible utilisé (hydrogène, méthanol, éthanol, biomasse...), leur plage de température (entre 40 et 800°C) ou leur type d'électrolyte (polymère, céramique, solution alcaline, solution acide). Parmi elles, trois technologies se distinguent particulièrement des autres au vu de leur maturité technologique :

- les *Direct Methanol Fuel Cells* (DMFC) qui fonctionnent avec différents types d'alcools (éthanol, méthanol,...) et à basses températures.
- les *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC) qui fonctionnent avec une large gamme de combustibles (gaz issus de la biomasse, gaz naturel, hydrogène...) et qui sont caractérisées par de très hautes températures de fonctionnement.
- les *Polymer Exchange Membrane Fuel Cells* (PEMFC) fonctionnant avec de l'hydrogène et caractérisées par leur basse température de fonctionnement.

Le Tableau 1.1 introduit brièvement les principales distinctions entre ces trois technologies, ces résultats sont issus du Fuel Cells Handbook [4], édité par le département américain de l'énergie.

Nom	Fonctionnement	Avantages	Inconvénients	Applications
DMFC	CH_3OH/O_2 , basses températures (50-150°C)	Stockage du combustible sous forme liquide	Faibles densités de puissance	Petit électronique nomade
SOFC	Tous types de combustibles avec de l' O_2 , hautes températures (800°C)	Possèdent les meilleurs rendements	Mise en route délicate, rejet de CO_2 si un combustible autre que l' H_2 est utilisé	Stationnaire
PEMFC	H_2/O_2 , basses températures (30-100°C)	Rendements importants, facilité de mise en route	Faible température (valorisation thermique délicate, difficulté de refroidissement)	Transport

TABLE 1.1: Synthèse des caractéristiques des trois principales technologies de PàC.

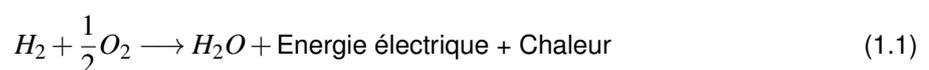
Les deux laboratoires IREENA et LTN ont acquis depuis quelques années une expertise sur le fonctionnement des PàC en particulier. La relation privilégiée avec l'industriel suisse MES-SA et les activités autour de l'association étudiante Polyjoule, ont débouché sur plusieurs travaux sur l'optimisation énergétique des piles type PEM et leur intégration dans une chaîne de traction. Ainsi, le choix de la technologie PEMFC a été fait tout simplement dans la continuité des travaux de recherches menés au sein de ces laboratoires.

1.2 Les piles à combustible type PEM

1.2.1 De la mono-cellule...

L'effet pile à combustible hydrogène/oxygène fut découvert par l'anglais William Robert Grove en 1839. Ces premières piles fonctionnaient avec un électrolyte liquide à base d'acide sulfurique. Celui-ci ne fut remplacé qu'environ un siècle et demi plus tard, en 1970, par la société DuPont® qui inventa le Nafion, premier électrolyte solide en polymère. La PEMFC était née.

Bien qu'il y ait eu de nombreuses évolutions technologiques depuis 1839, il y a un point commun entre les PEMFC modernes et la pile de M. Grove, c'est le processus électrochimique qui est présent au cœur de chacune d'elles. Il est résumé par la célèbre équation ci-dessous :



La combinaison d'une môle d'hydrogène avec une demi-môle d'oxygène permet la production d'eau, d'électricité et de chaleur. L'énergie chimique, contenue dans les réactifs, est convertie en énergie électrique ainsi qu'en chaleur. Le fonctionnement des PàC peut apparaître relativement simple, mais en réalité, pour que cette réaction puisse se produire de manière efficace elles doivent satisfaire un nombre important de contraintes. Les principales sont synthétisées dans la liste ci-dessous :

- assurer l'acheminement des réactifs jusqu'aux électrodes (GDL, canaux d'alimentation)
- assurer l'évacuation des produits, l'eau dans le cas des PEMFC, vers l'extérieur (GDL, canaux d'alimentation).

- avoir une bonne conduction électronique (GDL, plaques terminales) et ionique (électrolyte)
- avoir une bonne tenue mécanique.
- être bon conducteur thermique afin d'évacuer la chaleur produite par la réaction.

Homer Simpson jouant de la guitare. La PàC alimente des amplis miniatures situés directement à l'intérieur de cette guitare nouvelle génération.

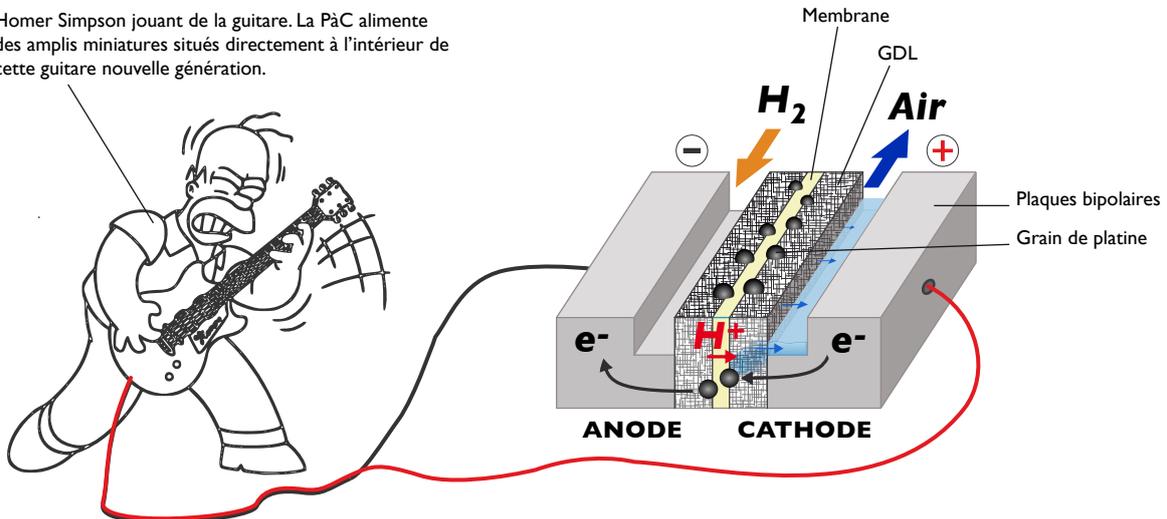


FIGURE 1.1: Schéma d'une pile à combustible type PEM.

Ces différentes fonctions sont assurées par plusieurs éléments, schématisés sur la Figure 1.1. On y trouve les plaques terminales, les couches de diffusion ainsi que la membrane entourée de ses deux électrodes contenant le catalyseur, très souvent en platine. Quelles que soient les solutions technologiques utilisées, les PEMFC comportent toujours plus ou moins ces mêmes composants (à part Homer Simpson). Une liste exhaustive de chacun d'entre eux et de leur processus de fabrication est donné par Mehta et al. [5]. Les différents paragraphes qui suivent synthétisent les principales caractéristiques liées à chacun des éléments des PEMFC.

Les plaques terminales

Elles ont pour objectif de permettre l'acheminement des réactifs vers les couches de diffusion, il est donc nécessaire qu'elles soient imperméables pour éviter toute fuite des gaz vers l'extérieur. Elles doivent également assurer le rôle de collecteur de courant vers le circuit extérieur ou vers la cellule voisine dans le cas d'un stack, permettre l'évacuation de la chaleur générée par la réaction. Enfin, c'est également elles qui assurent la tenue mécanique de la cellule. Elles sont, la plupart du temps, fabriquées en graphite ou en métal (type acier inoxydable, aluminium, titane ou nickel). Ces deux matériaux sont bons conducteurs électroniques et thermiques et ils peuvent être usinés pour le tracé des canaux d'alimentation. Néanmoins, bien que moins économique que le métal, le graphite résiste mieux à la corrosion [6] et il est également plus léger. Ce dernier a été utilisé pour la conception des cellules MES-SA. Une photographie d'une plaque terminale est donnée au Chapitre 3, Figure 3.14(a) où l'on peut voir le tracé des canaux d'alimentation d'air. A noter qu'en configuration stack, les plaques terminales ne concernent que les deux plaques aux extrémités de celui-ci. Les plaques intermédiaires entre chaque cellule sont appelées plaques bipolaires.

Les couches de diffusion

En se rapprochant du centre de la cellule, nous trouvons les couches de diffusion des gaz appelées GDL en anglais pour *Gas Diffusion Layer*. Comme les plaques terminales, elles ont plusieurs objectifs à remplir. Tout d'abord elles doivent être perméables aux gaz et donc poreuses (d'où leur nom) afin d'amener les réactifs depuis les canaux jusqu'aux électrodes. Elles assurent également la conduction des électrons, voir Figure 1.1. C'est pourquoi elles sont généralement constituées de fibres sous forme de papier ou alors tissées entre elles. Les deux exemples d'arrangement des fibres sont proposés par la Figure 1.2. Habituellement elles font de 50 à 450 μm d'épaisseur [7], formant des pores de 10 à 100 μm de diamètre.

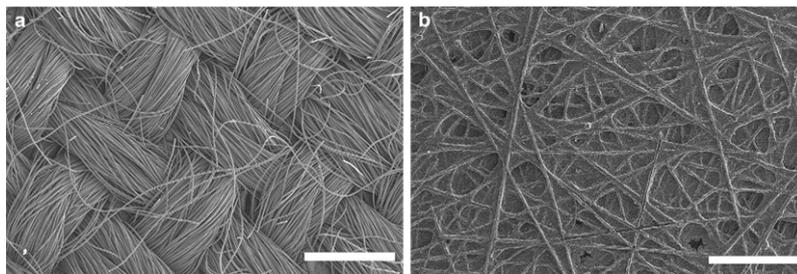


FIGURE 1.2: Image MEB de deux types de GDL différentes, issues de Bazylac et al. [8]. (a) Fibres de carbone tissée (Avcarb 1071) et (b) Fibres de carbone type papier Avcarb p50). Les barres blanches indiquent une longueur de 500 nm.

Enfin, les GDL commerciales sont généralement imprégnées de PTFE qui est un matériau hydrophobe. Son rôle est d'aider la GDL à drainer l'eau présente dans l'électrode vers les canaux des plaques terminales. Ce processus est schématisé sur la Figure 1.1 par les flèches bleues le long de la cathode. Depuis quelques années, les recherches sont principalement menées sur cet aspect via l'ajout d'une couche micro poreuse (MPL en anglais) entre la couche active et la GDL. Elle a pour rôle d'améliorer la gestion de l'eau en cœur de pile et de favoriser les contacts électriques et thermiques [9, 10].

L'assemblage membrane électrode

Au centre de la cellule se trouve l'Assemblage Membrane Électrode (AME), abrégé MEA en anglais pour *Membrane Electrode Assembly*. Une photographie en coupe est donnée sur la Figure 1.3, avec au centre la membrane, en haut et en bas les couches actives visibles par les deux bandes plus claires. Chacune joue un rôle particulier, sur la Figure 1.1 la première couche active à gauche est appelée l'anode, elle permet la dissociation de la molécule de dihydrogène en électrons et en protons. Les électrons partent ensuite vers la GDL tandis que les protons traversent la membrane pour rejoindre l'oxygène et d'autres électrons venant du circuit extérieur. Ces trois éléments se combinent au niveau de la couche active de droite, la cathode, pour former de l'eau. Ainsi, l'AME a pour rôle de provoquer des réactions chimiques au niveau des électrodes et d'être un bon conducteur ionique au niveau de la membrane.

Les principaux matériaux utilisés dans la conception des AME sont tout d'abord les polymères perfluorés tel que le Nafion[®]. Ils constituent la membrane sur une fine épaisseur allant de 15 à 100 μm d'épaisseur selon les applications [6]. Ce polymère est composé d'un squelette fluoro-carboné, généra-

lement dérivé du PTFE, auxquels viennent se greffer des groupements sulphoniques SO_3^- , voir Figure 1.4. C'est le contraste entre la chaîne monomère fluorée qui est hydrophobe et les sites sulphoniques hydrophiles qui permettent aux protons, sous forme d'ions oxonium (H_3O^+), de traverser la membrane. Ce processus est très bien décrit par Weber et al. [11].

Les électrodes quant à elles, sont composées principalement de Platine pour le catalyseur et de carbone lui servant de support. Une photographie MEB d'un site catalytique sur la Figure 1.3 montrent la présence d'un grain de platine sur son support carboné, recouvert d'un film de ionomère. Ces trois éléments se trouvent à proximité d'un pore permettant aux réactifs d'accéder à ce site catalytique. Ainsi les électrodes sont la plupart du temps réalisées grâce à la pulvérisation d'une solution composée de carbone, de platine et du ionomère. Leur dépôt est effectué sur chacune des faces de la membrane afin d'obtenir une AME complète. Il y a donc moins de polymère dans l'électrode que dans la membrane (qui n'est composée que de polymère) ce qui a pour conséquence une moins bonne conductivité ionique dans l'électrode. De même sa porosité est moindre par rapport à la GDL du fait de la présence du platine et du polymère qui viennent partiellement réduire la taille des pores.

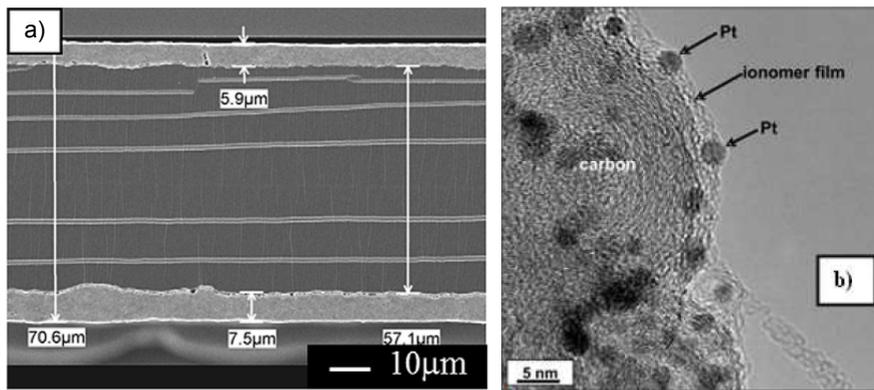


FIGURE 1.3: (a) Image MEB d'une AME Nafion, platine et carbone, issue de [12]. La membrane est visible au milieu, les deux électrodes aux extrémités en haut et en bas. (b) Zoom sur un site catalytique. Il y a la présence des trois éléments : le platine, un film de ionomère (en clair) et le carbone en plus foncé sur la droite. Un vide est visible sur la gauche permettant l'arrivée des réactifs. Image MEB issue de [13].

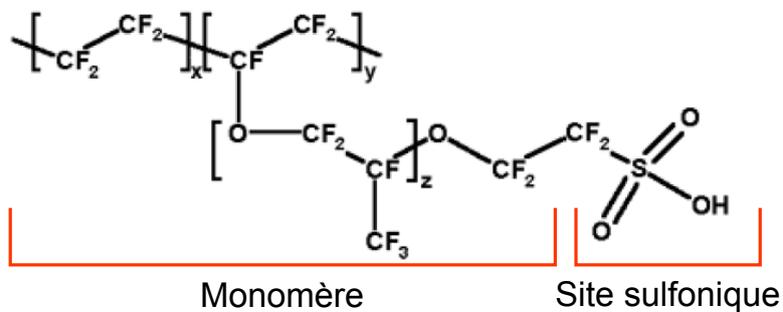


FIGURE 1.4: Formule chimique d'une membrane en polymère perfluoré.

L'essentiel des recherches se concentre actuellement sur les améliorations suivantes :

- l'amélioration de la durée de vie et la compréhension des mécanismes de vieillissement [14, 15].
- la tenue mécanique de l'AME aux hautes températures pour une utilisation des PEMFC jusqu'à 150°C [16].
- La diminution de la densité de platine, voir son remplacement par d'autres catalyseurs dans le but de diminuer les coûts en matière première [17, 18].

L'ensemble de ces éléments forme, une fois assemblé, une cellule de type PEM. Une fois alimentée en réactif, une cellule est capable de fournir une densité de puissance de quelques centaines de milliWatts par centimètre carré à plus d'un Watt par centimètre carré pour les plus performantes, comme celles présentées par Lamy et al. [16]. Ces différences proviennent essentiellement des matériaux et des conditions opératoires utilisées. Les recherches concernant l'augmentation des performances des PàC en mono-cellule sont principalement menées par la communauté des électrochimistes et de la chimie des solides en générale.

1.2.2 ... à l'assemblage en stack

La puissance des mono-cellules est uniquement pilotée par la taille de leur surface active. Plus elle est grande plus le courant produit est important, et donc plus la puissance délivrée est importante. La tension étant fixée par la réaction, entre 0,4 et 0,8 V en fonctionnement nominal, la puissance électrique ne peut être augmentée que d'une manière : par une plus grande surface active. Celle-ci est réalisée soit par l'augmentation de la taille de la cellule elle-même soit par un assemblage de plusieurs cellules en série sous forme d'un stack. C'est généralement cette dernière solution qui est privilégiée pour deux raisons. Tout d'abord, une trop grande augmentation de la taille des mono-cellules (supérieures à quelques centaines de centimètres carrés) entraîne d'importantes hétérogénéités d'alimentation en réactif, d'où une chute du rendement de ces cellules. Ensuite, du point de vue de l'application, il est préférable de travailler avec la tension la plus élevée possible, d'où un assemblage en série des cellules.

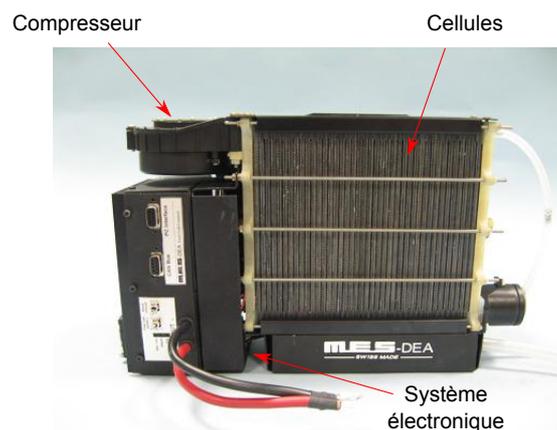


FIGURE 1.5: Photo d'un stack MES-SA de 500 W.

Le stack MES-SA : description et assemblage des cellules

Les cellules qui sont utilisées dans ces travaux, sont celles développées par l'industriel Suisse MES-

SA (www.mes.ch). Leur puissance nominale est d'environ 30 W pour une surface active de 60 cm². Elles sont commercialisées en stack allant de 100 W à 3,5 kW. A titre d'exemple, un stack de 500 W est présentée Figure 1.5. Ils comportent une vingtaine de cellules alimentées en air par un compresseur, ainsi qu'un ventilateur de refroidissement non visible sur cette photo car situé à l'arrière. Enfin, un système électronique permet le management des performances, le déclenchement de purges, la régulation des auxiliaires. Tous ces composants se retrouvent de manière générale sur un stack.

Ce stack a la particularité de fonctionner dans une gamme de température relativement basse (autour de 40°C) et est alimenté en air ambiant. Il fonctionne donc sous de faibles humidités relatives et à pression atmosphérique. Ces particularités ont été prises en compte lors du design des AMEs. Ce point est abordé plusieurs fois au cours des travaux présentés dans ce manuscrit. Certains résultats obtenus peuvent différer de ce qui est habituellement recensé dans la littérature du fait du fonctionnement particulier des piles MES-SA.

Afin d'être testées sur banc, les cellules MES-SA nous sont livrées individuellement, puis assemblées en stack au laboratoire. La photographie de la Figure 1.6 présente les différents éléments nécessaires à l'assemblage. Au centre tout d'abord, est présentée une cellule MES-SA. Entre chaque cellule du stack est disposée une gaufrette qui assure le contact électrique et permet également le refroidissement du stack grâce à l'air pouvant circuler entre deux cellules. L'étanchéité des réactifs au sein du stack est assurée par des joints silicones entre chaque cellule. Viennent enfin, aux extrémités du stack, les plaques terminales. Elles possèdent à l'intérieur des collecteurs de courant où viennent se raccorder les câbles d'alimentation. Enfin, à l'extérieur se trouve les connecteurs d'alimentation en air et en hydrogène. Tous ces éléments sont maintenus sous pression grâce à dix tirants connectés aux plaques terminales.

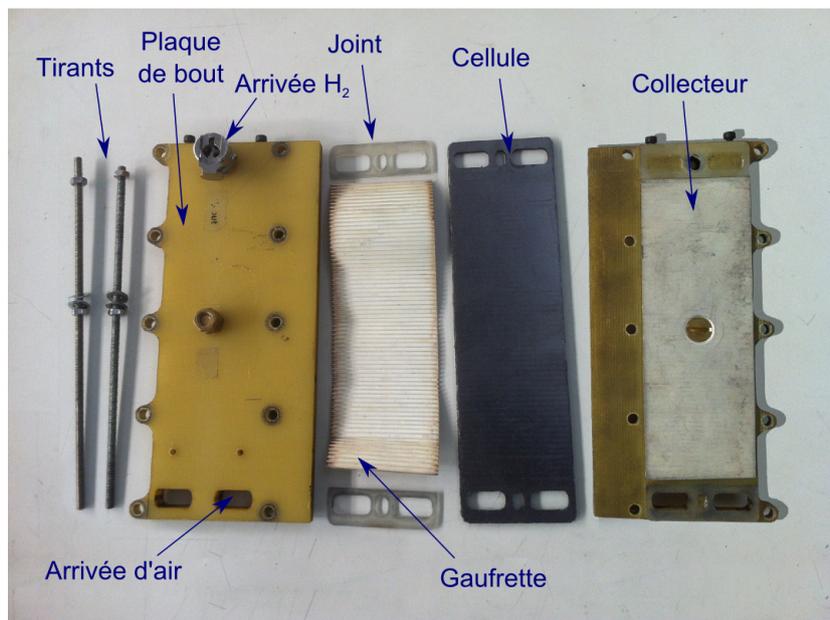


FIGURE 1.6: Constituant d'une PàC type PEM. Technologie MES-SA.

La difficulté majeure lors de l'assemblage est de satisfaire à la fois l'étanchéité du stack et l'absence

de court-circuit entre les cellules. Ainsi, la pression de serrage doit être suffisante pour garantir une bonne étanchéité mais sans dégrader les constituants de l'assemblage (joints et gaufrettes notamment) [19]. Une étude de sensibilité des performances en fonction de la distance séparant les deux plaques terminales (grandeur proportionnelle à la pression de serrage exercée par les tirants) a abouti à la loi ci-dessous, utilisée pour assembler notre stack de seize cellules.

$$l_s = 7,93.n_c \quad (1.2)$$

Avec l_s la distance entre les plaques terminales et n_c le nombre de cellule composant le stack. Le résultat final de l'assemblage est visible sur la Figure 3.3.

Les problématiques liées au fonctionnement en stack

L'assemblage en stack amène des défauts supplémentaires par rapport au fonctionnement en mono-cellule. Miller et Bazylak [20] montrent les mesures des courbes de polarisation d'une mono-cellule et d'un stack composé des mêmes cellules. La tension du stack (divisée par le nombre de cellule) est systématiquement inférieure à celle de la cellule seule quel que soit le courant. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces limitations supplémentaires : hétérogénéités de températures, hétérogénéités d'alimentation en air et couplage électriques (propagation de défauts) entre les cellules. Ces différents points sont détaillés au paragraphe 2.2.2.

Wang et al. [2] présentent une liste des principaux verrous à la phase d'industrialisation des stack PEM au niveau mondial. Selon eux, une diminution des coûts, une augmentation de la fiabilité et de la durabilité des stack sont nécessaires dans les prochaines années à venir. La modélisation dédiée au dimensionnement reste également un point bloquant, principalement à cause des aspects multiphysique et multi-échelle du stack.

Un état de l'art détaillé des recherches internationales apportant des réponses à ces problématiques spécifiques aux stacks est présenté en section 3. Mais avant cela, il est d'abord nécessaire de se focaliser sur un aspect important : la gestion de l'eau en cœur de pile. En effet, celle-ci est souvent à l'origine des nombreuses dégradations de performances que peuvent subir les PEMFC.

2 L'eau : la clé du succès

La majorité des recherches effectuées sur les PEMFC concernent l'amélioration de la gestion de l'eau. L'état de l'art dressé par Jiao et al. [21] concernant le transport de l'eau recense plus de 400 publications. Elles vont de la modélisation du transport de l'eau dans les différents domaines des PàC, à la compréhension des mécanismes de diffusion, de changement de phase... à différentes échelles, en passant par le développement de techniques expérimentales spécialement dédiées (construction de PàC transparentes par exemple [22]). Autant d'intérêt est porté sur l'eau, à cause de l'impact important qu'elle a sur la fiabilité des performances et la durée de vie des PEMFC.

A noter que le terme de *fiabilité* des performances est associé au terme *stabilité* des performances dans le présent manuscrit. Cette notion est retrouvée dans les résultats de Kurz [23] et al. qui présentent un outil de diagnostic permettant de garantir la stabilité de la tension à courant constant.

Les deux concepts fiabilité et durabilité sont détaillés au paragraphe suivant. Puis un état de l'art des

dégradations liées à une mauvaise gestion de l'eau est proposé.

2.1 Fiabilité et durée de vie des PEMFC

Le département de l'énergie Américain a fixé en 2010 les objectifs de performance des PEMFC à l'horizon 2015 [2]. Il impose pour les applications de type transport, une durée de vie d'au moins 5 000 heures et une dégradation des performances inférieure à 10 % du fonctionnement nominale sur la durée d'utilisation. En 2009, la durée de vie maximale recensée n'était encore que de 2500 h environ pour les piles commercialisées. Concernant les applications stationnaires, type générateurs auxiliaires ou stockage d'énergie, la durée de vie est exigée à 40 000 h avec une fiabilité identique aux applications de type transport.

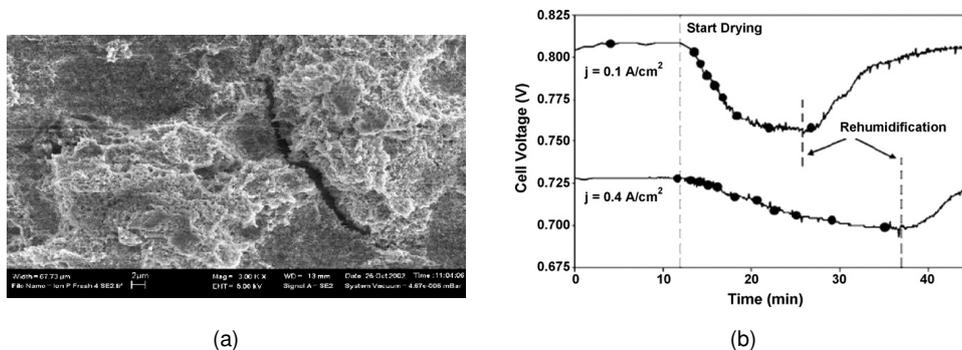


FIGURE 1.7: Exemple de dégradations entraînant un défaut de durabilité ou de fiabilité des PEMFC. (a) Image MEB d'une membrane ayant subi une perforation (fissure en diagonale plus sombre). (b) Dégradation de la tension de cellule lors d'une mauvaise gestion de l'eau. Les deux Figures sont issues de [14].

Les principales causes limitant la durée de vie sont reportées dans l'état de l'art de Schmittinger et al. [14]. Ils montrent que l'assemblage membrane électrode est la plupart du temps sujet aux détériorations les plus graves. Miller et al. [20] font une liste exhaustive concernant les durées de vie de plusieurs stacks et la cause de leur "mort". La majorité est attribuée à une perforation de la membrane. La photo de la Figure 1.7(a) montre l'examen post-mortem d'une cellule ayant subi cette dégradation après une importante durée d'utilisation. Généralement, ce genre de dégradations provient soit d'une mauvaise gestion thermique de la pile (échauffements) ou de l'eau. Elle peut aussi être une conséquence de réactions électrochimiques parasites. Ce dernier aspect est étudié dans les travaux de A. Lamibrac [15] lors des démarrages/arrêts d'une cellule segmentée.

Un test d'endurance de trois ans est également reporté par Cleghorn et al. [24] avec un fonctionnement pendant 26 300 heures à 800 mA/cm^2 . Un examen post-mortem révèle que 66 % de l'électrode cathodique a disparu due à une réduction du platine. Ainsi la diminution du nombre de sites catalytiques a entraîné une diminution des performances, d'où un échauffement de l'AME qui a enfin conduit à la perforation de la membrane.

La fiabilité des performances se mesure par la stabilité de la tension pour un courant donné. A titre

d'exemple la Figure 1.7(b) montre une chute de la tension due à une variation de la teneur en eau de la pile, pour deux courants différents. Ces résultats sont obtenus dans des conditions opératoires asséchantes, par exemple des réactifs peu chargés en eau et/ou avec de forts débits pour drainer l'eau produite par la réaction. Néanmoins, la réhumidification des gaz permet un retour vers les performances initiales.

Ainsi, de nombreux auteurs [25, 26, 27, 28] ont pu montrer la dépendance qui existe entre les performances des PEMFC et leurs conditions opératoires. Il est donc nécessaire de les optimiser et cela passe par la compréhension des interactions de l'eau sur les phénomènes physiques à l'œuvre lors de la production du courant.

2.2 Mécanismes de dégradations mettant en cause une mauvaise gestion de l'eau

Les dégradations sont classées en deux familles, d'un côté celles qui sont considérées comme irréversibles, de l'autre les réversibles.

Les premières sont généralement reliées à la détérioration/corrosion des matériaux des PàC. Elles apparaissent sur des échelles de temps assez longues, par exemple, Cleghorn et al. [24] observent l'apparition d'une dégradation de la cinétique électrochimique à la vitesse de 4 à 6 $\mu\text{V/h}$, soit une diminution de 150 mV au bout de trois années. Globalement, les dégradations irréversibles sont associées au vieillissement de la pile.

Les secondes, comme leur nom l'indique, provoquent généralement une chute de performances plus brutale, mais un retour à la normale peut être opéré. Elles sont directement liées à la fiabilité des PEMFC. Ce sont celles-ci qui vont nous intéresser dans la suite des travaux.

2.2.1 L'eau dans le cœur de pile

Ces dernières années, la compréhension de l'impact de l'eau sur les phénomènes électrochimiques a suscité un nombre important de travaux sur les PEMFC. La littérature recense de nombreux modèles, dont les plus célèbres sont peut être ceux de Springer et al. [29] et de Bernadi et Verbrugge [30]. Ils ont pour la première fois pris en compte le transport de l'eau sous forme vapeur et liquide dans l'ensemble des composants des PEMFC. Ils ont notamment introduit les premiers modèles du transport de l'eau dans les membranes Nafion[®], toujours considérés comme une référence actuellement.

Les principaux phénomènes recensés dans la littérature, décrivant le transport de l'eau dans le cœur de pile, sont synthétisés par la Figure 1.8 associée au Tableau 1.2. Sur celui-ci, chacune des lignes décrit le phénomène en question, ainsi que la manière dont il est généralement modélisé et/ou mesuré par la littérature (colonne Variables de rattachement). En effet, Yousfi-Steiner et al. [31] montrent que chacune des interactions de l'eau est la plupart du temps identifiée par une grandeur spécifique : par exemple un engorgement des canaux de la plaque terminale est relié à la pression différentielle entrée/sortie du stack ou de la cellule. Enfin, les principales références décrivant le phénomène sont présentées dans la dernière colonne de ce Tableau. La Figure 1.8 se focalise sur la cathode, mais les mêmes phénomènes sont transposables à l'anode.

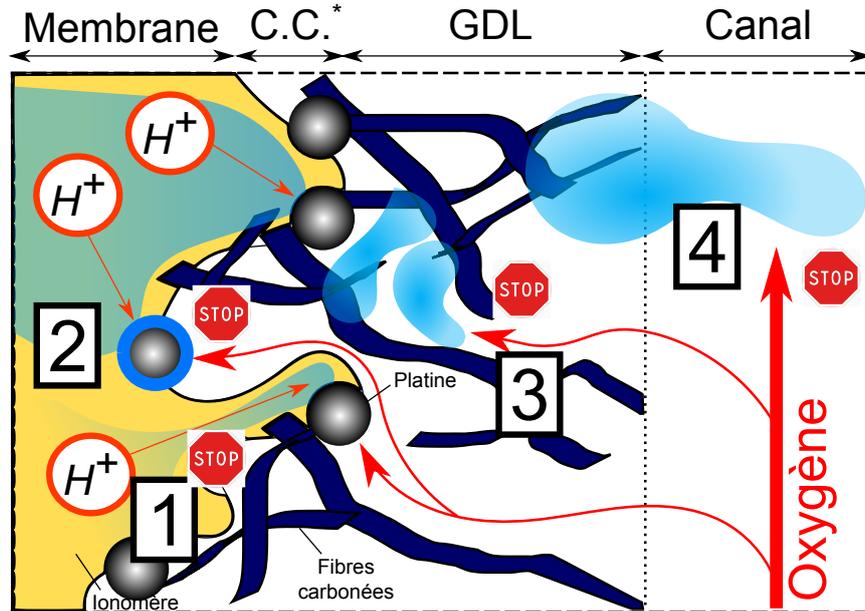


FIGURE 1.8: Schéma des interactions de l'eau avec les différents phénomènes électrochimiques à la cathode. Chacun des numéros renvoie à une ligne du Tableau 1.2. (*) C.C. : couches catalytiques.

Num.	Description du phénomène	Variables de rattachement	Références
1	Déshydratation de l'électrolyte conduisant à une chute de la conductivité ionique. Le transport des protons s'effectue avec plus de difficultés.	Augmentation de la résistance de membrane R_m .	[29, 30, 33, 34, 35, 36, 37]
2	L'eau sous forme liquide vient recouvrir les sites catalytiques diminuant ainsi la surface active, d'où une baisse de performance.	Augmentation des coefficients de transfert de charge α_c et de la pente de Tafel b . Diminution du courant d'échange i_c .	[8, 38, 39, 40]
3	Création de gouttes d'eau liquides entre les fibres de la GDL. Elles bloquent l'accès des réactifs aux sites catalytiques	Diminution de la porosité de la GDL ε , diminution des coefficients de diffusion D_o .	[41, 42, 43, 44]
4	Engorgement des canaux par la formation d'eau liquide. L'air est bloqué dans les canaux, il n'accède plus au cœur de pile	Diminution de la section de passage S_c des canaux, augmentation des pertes de charge ΔP et diminution de la vitesses des gaz u_c .	[8, 22, 45, 46]

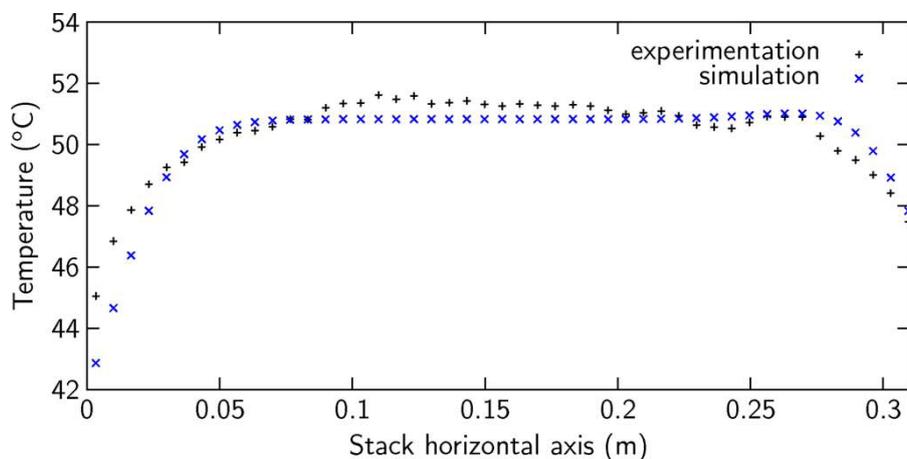
TABLE 1.2: Description des différents mécanismes de dégradation schématisés sur la Figure 1.8.

Dans des conditions normales de fonctionnement, la réaction électrochimique a lieu si et seulement s'il y a à la fois présence d'oxygène, d'électrons et de protons autour d'un grain de platine. Dans des conditions dégradées, l'eau vient perturber au moins l'un de ces facteurs, comme représenté sur la Figure 1.8. Que ce soit dans la membrane, l'électrode, la GDL ou encore le canal, l'eau sous sa forme liquide peut entraver le transport des charges, des réactifs ou encore la réaction électrochimique. Chacune de ces dégradations est décrite dans le Tableau 1.2 et est reliée à une grandeur physique et à un domaine particulier du cœur de pile. L'idée est de pouvoir discriminer chacune des dégradations à partir de l'évolution d'une ou plusieurs variables caractérisant le fonctionnement de la pile.

Dans le même esprit, un état de l'art proposé par Yousfi-Steiner et al. [32] présente un diagramme des symptômes propres à chaque dégradation, permettant ainsi leurs identifications.

2.2.2 Dégradations spécifiques au stack

Le fonctionnement en stack amène quelques spécificités supplémentaires concernant la gestion de l'eau. La première concerne les hétérogénéités de fonctionnement qui existent entre les cellules composant un stack. Goa et al. [47] ont effectué des mesures par thermographie infrarouge afin de déterminer la distribution de température le long d'un stack de 47 cellules, Figure 1.9(a). Il apparaît que les cellules aux extrémités sont plus froides de 10°C que celles du centre. Cette différence de température est suffisamment importante pour favoriser la condensation de l'eau dans les cellules des extrémités. Celles-ci ont donc tendance à s'engorger plus facilement alors que celles du centre, plus chaudes, s'assèchent. Par ailleurs, le stack impose un couplage des cellules entre elles. Il est visible à deux niveaux, tout d'abord concernant les densités de courant. Le Ny et al. [48] ont montré par la simulation qu'un défaut présent sur une cellule pouvait impacter ses voisines. En effet, chaque électron produit à l'anode permet d'alimenter la réaction cathodique de la cellule voisine. Ainsi, un défaut sur l'une des cellules perturbe le fonctionnement de sa voisine puisqu'elle ne peut lui fournir les électrons nécessaires à sa réaction. Ce résultat est visible sur la Figure 1.9(b), où la chute de potentiel numériquement imposée sur la cellule 3, est visible sur les cellules 2, 4 et même la numéro 1. Ces résultats ont été obtenus grâce à une modélisation électrique uniquement 3D des plaques bipolaires et des AME.



(a)

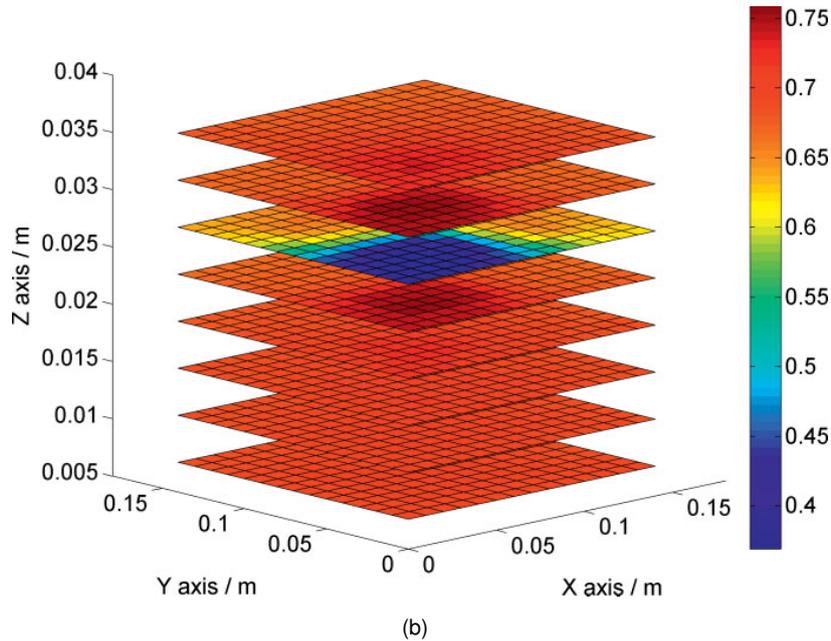


FIGURE 1.9: (a) Distribution de températures au sein d'un stack PEMFC, résultat issu de [47]. (b) Propagation d'une dégradation au sein de plusieurs cellules, résultat issu de [48]. Chacune des tranches représente le potentiel dans l'AME d'une cellule.

Enfin, il existe également un couplage imposé par la fluidique, notamment coté air [49]. Lee et al [22] ont observé ce couplage sur un stack transparent composé de trois cellules alimentées en série. Lors de l'éjection de gouttes au travers du canal cathodique d'une cellule, celui-ci est momentanément bouché empêchant ainsi l'air de progresser jusqu'aux cellules suivantes. Elles subissent alors une chute de tension. Par contre, si les cellules du stack sont alimentées en parallèle, le couplage se fait alors par l'intermédiaire de la pression différentielle entrée/sortie. Barbir et al. [45] montrent que celle-ci augmente lors de l'engorgement de certaines cellules. Nous pouvons donc en conclure que certaines d'entre elles se retrouvent sous-alimentées en air pendant que d'autres voient leur débit diminué. Ce dernier point est approfondi au Chapitre 4, section 2.

2.3 Vers une gestion de l'eau optimisée

Pour conclure, il est maintenant possible de définir ce qu'est une bonne gestion de l'eau au sein d'une PEMFC. Du point de vue de la cellule, il est nécessaire qu'elle ait une membrane la plus hydratée possible afin de diminuer sa résistance. Une GDL et un canal qui possèdent le moins d'eau liquide possible afin de ne pas bloquer les gaz. Enfin, les sites catalytiques doivent être accessibles au gaz tout en ayant un peu d'eau liquide à proximité pour le transport des protons. Il y a donc un compromis à trouver entre suffisamment d'eau pour favoriser le transport des charges et la réaction électrochimique, sans pour autant venir engorger la GDL, les canaux ou même bloquer l'accès des sites catalytiques aux réactifs.

Ajouter à cela, le fonctionnement en stack induit des hétérogénéités de fonctionnement et des couplages entre les cellules faisant se propager les dégradations. Tout ceci complexifie énormément la gestion

de l'eau, rendant l'optimisation des conditions opératoires très complexes. C'est pour répondre à cette problématique qu'il est nécessaire de faire appel à des méthodes de diagnostic dans le but de connaître l'état de santé d'une ou plusieurs cellules. L'état de l'art des différentes méthodes appliquées aux PEMFC est présentée dans la section suivante.

3 Le diagnostic pour les PEMFC : état de l'art

Parmi l'ensemble des étapes nécessaires à l'amélioration des performances des PEMFC, voir la Figure 1.10, nous allons nous intéresser uniquement à celles conduisant au diagnostic.

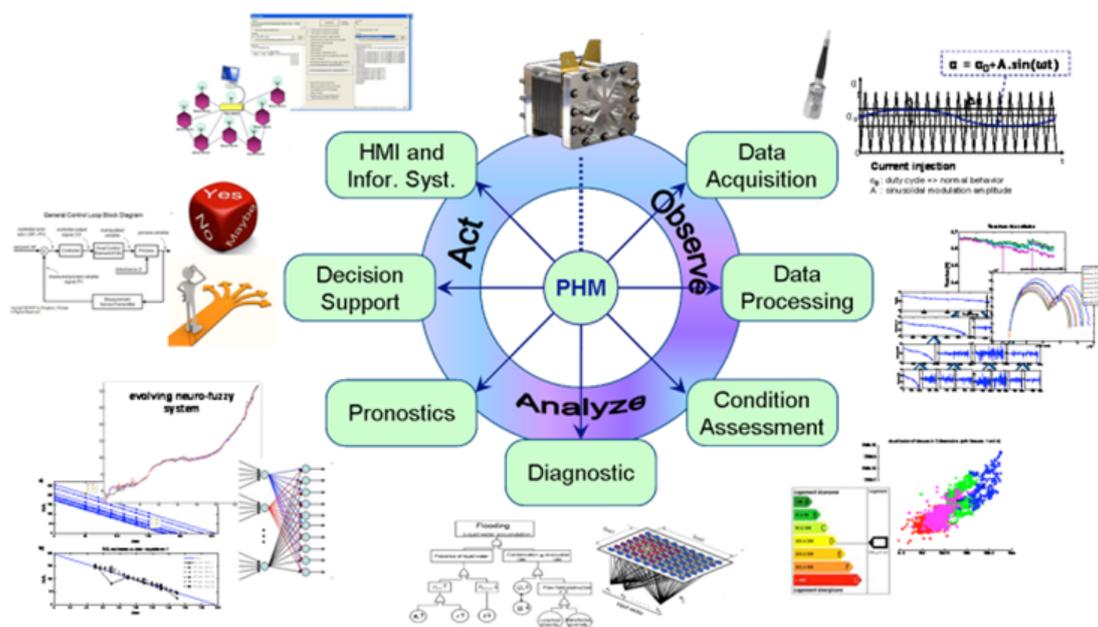


FIGURE 1.10: Schéma des différentes étapes nécessaires au contrôle et à l'optimisation des performances des PàC. Figure issue du FCLAB, Belfort.

Il y a tout d'abord la phase d'acquisition des données via une méthode de mesure, généralement électrique (*Data Acquisition* sur la Figure 1.10). Puis celles-ci sont transformées afin d'être utilisables par un modèle, c'est à cette étape qu'est calculée par exemple l'impédance complexe d'une PàC à partir d'une transformée de Fourier des signaux de tension et de courant (*Data Processing*). Arrive ensuite l'analyse de ces données, réalisée à l'aide de modèles ou d'outils numériques (*Condition assessment*). Enfin, il est nécessaire d'élaborer une définition mathématique de l'état de santé, via la valeur de certains paramètres par exemple. Cette dernière étape conclue au diagnostic de l'état de santé de la PàC en posant un nom sur la dégradation identifiée.

Notre analyse bibliographique va alors aborder l'ensemble de ces étapes de manière séparée avant d'ouvrir sur les verrous actuels en synthèse de cet état de l'art. Les étapes n°1 et 2 sont réalisées de manière simultanée à travers l'exposé des méthodes expérimentales pour PàC. Vient ensuite l'étape n°3 avec une revue des modèles développés dans la littérature. L'étape n°4 a déjà été abordée au travers du Tableau

1.2 reliant un paramètre à un état de santé de la pile.

3.1 Méthodes expérimentales

Un état de l'art exhaustif et récent effectué par Wu et al. [50, 51] recense l'ensemble des mesures expérimentales effectuées sur les PàC. Ils en dénombrent pas moins de quatorze différentes. La plupart sont issues de la communauté des électrochimistes, telles que l'interruption de courant ou la voltamétrie cyclique. Ces techniques sont plutôt dédiées à l'analyse des propriétés électrochimiques des PàC, comme la définition des réactions intermédiaires lors de la formation de l'eau, les surfaces d'échanges ou l'absorption/désorption de différents éléments par la pile (tel le CO). Elles ne sont généralement pas utilisées pour l'étude de la gestion de l'eau, c'est pourquoi elles ne sont pas abordées ici. L'étude se focalise uniquement sur les méthodes ayant un lien avec la présence d'eau dans la pile.

3.1.1 Techniques d'imagerie

Il y a principalement trois techniques d'imagerie utilisées, essentiellement mise en œuvre sur des mono-cellules. Elles ont toutes pour but de détecter la présence d'eau dans les différents domaines de la pile.

1. l'imagerie neutronique [52]
2. la résonance magnétique nucléaire (RMN) [53]
3. la visualisation direct via l'utilisation de matériaux transparents [22, 54].

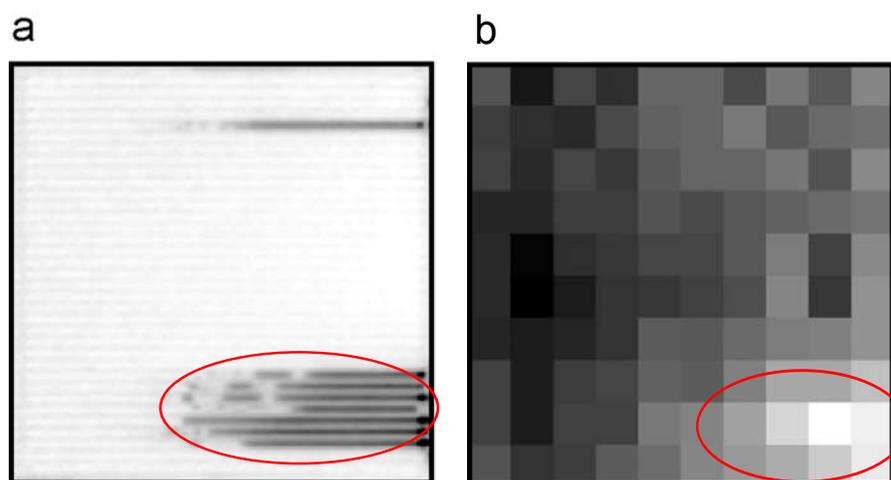


FIGURE 1.11: (a) Détection de l'eau dans les canaux d'une plaque terminales par méthode RMN. (b) Mesures des densités de courants.

Plusieurs états de l'art ont été effectués sur ces différentes méthodes [8, 51] expliquant les avantages et les inconvénients de chacune. Ces méthodes restent les plus pointues pour l'analyse du transport de l'eau, elles permettent un accès privilégié au cœur de la pile car non intrusives. Néanmoins, elles restent

très lourdes à mettre en place. Elles sont souvent utilisées en parallèle d'une autre méthode de diagnostic. Par exemple, la Figure 1.11 présente les résultats de Gagliardo et al. [52]. Ils montrent la corrélation entre un engorgement de l'eau dans les canaux et une diminution locale des densités de courant. Ainsi, l'utilisation de ses méthodes d'imagerie permet d'établir des corrélations entre des grandeurs externes de la pile (tension, courant, impédance, pression...) et la présence ou non d'eau dans la pile.

3.1.2 Mesure des pertes de charge

Elle est réalisée via un manomètre différentiel entre l'entrée et la sortie d'un stack ou d'une cellule. Elle permet d'identifier un engorgement des canaux soit à la cathode si la pression est mesurée sur la ligne d'air, soit à l'anode si elle est mesurée sur la ligne H_2 .

Barbir et al. [45] montrent la corrélation qui existe entre la variation des pertes de charge (à la cathode) et l'état d'hydratation de leur stack. Ce dernier est quantifié grâce à la mesure de la résistance de membrane. Ainsi, leur mesure de pression leur permet d'établir un diagnostic de l'état de santé de leur stack : sain, asséché ou noyé. Une autre méthode, utilisée par Chen et al. [55], consiste à analyser les fréquences caractéristiques du signal de pression. Ils montrent qu'il est possible d'attribuer une diminution de la fréquence fondamentale à un état de noyage de leur stack. Enfin, une étude effectuée par Rodatz et al. [49] attribue cet effet non pas à un engorgement des canaux par l'eau de la réaction mais plutôt à un gonflement de la membrane lors de son hydratation. En effet, celle-ci pousserait la GDL dans le canal qui verrait alors sa section de passage réduite. L'argument majeur de ce scénario est la dynamique d'augmentation de la pression enregistrée : elle est, selon eux, trop lente (de l'ordre de la demi-heure) pour expliquer une accumulation d'eau dans les canaux.

Cette méthode présente également quelques défauts. Premier point, elle ne fournit qu'un diagnostic global, il est impossible de connaître quelles sont les cellules qui subissent un engorgement au sein du stack. Second point, elle ne permet d'identifier qu'un engorgement dans les canaux. Or, comme nous l'avons vu sur la Figure 1.8 d'autres dégradations peuvent intervenir sans pour autant générer une modification des pertes de charge. Cette méthode est donc limitée à la détection d'un seul type de dégradations. Néanmoins, elle reste largement utilisée puisqu'elle a à la fois l'avantage d'être simple à mettre en place, et d'être non intrusive.

3.1.3 Cartographie des densités de courant

Cette méthode consiste à obtenir une cartographie des densités de courant sur la surface active d'une cellule, comme représenté sur la Figure 1.11. Cette mesure permet alors une description locale des performances. Il y a deux grandes familles concernant les méthodes de mesure des densités de courant :

- l'utilisation de résistances *shunt*. La tension est mesurée aux bornes d'une résistance parfaitement connue, puis le courant est calculé via la loi d'Ohm
- l'utilisation de capteur magnétique, type capteur à effet hall. Le courant est déduit du champ magnétique mesuré.

La densité de courant est ensuite déduite connaissant la surface du capteur. La résolution de la mesure dépend donc du nombre de capteurs utilisés sur la surface active de la cellule.

Quelques-unes des mesures reportées dans la littérature sont synthétisées dans le Tableau 1.3. Celui-ci montre la diversité des mesures réalisées, qui vont du stack à la mesure des densités de courant au niveau des dents des canaux [56] en passant bien sûr par la cellule. Il y a une importante diversité dans le type d'études reportées : influence des stœchiométries et des humidités des réactifs, de la température de la pile, de l'empoisonnement au CO... Ce constat est lié à la richesse d'informations pouvant être exploitée pour l'analyse de la gestion de l'eau au niveau local ce qui permet la validation de modèles, eux aussi, locaux. Par exemple, Candusso et al. [57] comparent les résultats de leur modélisation électromagnétique sur une cellule à des mesures de densité de courant.

Les principales limitations de cette méthode de diagnostic viennent des incertitudes de mesures qui peuvent atteindre 10 à 15% selon certains auteurs. La répartition des courants sur la plaque bipolaire (où s'effectue la mesure) peut être différentes de celle de l'électrode. D'autre part les capteurs sont suffisamment invasifs pour supposer un impact non négligeable sur le comportement électrique des cellules testées.

La mesure des densités de courant reste néanmoins une méthode privilégiée pour l'étude du transport de l'eau au niveau local. Une start-up allemande (*S++*) a même vu le jour à la suite de plusieurs travaux de recherche sur le sujet. Elle propose la commercialisation de capteurs de densités de courant sur-mesures, venant s'insérer à la place de la plaque bipolaire de la cellule.

Ref.	Type de Capteurs	Résolution	Surface active	Intégration en stack	Sujet d'étude
Stumper et al. [58]	Bloc de graphite entre la PBP et la GDL	11 x 11	240 cm ²	Non	Empoisonnement au C.O.
Noponen et al. [59]	Fil électrique introduit au travers de la GDL jusqu'à la membrane	12 x 4	25 cm ²	Non	Influence de la température
Mench et al. [60]	Plaque terminale segmentée, mesure active du courant	9 x 9	50 cm ²	Non	Stœchiométrie à la cathode, mécanisme de noyage
Wieser et al. [61]	Insertion de capteur à effet Hall dans la plaque terminale	5 x 8	600 cm ²	Non	Homogénéité des densités de courant
Candusso et al. [57]	Capteurs magnétorésistifs dans la plaque bipolaire	14 x 3	200 cm ²	Oui	Validation expérimentale de leur modèle
Schulze et al. [62]	Circuit imprimé contenant des résistances <i>shunt</i>	7 x 7	25 cm ²	Oui	Impact de l'humidification de l'hydrogène
Geske et al. [63]	Circuit imprimé contenant des résistances <i>shunt</i>	8 x 14	200 cm ²	Oui	Impact de la température de pile.
Freunberger et al. [56]	Fils d'or déposés sur la couche catalytique	-	1 cm ²	Non	Mesures des densités de courant sous les dents des PBP
Hauer et al. [64]	Mesures par Magnétotomographie	36 éléments	244 cm ²	Non	Impact de la stœchiométrie en air
Le Ny et al. [48]	Mesures du champ magnétique externe	10 cellules	25 cm ²	Oui	Localisation de dégradations au sein du stack

TABLE 1.3: Liste des principales techniques de mesures des densités de courants dédiées aux PàC.

3.1.4 Mesure de l'impédance des PàC

La mesure de l'impédance des PàC est réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique, abrégé E.I.S. en anglais. Wagner [65] fournit une très bonne description de l'E.I.S., de son principe de mesure et présente les principales propriétés liant l'impédance à la courbe de polarisation des PàC. Ses travaux sont présentés à la section 1.3 du Chapitre 2 lors d'une présentation plus détaillée des mesures d'impédance.

L'état de l'art effectué par Yuan et al. [66] présente les nombreux avantages de cette méthode. En effet, la mesure d'impédance permet de distinguer les processus électrochimiques (transport de charges, d'espèces, les réactions...) les uns des autres en fonction de leur fréquence caractéristique. Par exemple, Le Canut et al. [67] montrent la présence d'un lien fort entre impédance du stack à basse fréquence et le débit d'air coté cathodique. Cet effet est visible sur la Figure 1.12(a) où l'impédance basse fréquence augmente avec la diminution du débit, d'où l'apparition de condition de noyage. Ciureanu et al. [68] arrivent à discriminer les phénomènes responsables de la chute de tension de leur cellule lorsque l'humidification à la cathode est coupée. Selon eux, une chute d'humidification n'induit pas une augmentation de la résistance de membrane mais une diminution de la conductivité ionique dans la couche active liée à une déshydratation du ionomère qui la constitue partiellement. Enfin, Mérida et al. [69] identifie l'état de santé de leur cellule, noyée ou asséchée, à partir de l'impédance mesurée à des fréquences particulières. Yuan et al. [70, 27] s'appliquent quant à eux, à mesurer l'impact des conditions expérimentales sur les performances d'un stack et de chacune de ses cellules. Leurs mesures s'effectuent de manière multiplexée. Ils s'assurent donc que toutes les cellules soient en régime établi au bout d'une 1 heure de fonctionnement à 100 A, puis que le fonctionnement du stack ne varie pas entre la mesure de la première et de la dernière cellule. Ainsi ils montrent, grâce à l'impédance hautes fréquences, que les cellules du centre présentent une meilleure hydratation que celles des extrémités. Miller et al. [20] qui rapportent un nombre important d'études de stack par E.I.S., préconisent également l'instrumentation de chacune des cellules du stack. Mais selon eux, une mesure multiplexée n'est pas envisageable dès lors que l'on souhaite faire du diagnostic on-line ou plus simplement du suivi de dégradations. Il est en effet impossible de garantir une stabilité suffisante de l'état de santé du stack entre la mesure de la première et la dernière cellule. La seule solution consiste à utiliser un système de mesure synchrone multivoie.

Ces quelques exemples pris dans la littérature permettent de dresser la liste des avantages des mesures par E.I.S. :

1. elle est réalisée autour du point de fonctionnement de la cellule, elle est donc compatible avec un diagnostic on-line (contrairement à d'autres méthodes qui imposent de balayer une large gamme de courant, telle la courbe de polarisation).
2. elle permet de définir l'impact des conditions opératoires sur les performances.
3. elle permet de discriminer les différents phénomènes intrinsèques au fonctionnement des PEMFC.
4. elle est non intrusive, la tension est mesurée aux bornes des cellules. Elle peut donc être effectuée sur des cellules assemblées en stack.

Tous ces atouts ont permis aux mesures par E.I.S. de s'imposer comme la méthode la plus utilisée pour le diagnostic des PEMFC. Rezaei-Niya et al.[71] soulignent néanmoins quelques faiblesses. Notamment concernant le coût de l'instrumentation et les temps de mesures relativement longs (jusqu'à 10 minutes

pour les plus basses fréquences). De plus, l'interprétation de la signature fréquentielle reste toujours une difficulté. Alors qu'habituellement l'impédance aux basses fréquences est attribuée à la diffusion de l'air dans la GDL, récemment Scheider et al. [72, 73] ont montré que dans certaines conditions, une déviation du spectre d'impédance à ces fréquences peut apparaître. Les mesures ont été réalisées sur une cellule segmentée, elles sont présentées sur la Figure 1.12(b) à différentes positions le long des canaux (configuration parallèle). Ils attribuent ce biais à la technique de mesure de l'impédance elle-même. Selon eux, les oscillations de courant générées par la spectroscopie, génèrent également une oscillation de la concentration en air qui se propage dans les canaux et vient perturber les oscillations de tension en sortie de canal, déformant à son tour le spectre d'impédance mesuré. Leur hypothèse est confirmée par la mesure de l'oscillation de la concentration en air à la sortie de leur cellule. Enfin très récemment, ce résultat qui a été obtenu pour une géométrie de canaux en parallèle, a été étendu aux géométries ayant des canaux en serpentin par Zamel et al. [74]. Ils ont mesuré le même effet de déviation du spectre aux basses fréquences sur leur cellule segmentée.

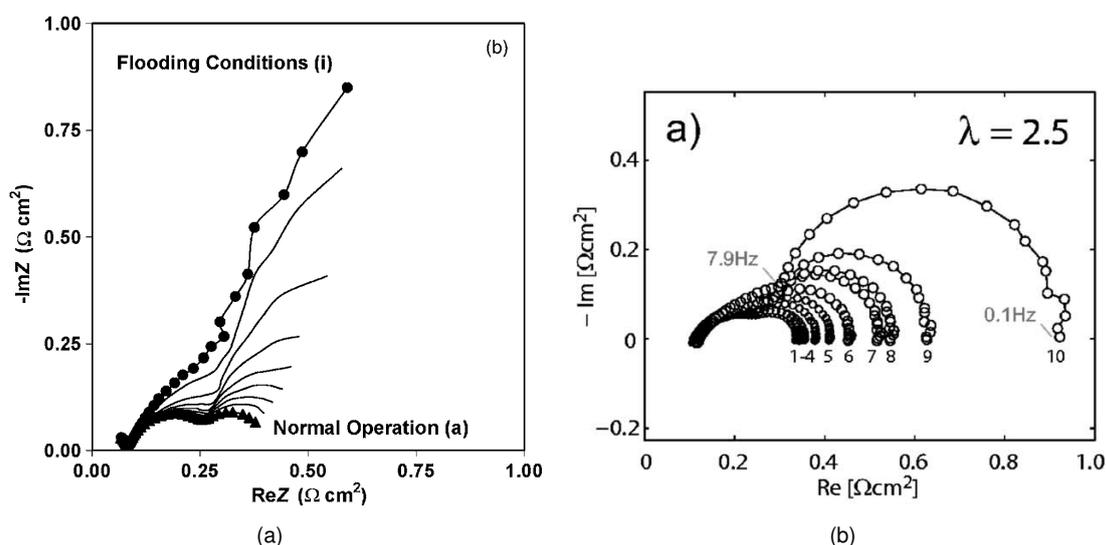


FIGURE 1.12: Exemples de mesures d'impédance reportés dans la littérature. (a) Sensibilité de l'impédance basses fréquences aux conditions opératoires (stœchiométrie), issu de [67] (b) Déviation du spectre due à un phénomène d'oscillation des gaz dans le canal. Les numéros en dessous des impédances indiquent la position dans le canal (1 : entrée, 10 : sortie). Résultats issus de [72].

3.1.5 Conclusion sur les méthodes de diagnostic

Pour résumer, cet état de l'art montre que les méthodes de diagnostic telles que l'imagerie ou la mesure des densités de courant sont les plus riches en informations. Elles permettent une analyse locale des mécanismes relatifs au transport de l'eau, ou l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les performances. Ces mesures sont plutôt dédiées aux aspects fondamentaux, comme la validation de modèles numériques multidimensionnels par exemple. Malgré tout, ces méthodes restent à la fois délicates à mettre en place du point (instrumentations assez lourdes), et invasives pour ce qui concerne la mesure des densités de courant. Enfin, mise à part les mesures du champ magnétique, elles sont difficilement adaptables au diagnostic d'un stack et de ses cellules.

Ainsi, la mesure par spectroscopie apparaît comme le bon compromis. Bien que ce soit la plupart du temps une mesure globale, elle permet néanmoins de discriminer l'ensemble des phénomènes électrochimiques. Elle est de plus non invasive et s'adapte très bien à la mesure en stack, où chacune des cellules peut être instrumentée. Les faiblesses soulignées par Rezaei-Niya et al.[71] concernant son interprétation délicate sont généralement compensées par le développement de modèles fréquentiels. Une bibliographie sur ce sujet est proposée au paragraphe suivant.

3.2 Modélisations dédiées à l'analyse des mesures par E.I.S.

La littérature recense principalement trois types de modélisation de l'impédance des PEMFC. La plus populaire repose sur une approche dite des circuits électriques équivalents. L'impédance est obtenue grâce à l'assemblage de différents composants électriques tels que des résistances, des condensateurs ou des bobines. La seconde propose un modèle d'impédance à puissances non entières qui permet de prendre en compte la porosité et l'hétérogénéité des électrodes. Ces outils ont été notamment développés au LAPLACE au cours de différentes thèses [75, 76, 77]

La seconde approche repose sur des systèmes d'équations aux dérivées partielles. Elles sont obtenues à partir des différentes lois de la physique décrivant le transport des charges, des espèces, ou encore les réactions électrochimiques.

3.2.1 Approche circuit électrique équivalent

Ces modèles sont basés sur l'analogie qui existe entre le comportement fréquentiel des PEMFC et les composants des circuits électriques. Chaque phénomène de la pile est relié à un composant électrique : par exemple le transport des charges dans la membrane est représenté par une simple résistance, la réaction électrochimique par une autre résistance en parallèle d'une capacité et ainsi de suite pour l'ensemble des phénomènes.

Un exemple de circuit électrique équivalent proposé par Ciureanu et al. est présenté sur la Figure 1.13(a). La plupart d'entre eux sont basés sur un réseau de résistances et de capacités en parallèle [68, 78, 79, 80, 81] plus ou moins complexe. Le succès de ces modèles tient dans leur simplicité de résolution, très souvent analytique. Ce qui en fait des outils simples, rapides et efficaces pour l'analyse des mesures. A titre d'exemple, Fouquet et al. [25] basent leur outil de diagnostic de l'état de santé d'un stack sur cette approche. Selon la valeur des composants de leur circuit équivalent (identifiée à partir de mesure E.I.S.), ils arrivent à définir différents états : noyage, assèchement ou sains.

Certains phénomènes ne peuvent néanmoins être pris en compte par un composant électrique. C'est le cas par exemple de la diffusion des gaz dans la GDL. Elle a donc été remplacée par une impédance dite de Warburg que Randle [82] a intégré dans son modèle électrique. Une démonstration ainsi qu'une étude de ce modèle sont données à la section 2.2 du Chapitre 2. Une autre difficulté de modélisation concerne également le caractère diffusif des charges qui se traduit par une pente à 45° sur l'impédance, voir Figure 1.13(b). Un condensateur ne pouvant rendre compte de ce phénomène, deux solutions sont proposées. Soit l'ajout d'un CPE (*Constant Phase Element*) [25], soit l'ajout d'un circuit dit *transmission line equivalent circuit* [83, 84]. Celui-ci consiste en une succession de résistances et de capacités en parallèle, voir Figure 1.13(c).

Outre ces problèmes de modélisation, l'analyse de l'état de santé des PEMFC par ces modèles reste

délicate. Bien que Fouquet et al. [25] aient prouvé la pertinence de ces modèles pour le diagnostic on-line, ils notent tout de même la difficulté de discriminer entre eux les différents phénomènes de diffusion lors d'une tentative d'interprétation "physique" des valeurs de paramètres identifiés. En effet, la limitation de diffusion qui se traduirait par une chute de la concentration à l'interface membrane/électrode est-elle due à une limitation de la diffusion de l'oxygène dans la GDL ou dans l'électrode elle-même ? Ainsi, bien qu'il y ait une analogie entre la réponse fréquentielle de la pile et les circuits électriques équivalents, ceux-ci ne sont pas complètement représentatifs des phénomènes physiques.

D'autres modélisations dits modèles boîtes noires sont également utilisées pour le diagnostic. Elles sont basées sur des concepts tels que les réseaux de Neurones ou Bayésiens [85]. Ils ne seront pas abordés dans ces travaux.

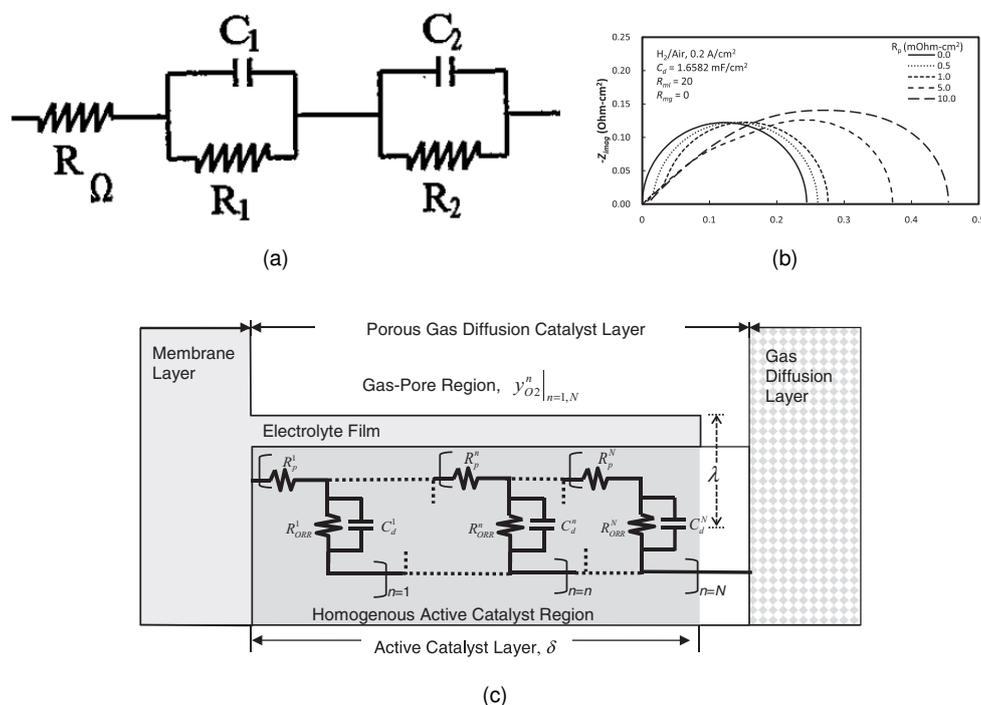


FIGURE 1.13: (a) Exemple de circuit électrique équivalent, issu de [68]. (b) Spectre d'impédance présentant une pente à 45° aux hautes fréquences dans le plan de Nyquist [83]. (c) Le Transmission line equivalent circuit [83].

3.2.2 Approche basée sur les modèles physiques

Le développement de modèles multiphysiques pour l'analyse du comportement fréquentiel des PEMFC a vu le jour plus récemment. Les premiers travaux sur le sujet ont été publiés par Springer et al. [86] en 1996. Ils présentent un modèle monodimensionnel prenant en compte le transport des réactifs dans la GDL et l'électrode, le transport des charges et enfin la réaction électrochimique. Bien que la validation expérimental reste qualitative, leurs résultats numériques reproduisent les tendances observées expérimentalement de manière satisfaisante et notamment l'impédance à 45° aux hautes fréquences. Leur

modèle permet ensuite d'effectuer une étude de sensibilités des paramètres de dimensionnement (épaisseur des composants, taux de platine...) sur les performances électrochimiques. Cette étude permet de dégager des pistes concernant la fabrication de PEMFC plus performantes. C'est l'une des principales utilisations, encore aujourd'hui des modèles physiques d'impédance.

D'autres modélisations ont depuis été reportées dans la littérature [87, 88]. Par exemple Baustita et al. [89] développent un modèle qui permet le calcul de l'impédance d'anode et de cathode. Ils comparent ainsi l'impact des conditions opératoires sur chacune des deux électrodes et concluent, d'après leur modèle, que la diffusion de l'air à la cathode est le phénomène qui pilote les performances de la cellule. Les travaux de thèse de J. Mainka [90] s'intéressent à l'impact de la diffusion de l'eau dans la GDL sur les performances. La comparaison de son modèle d'impédance à des mesures sur une cellule segmentée lui permet de quantifier ce phénomène. Elle montre notamment que le flux d'eau dans la GDL peut interagir sur la diffusion de l'air. Ces deux exemples illustrent le potentiel d'analyse physique des phénomènes qui peut être effectuée grâce à la modélisation physique de l'impédance des PEMFC.

Enfin, très récemment plusieurs modélisations pseudo 2D ont vu le jour. Leur but est d'une part de prendre en compte la variation de la stœchiométrie le long du canal, et d'autre part de fournir une explication théorique à l'impédance de canal observée par Schneider et al.. Ainsi les études numériques de Kulikovsky [91] et de Maranzana et al. [92] ont su reproduire la déviation du spectre d'impédance aux basses fréquences. Leur modèle a également montré d'une part que la présence d'oscillations de la concentration en air dans les canaux est bien responsable du biais sur l'impédance et d'autre part que la déviation du spectre dépend de la stœchiométrie en air. Maranzana et al. proposent à l'issue de leurs travaux un nombre adimensionnel permettant d'estimer l'impact de ce phénomène sur la mesure d'impédance. Pour finir, Kulikovsky illustre la part de l'impédance dite de canal sur l'impédance globale, présentée sur la Figure 1.14. Les contributions de la cinétique électrochimique, du transport des gaz dans la GDL puis dans le canal sont visibles.

A notre connaissance, la plupart des études basées sur des modèles physiques d'impédance ne fournissent qu'une analyse qualitative des résultats. Peu de validations expérimentales où les paramètres des modèles physiques sont identifiés à l'aide d'outils d'optimisation sur les mesures d'impédance ont été recensées. A titre d'exemple, les deux études précédentes de Kulikovsky et Maranzana et al. n'ont pas subi de validation expérimentale. Les paramètres de leur modèle sont uniquement issus de la littérature et non pas identifiés à partir des mesures.

Enfin, d'une manière générale les modélisations multiphysiques de l'impédance des PàC ont toujours été peu utilisées pour le diagnostic du fait de leur temps de calcul important. Néanmoins, les récents progrès de l'informatique et des méthodes de résolution numérique permettent aujourd'hui à cette approche d'être une alternative crédible pour répondre aux limitations d'interprétation posées par les modèles électriques [93]. A titre d'exemple, les travaux de thèse de M. Le Ny [94] sur le développement d'un modèle 3D électromagnétique d'un stack complet ont montré leur pertinence pour le diagnostic des performances et l'étude de la propagation de défauts de cellule en cellule.

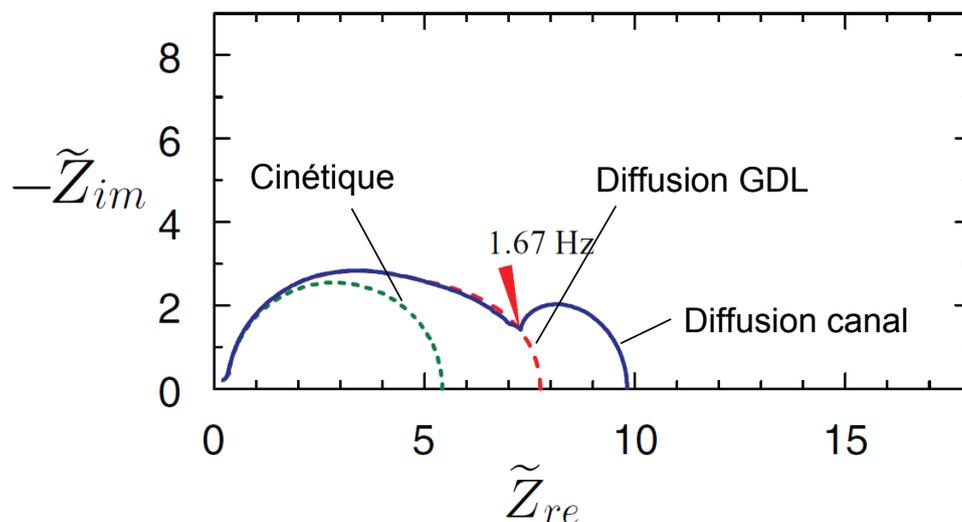


FIGURE 1.14: Résultats numériques de Kulikovsky [91]. Du spectre d'impédance globale en bleu sont extraites les parts relatives à la cinétique électrochimique et à la diffusion dans la GDL. L'impédance du canal est visible sur la partie droite du spectre.

3.3 Synthèse

Chacune des étapes nécessaires pour aboutir au diagnostic de l'état de santé des PEMFC a pu être abordée. La littérature a montré que pour chacune d'entre elle, différentes approches pouvaient être mises en place. Nous en faisons ici la synthèse :

1. L'acquisition des données par une méthode expérimentale. L'état de l'art a révélé une grande diversité de techniques. Néanmoins il ressort que la spectroscopie d'impédance reste la plus pertinente. Elle est non invasive, s'adapte très bien au diagnostic de stack et de leurs cellules si elle est effectuée de manière synchrone. Enfin, elle permet une étude séparée des différents phénomènes électrochimiques [66, 71]. Elle s'impose peu à peu comme un standard dans l'étude des PEMFC bien que la plupart des études recensées concernent les mono-cellules. De plus, la difficulté d'interprétation des signatures fréquentielles a été soulevée à plusieurs reprises.
2. Le traitement des mesures via la modélisation. Cette étape vient palier la difficulté d'interprétation des mesures évoquée à l'étape n°1. Des deux approches qui se dégagent de la littérature, celle basée sur les circuits électriques équivalents est de loin la plus populaire. Elle a déjà montré à maintes reprises ses atouts pour le diagnostic on-line, et la caractérisation de l'état de santé des PEMFC. Néanmoins cette approche manque toujours de lien avec la physique des PàC et la grande simplicité de ces modèles ne peut rendre compte de tous les phénomènes. Ces inconvénients viennent limiter le diagnostic. C'est pourquoi ces dernières années, une approche basée sur des modèles multiphysiques a vu le jour. Bien qu'elle reste encore marginale comparée à l'approche des modèles électriques, que les résultats obtenus se limitent souvent à la seule comparaison qualitative avec les mesures, de récentes études ont pu montrer tout le potentiel de cette approche pour la description des phénomènes électrochimiques, des mécanismes de transport de

l'eau et de la prise en compte des conditions opératoires sur la réponse fréquentielle. Ainsi l'utilisation de ce type de modèle comme outil de diagnostic permettrait une meilleure caractérisation de l'état de santé.

3. La définition de critères permettant la caractérisation d'un état de santé. La section 2.2.1 de ce chapitre a montré que l'impact de l'eau est visible sur un nombre important de paramètres caractérisant le fonctionnement de la pile [31], la valeur de chacun pouvant être corrélée à une teneur en eau d'un domaine particulier. D'une manière générale, la littérature s'accorde sur ce point, plusieurs grandeurs physiques caractéristiques du fonctionnement des PEMFC sont prises comme indicatrices de sa teneur en eau. Le calcul ou la mesure directe de celles-ci permet finalement d'aboutir à la caractérisation de l'état de santé d'une part et au diagnostic d'éventuelles dégradations d'autre part.

4 Placement de la thèse et objectifs

La synthèse bibliographique précédente a permis de souligner la nécessité d'instrumenter l'ensemble des cellules lors de leur fonctionnement en stack. De nombreuses problématiques spécifiques à cette configuration ont été recensées : hétérogénéités des performances, défaut d'alimentation en réactif, propagation de dégradations de cellule en cellule. Actuellement, ces problématiques ne sont pas encore suffisamment comprises pour qu'il soit possible d'y apporter une réponse satisfaisante.

D'autre part, cette synthèse a également pu montrer que le diagnostic basé sur les modèles électriques présente des limitations en terme de description des phénomènes électrochimiques ou de transport de l'eau. D'un autre côté, plusieurs modèles multiphysiques d'impédance ont pu montrer leur capacité à décrire finement le comportement des PEMFC.

Ainsi, les travaux de cette thèse proposent la réponse suivante à ces constats. Tout d'abord une station de test par E.I.S. multivoies est développée afin de pouvoir mesurer l'impédance du stack et de ses cellules simultanément. L'analyse des mesures est ensuite effectuée par un modèle multiphysique développé dans le but d'être intégré à une procédure de diagnostic. Cette approche originale va être testée sur un stack MES-SA de seize cellules.

Grâce à l'utilisation de ce modèle physique, la caractérisation de l'état de santé des cellules va être améliorée et plus détaillée qu'elle ne l'est avec les modèles électriques. Ceci va alors permettre de répondre à plusieurs problématiques encore ouvertes aujourd'hui, telle que la stratégie la plus optimale pour humidifier un stack en fonctionnement ; ou comment la dégradation d'une cellule peut impacter le fonctionnement d'une ou plusieurs autres cellules au sein du stack.

Les problématiques générales de ces travaux peuvent se décomposer en trois objectifs :

1. Le développement de plusieurs modèles multiphysiques du comportement quasi-statique et fréquentiel des PEMFC. Le but est d'obtenir des outils suffisamment complets pour prendre en compte l'ensemble des mécanismes à l'origine de l'impédance des PEMFC. L'analyse de ces premiers résultats permettra d'établir un cahier des charges pour la construction d'un modèle physique dédié au diagnostic.
2. La mise en place d'une station de test pour la mesure de l'impédance de l'ensemble des cellules

composant un stack avec des conditions opératoires contrôlées. Ce banc permettra à la fois la validation des modèles développés et l'étude expérimentale des performances d'un stack.

3. Le développement d'un outil de diagnostic. Il devra permettre la caractérisation de l'état de santé de toutes les cellules composant le stack, la quantification de leurs performances et l'identification de dégradations spécifiques lors leur fonctionnement. Cet outil aidera l'utilisateur à mettre en place des stratégies d'amélioration des performances (en jouant sur les conditions opératoires) et à détecter une ou plusieurs dégradations avant qu'elles ne deviennent critiques pour la santé du stack et de ses cellules.

Modélisations multiphysiques du comportement fréquentiel des PEMFC

Sommaire

1	Généralités et définitions	34
1.1	Physique des piles à combustible à membrane échangeuse de protons	34
1.2	Caractéristique courant/tension : la courbe de polarisation	42
1.3	Signature fréquentielle : impédance d'une PàC	44
2	Modélisation basée sur les circuits électriques équivalents	45
2.1	Circuit électrique équivalent : le modèle de Randles	45
2.2	Impédance de Warburg : définition	46
2.3	Validation expérimentale	47
2.4	Limitations des modèles électriques	49
3	Modélisation multiphysique d.c. et a.c. : résolution bidimensionnelle par éléments finis 52	
3.1	Présentation générale	52
3.2	Modèle	53
3.3	Études de sensibilité	60
3.4	Conclusions	63
4	Modélisation multiphysique : résolution pseudo 2D	64
4.1	Cahier des charges	64
4.2	Description du modèle	65
4.3	Résultats et validations	70
4.4	Conclusions sur la modélisation pseudo 2D	75
5	Conclusions sur les modèles	75

QUEL que soit l'outil de diagnostic utilisé, celui-ci repose sur un modèle. Plus spécifiquement pour les PàC, celui-ci peut être basé sur une simple expression analytique, un circuit électrique équivalent ou plus rarement sur un modèle physique. Le développement de modèles pour le diagnostic doit répondre à un compromis entre précision et temps de calcul suffisamment court pour être utilisés dans des algorithmes d'optimisation. Une part importante des travaux reportés dans ce manuscrit a donc été consacrée à l'étude des modèles existants, à la mise en avant de leurs limitations, puis au développement de nouveaux modèles basés sur la physique des PàC. Le choix a été fait ici d'orienter la construction d'un modèle sur cette approche dite physique plutôt qu'électrique, comme de nombreuses autres études reportées dans la littérature [2], afin d'enrichir à terme le diagnostic par E.I.S..

Ce chapitre se découpe en quatre sections. Les bases de la modélisation sont tout d'abord introduites au travers de la description des différents phénomènes et de leurs lois mathématiques associées. Puis, un point sur les limitations des modèles électriques est abordé en section 2. Cette partie présente le plus célèbre d'entre eux, le modèle de Randles. Les résultats obtenus sont comparés à des mesures faites sur le stack 16 cellules. A l'issue de cette étude, une liste des avantages et inconvénients est dressée. Enfin les sections 3 et 4 présentent deux modélisations de PàC. La première effectuée sous COMSOL® décrit le comportement quasi-statique et fréquentiel d'une cellule 2D complète (anode et cathode). Les résultats, comparés à des mesures de la littérature, viennent confirmer la pertinence des modèles physiques quant à la caractérisation de l'état de santé d'une PàC. Enfin, basée sur ces conclusions, une modélisation pseudo 2D [91, 95] est présentée en fin de chapitre. Ces derniers travaux introduiront le modèle utilisé dans l'outil de diagnostic présenté au chapitre suivant.

1 Généralités et définitions

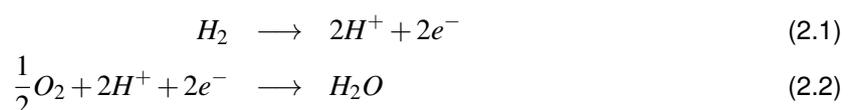
1.1 Physique des piles à combustible à membrane échangeuse de protons

Trois phénomènes fondamentaux doivent être décrits dans une PàC type PEM : le transport des charges électroniques et ioniques, le transport des espèces (réactifs et produits) et enfin le transfert de charges et de masse via les réactions électrochimiques. Chacun d'entre eux est décrit par leur loi propre, telles que la loi d'Ohm, les équations de Navier-Stokes ou encore la cinétique de Tafel. Ce n'est que leur résolution couplée qui permet de décrire le comportement d'une pile. Cette première section propose un descriptif qualitatif et quantitatif de chacun de ces phénomènes.

1.1.1 Phénomènes électrochimiques

Description de l'électrochimie d'une PàC

La réaction d'oxydo-réduction des PEMFC présentée au Chapitre 1, peut se décomposer en deux demi-réactions :



Celles-ci font apparaître la réaction d'oxydation de l'hydrogène (ROH) en deux protons ainsi que la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) avec ces mêmes protons en eau. La production d'électricité

est obtenue grâce à la séparation de ces deux réactions dans deux électrodes distinctes séparées d'un conducteur ionique. Dans le cas contraire (sans électrode), la réaction oxygène/hydrogène ne produit uniquement que de la chaleur par combustion des réactifs. Chacune de ces électrodes, anode et cathode, est composée d'un ensemble polymère, catalyseur et fibres, constituant un milieu poreux aux gaz, permettant l'accès des réactifs et l'évacuation des produits. Ces trois éléments constituent *le point triple* appelé aussi zone de triple contact [96], comme schématisé sur la Figure 2.1. C'est uniquement la combinaison de tous ces éléments au même endroit qui permet la séparation de la molécule de dihydrogène en protons, l'évacuation des électrons vers le circuit extérieur et l'acheminement des réactifs à travers les fibres de carbone. En somme, le point triple est le lieu de la réaction électrochimique.

Concernant le catalyseur, il a pour rôle de favoriser la réaction en aidant la rupture des liaisons covalentes des molécules (dihydrogène ou dioxygène ici) afin de les décomposer en sous-produit. Une illustration de ce phénomène est décrit en 3 étapes Figure 2.1 avec comme exemple l'oxydation de l'hydrogène. Premièrement, le dihydrogène pénètre jusqu'aux sites catalytiques (étape n°1) où il rencontre ce point triple. Le catalyseur "attire" alors les électrons de la liaison covalente du dihydrogène lui permettant de se scinder en deux pour venir se fixer au grain de platine : étape n°2. Puis, la dernière étape conduit au "relâchement" de l'atome d'hydrogène dans la matrice polymère sous sa forme d'ion : le proton. Les électrons quant à eux prennent le chemin des fibres conductrices pour rejoindre le circuit externe (étape n°3). Le processus se répète à l'arrivée d'une nouvelle molécule de dihydrogène. Le même processus peut être décrit lors de la RRO coté cathodique. De plus amples détails sur les mécanismes réactionnels sont très bien décrits dans les travaux de J. Mainka [90].

Deux facteurs sont primordiaux en terme d'efficacité de catalyse : la nature du métal et sa surface active disponible. Dans le cas des PEMFC, le platine est celui qui présente les meilleures propriétés électrochimiques [97]. L'état de l'art de la fabrication des couches catalytiques effectué par Litster et al. [98] montre que les performances optimales sont obtenues avec un dépôt en spray d'un mélange de carbone, platine et PTFE assurant un nombre suffisant de points triples. Les concentrations optimum de platine (entre performance et coût de la matière première) sont données autour de $0,4 \text{ mg/cm}^2$ [37].

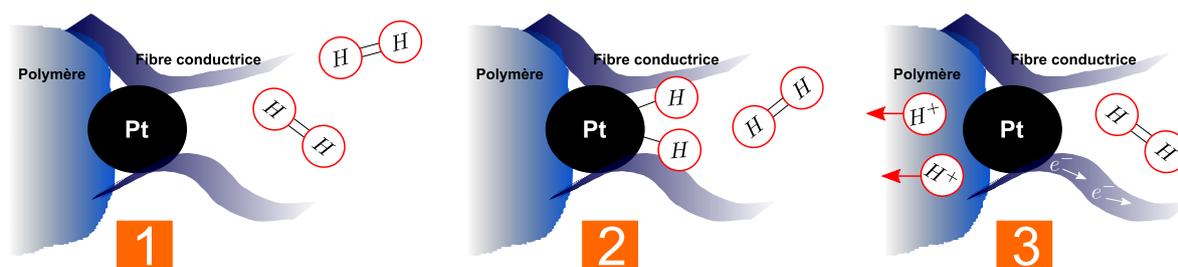


FIGURE 2.1: Étapes de l'opération d'oxydation de l'hydrogène en présence d'un catalyseur : le platine.

Électrochimie à l'équilibre thermodynamique

Par définition, une réaction électrochimique est à l'équilibre thermodynamique lorsqu'aucun courant n'est produit. La production de courant est donc un état hors équilibre, nous parlerons alors de cinétique électrochimique, notion décrite au paragraphe suivant. Une PàC étant à l'équilibre en circuit ouvert, il est alors possible de définir une tension de référence appelée potentiel de référence E^{ref} . C'est la variation d'énergie entre l'hydrogène et l'eau qui conduit à la création de ce potentiel. Celui-ci se calcule à partir de l'enthalpie libre de Gibbs ΔG de la réaction H_2/O_2 , qui s'écrit comme suit :

$$E^{ref} = \frac{\Delta H - T.\Delta S}{n.F} = \frac{\Delta G}{n.F} = 1,23V \quad (2.3)$$

Avec ΔH l'enthalpie de réaction et ΔS l'entropie formée à la température T . A noter que ce résultat n'est valable, d'après [99], que dans le cas où l'eau est formée sous forme liquide. Sa création sous forme vapeur induirait une baisse du potentiel de référence à 1,18 V. Cette hypothèse reste néanmoins controversée puisque certains auteurs montrent qu'il n'existerait pas de différence entre ces deux cas [100].

A partir de cette définition du potentiel de référence, il est alors possible de définir un rendement thermodynamique théorique maximal appelé Θ , basé sur la relation 2.3. Pour une PàC fonctionnant à 25°C, il se calcule comme suit :

$$\Theta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237(\text{kJ})}{285(\text{kJ})} = 0,83 \quad (2.4)$$

Une comparaison avec le rendement de Carnot est donné par F. Barbir [101], il apparait clairement qu'à faible température ($T < 700^\circ\text{C}$) les PàC présentent une efficacité largement supérieure à celle des cycles thermodynamiques.

Enfin, la loi de Nernst permet le calcul du potentiel de pile à vide (et donc à l'équilibre thermodynamique) en prenant en compte les concentrations des réactifs et des produits au niveau des électrodes [97]. Il s'écrit dans le cas de la réaction oxygène/hydrogène :

$$E_{rev} = E^{ref}(T) + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{[H_2].[O_2]^{0,5}}{[H_2O]} \right) \quad (2.5)$$

Où $[H_2]$ est la concentration molaire du dihydrogène, de même pour l'oxygène. Dans le cadre d'un fonctionnement classique d'une PàC : hydrogène pur, air ambiant et production d'eau sous forme liquide, ce potentiel de Nernst est d'environ 1,21 V à 298 K, soit très proche du potentiel de référence à 1,23 V [4]. Néanmoins en pratique, le potentiel à vide E^{OCV} des PàC se situera autour de 1 V. L'origine de cet écart se situe principalement dans les défauts de l'assemblage et de montage : d'infimes court-circuits (appelés courants de fuite ou courants internes) peuvent être présents, l'hydrogène peut également traverser en faible quantité la membrane, phénomène appelé "crossover" [102], conduisant à une diminution de la pression partielle d'hydrogène, et donc de sa concentration, au sein de l'électrode.

Cinétique électrochimique

Celle-ci décrit les processus hors équilibre lorsque du courant est produit par la pile. Cette production entraîne deux effets notables : une consommation/production des réactifs/produits et l'apparition de surtensions liées aux irréversibilités de réaction.

Le débit molaire \dot{N}_k (mol/s) de consommation/production des différentes espèces est quantifié par les lois de Faraday, celui-ci est proportionnel au courant :

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2.F} \quad (2.6a)$$

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{I}{4.F} \quad (2.6b)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{I}{2.F} \quad (2.6c)$$

Avec I le courant de pile en Ampère, F la constante de Faraday qui est de 96485 C/mol.

Concernant l'apparition des surtensions en fonction du courant, ce phénomène est décrit par la loi de Butler-Volmer, c.f. équation 2.8. Elle relie de façon non-linéaire l'augmentation des irréversibilités, appelées surtensions η , à la densité de courant j produite en fonction des caractéristiques propres à chacune des réactions et électrodes : courants d'échange i_0 , conditions opératoires, catalyseur... Les surtensions quant à elles, se définissent comme l'écart entre le potentiel de référence E^{ref} et le potentiel de fonctionnement E relatifs à chacune des électrodes, c.f. Figure 2.2 :

$$\eta = E - E^{rev} \quad (2.7)$$

$$j = i_0 \cdot \left[\frac{c_{red}}{c_{red}^{ref}} \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{c_{ox}}{c_{ox}^{ref}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2.8)$$

avec c_{red} et c_{ox} les concentrations des réactifs. Le coefficient de transfert de charges α et le courant d'échange i_0 propres à la demi-réaction dépendent également des espèces concernées, des conditions opératoires et du catalyseur employé, comme décrit dans la thèse de T. Colinart [37]. Les plages de valeurs généralement fournies par la littérature sont résumées dans le Tableau 2.1. Les valeurs de ces paramètres s'étalent sur une plage de parfois plusieurs ordres de grandeur, comme par exemple pour les courants d'échange de 10^{-6} à 10^{-9} A/cm². Plusieurs raisons à cela :

- difficultés expérimentales pour mesurer ces paramètres in-situ.
- sensibilité importante de ces paramètres aux conditions opératoires.
- grande disparité des technologies de pile (différents type de Nafion sont disponibles pour la membrane par exemple...)

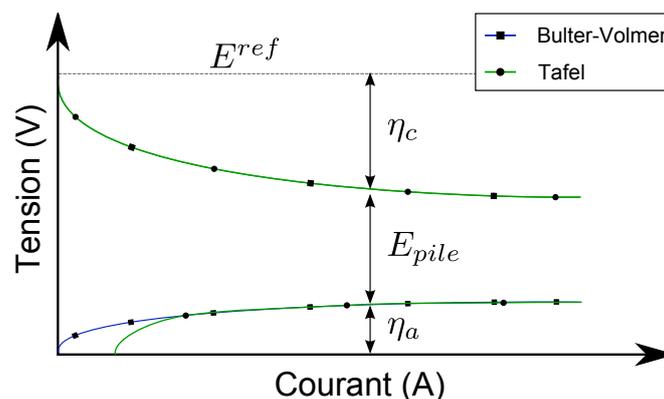


FIGURE 2.2: Illustration de l'évolution des surtensions anodique et cathodique autour de leur potentiel de référence. Les relations de Butler-Volmer et de Tafel sont illustrées dans les deux cas, anode et cathode.

Une simplification à la relation 2.8 peut être effectuée dans le cas où les surtensions sont importantes ($\eta > 0,1$ V). En effet, le terme : $\exp\left(-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right)$ devient négligeable devant le second : $\exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right)$, la relation de Butler-Volmer 2.8 s'écrit alors :

– à l'anode, les surtensions sont positives, l'équation 2.8 devient :

$$\eta_a = \frac{R.T}{(1 - \alpha).n.F} \ln \left(\frac{j}{i_0 \cdot \frac{c_{red}}{c_{red}^{ref}}} \right) \quad (2.9)$$

– à la cathode, les surtensions sont négatives, l'équation 2.8 devient :

$$\eta_c = -\frac{R.T}{\alpha.n.F} \ln \left(\frac{j}{i_0 \cdot \frac{c_{ox}}{c_{ox}^{ref}}} \right) \quad (2.10)$$

Ces relations sont semblables à la loi empirique déterminée par Tafel en 1905 :

$$\eta = b \cdot \ln \left(\frac{j}{i_0} \right) \quad (2.11)$$

Avec b la pente ou coefficient de Tafel, généralement exprimée en mV/dec. Néanmoins, pour plus de clarté, l'unité de la pente de Tafel est donnée en Volt dans tout le manuscrit, la loi de Tafel étant écrite à partir du logarithme base e et non base 10 dans notre cas (c.f. eq. 2.11). Le lien entre les deux unités est un simple facteur de proportionnalité égal à 2,3.

Dans la pratique, la relation de Tafel pourra être utilisée pour décrire la cinétique de la cathode puisqu'elle conduit aux mêmes surtensions, alors que pour celle de l'anode qui possède des surtensions plus faibles, il peut être préférable d'utiliser Butler-Volmer. Cet exemple est illustré sur la Figure 2.2, où une déviation est visible proche du potentiel de référence de l'anode à 0 V. Par ailleurs, l'écart de potentiel entre les deux demi-réactions permet d'obtenir le potentiel de fonctionnement de la pile lors du transfert de charges. Les phénomènes de transport des charges font l'objet de la section suivante.

Paramètres	Anode	Cathode
E^{rev} (V)	0	1,23
i_0 (A/cm ²)	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-6} - 10^{-9}$
α (-)	0,5	0,2-1
b (mV)	3-10	20-110

TABLE 2.1: Gammes de valeurs des paramètres électrochimiques à l'anode et la cathode. Elles sont issues de [37, 68, 97, 101, 103, 104]. et pour la plupart obtenues in-situ lors de mesures de courbes de polarisation et/ou d'impédance électrochimique.

1.1.2 Transport de charges

Les phénomènes de transport des charges des PàC vont être abordés ici. Un bref descriptif des équations générales est tout d'abord effectué, puis les phénomènes de capacité double couche dans les électrodes sont détaillés. Enfin comme précédemment, une synthèse des valeurs de conductivités électriques et ioniques des matériaux de PEMFC est présentée, leur sensibilité aux conditions opératoires (humidité, température) est également détaillée.

Équations générales

Deux types de porteurs charges sont présents dans les PEMFC : les électrons e^- et les protons H^+ .

Bien que possédant des charges opposées, ils sont tous deux régis par la loi d'Ohm qui relie la densité de courant au gradient de potentiel. Dans le cadre des PàC, cette loi pourra également s'écrire en fonction du gradient de surtension plutôt que de potentiel. Ainsi nous obtenons :

$$\vec{j} = -\sigma \cdot \vec{\nabla} \eta \quad (2.12)$$

Avec σ la conductivité électrique (S/m). La seconde relation importante est celle de la conservation des charges. De manière générale, il est possible de l'écrire sous la forme suivante :

$$C \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}) = \dot{S} \quad (2.13)$$

Avec C une capacité double couche exprimée en F/m³ et \dot{S} un terme source. Ce dernier est nul dans le cas d'un transport purement diffusif, telle que dans la membrane. Dans le cas d'un transfert de charges ou d'espèces, telle que dans l'électrode, il est égal à la cinétique électrochimique.

La résolution des relations 2.12 et 2.13 ne pose pas de problème particulier, la difficulté dans le cadre des PàC réside dans la détermination des propriétés électriques. Celles-ci sont une nouvelle fois très dépendantes des conditions de fonctionnement telle que l'hygrométrie ou la température de la pile, comme nous le verrons aux paragraphes suivants concernant la conductivité ionique.

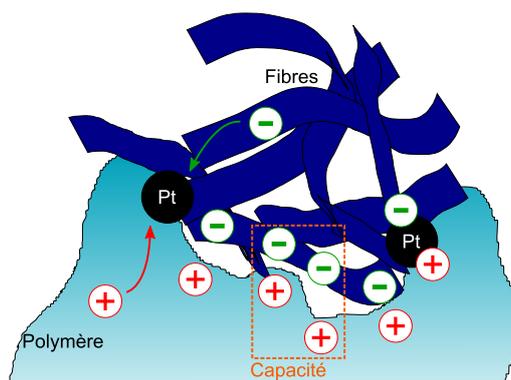


FIGURE 2.3: Schéma de la formation d'une capacité double couche dans une électrode. Les charges positives sont associées aux protons tandis que celles négatives sont associées aux électrons.

Capacités électriques

Les capacités, dites de double couche, sont uniquement présentes dans les électrodes. Elles se forment comme dans le cas d'un condensateur : deux conducteurs séparés par un diélectrique, comme schématisé sur la Figure 2.3. En effet, seuls les grains de platine assurent la continuité de potentiel entre les fibres et le polymère. Or ils ne sont pas répartis uniformément à l'interface des deux matériaux, les espaces libres forment une isolation entre protons et électrons : il y a donc présence d'une capacité. Les charges de signe opposé s'attirent et restent stockées en "vis à vis". Cette capacité est très importante lors des régimes transitoires ou périodiques puisqu'elle peut générer des pics/absorptions de courant lors de son chargement/déchargement. Enfin, celle-ci est clairement détectable par E.I.S puisque que responsable, entre autre, du demi-cercle aux moyennes fréquences (~ 100 Hz), c.f. section 1.3. La littérature

considère généralement cette capacité comme indépendante du potentiel [84] et situe généralement sa valeur autour de 200 F/m².

Conductivités électriques

Celles-ci dépendent bien évidemment des matériaux utilisés, et sont généralement très bien connues pour les fibres des couches de diffusion ainsi que pour les plaques bipolaires. Le Tableau 2.2 résume également les gammes de valeurs généralement admises dans la littérature.

La difficulté majeure repose alors sur la détermination de la conductivité ionique de la membrane. Pour bien comprendre, il faut s'intéresser au processus mis en jeu lors du transport des charges dans le polymère, très bien décrit par Werber et al. [11], ainsi que dans les travaux de T. Colinar [37]. Pour circuler dans la membrane, les protons ont besoin des molécules d'eau. Ils viennent se fixer à celles-ci pour former l'ion H_3O^+ qui peut ensuite traverser la membrane. Ainsi plus la quantité d'eau dans le polymère est importante, plus le nombre de protons transportés pourra l'être aussi : la conductivité ionique est fonction de la teneur en eau de la membrane. A titre d'exemple Springer et al. [105] proposent la corrélation suivante pour la conductivité σ_m (S/m) des membranes Nafion® en fonction de la teneur en eau et de leur température :

$$\sigma_m = (0,005139.\lambda - 0,00326) \cdot \exp\left(1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (2.14)$$

Avec λ la teneur en eau de la membrane, définie dans les travaux de Zawodzinski et al. [33] pour le Nafion® notamment. Celle-ci quantifie le nombre de protons par site sulfonique (SO_3^-) dans le polymère, elle est sans unité. De nombreuses autres relations semi-empiriques de la conductivité des membranes existent et sont résumées de manière exhaustive dans les travaux de Jiao et Li [21].

Paramètres	Valeur	Références
Membrane	0,01-10	[33, 101, 105]
GDL	180	[101]
Plaques bipolaires	150000	[101]

TABLE 2.2: Valeurs des conductivités électriques en S/m pour les différents constituants d'une PEMFC

1.1.3 Transport d'espèces

Le transport d'espèces ne concerne ici que les réactifs, oxygène et hydrogène, et l'eau sous forme vapeur. Aucun transport en phase liquide ne sera considéré dans nos travaux.

Diffusif

Ce mode de transport est basé sur le gradient de concentration molaire, il est à l'œuvre dans les milieux poreux telles que la couche de diffusion, ou l'électrode des PàC. Deux lois majeures permettent de le décrire, la loi de Fick et de Stefan-Maxwel. La première considère que les différentes particules de l'espèce considérée se déplacent indépendamment les unes des autres : elles n'ont aucune interaction entre elles. Elle relie donc simplement le flux molaire N_k au gradient de concentration, pondéré d'un

coefficient de diffusion D_k de l'espèce k :

$$\vec{N}_k = -D_k \cdot \vec{\nabla} c_k \quad (2.15)$$

L'équation de Stefan-Maxwell quant à elle, tient compte de l'interaction des particules entre elles : dans le cas de l'air, l'oxygène est attiré vers les couches catalytiques mais pas l'azote. Ce dernier agira alors comme un obstacle pouvant "freiner" la diffusion de l'oxygène vers celle-ci. Ce couplage entre particules est donc pris en compte dans ce modèle [106] :

$$\vec{\nabla} \cdot c_k = - \sum_{j=1}^n \frac{1}{c_{tot} \cdot D_{k,j}} \cdot (c_j \cdot \vec{N}_k - c_k \cdot \vec{N}_j) \quad (2.16)$$

Avec n le nombre d'espèces composant le mélange. Cette équation, bien que plus rigoureuse, est aussi plus complexe dans sa résolution. Les travaux de J. Mainka [90] ont pu montrer que dans le cas des PàC, les relations 2.15 et 2.16 conduisent aux mêmes distributions de concentration avec un écart entre les valeurs des coefficients de concentration de 20% au maximum. Cet écart reste acceptable dans un premier temps vue la facilité de résolution de la loi de Fick, et par conséquent le gain en temps de calcul. Pour notre étude, nous nous limiterons à l'utilisation de la loi de Fick. En perspective de nos travaux, il pourra être envisagé l'introduction de la loi de Stefan-Maxwell en lieu et place de celle de Fick.

La dernière équation à ajouter au système est celle de la conservation de la masse. Elle s'énonce de la façon suivante :

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \text{div}(\vec{N}_k) = \dot{S} \quad (2.17)$$

Avec \dot{S} un terme source qui est nul dans le cas d'une diffusion pure, comme dans la GDL, ou égal à la cinétique électrochimique dans l'électrode. Ainsi, les équations 2.15 et 2.17 permettront de décrire le transport de masse dans les couches poreuses. Enfin, à noter qu'il est possible de tenir compte de la porosité ε du matériau au travers duquel les réactifs sont diffusés. Un coefficient de diffusion effectif D_i^{eff} est alors défini et relié au coefficient de diffusion de l'espèce. Plusieurs lois semi-empiriques existent [41], nous citons ici la plus généralement utilisée, la loi de Bruggeman :

$$D_i^{eff} = D_i \cdot \varepsilon^{1,5} \quad (2.18)$$

Les tailles de pores des matériaux de PàC généralement rencontrées sont indiquées dans le Tableau 2.3. Elles sont généralement de l'ordre de la dizaine de μm dans les GDL. Alors que dans les électrodes, du fait de la présence des grains de platine et du polymère, elles sont mesurées jusqu'à 100 fois plus petites environ ($\sim 100 \text{ nm}$).

Domaine	Taille (μm)	Références
GDL	10-100	[42, 43, 107]
Électrodes	0,01-0,1	[108]

TABLE 2.3: Gamme des tailles de pore mesurées, résultats issus de la littérature pour les GDL et la couche catalytique.

Mécanique

Ce second mode de transport, induit par un gradient de pression, a lieu dans les écoulement dits "libres" tels que les canaux ou, dans le cas du stack, dans le circuit d'alimentation des cellules (collecteur ou manifold). Le fluide possède alors un champ de vitesses qu'il est nécessaire de résoudre. Celui-ci est décrit par les équations de Navier Stokes et de continuité, décrites ci-dessous dans le cas d'un fluide incompressible en écoulement subsonique. Le vecteur vitesse \vec{u} , la masse volumique ρ_m , ainsi que la viscosité ν_m sont celles du mélange.

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} = \vec{f} + \vec{\nabla} p + \text{div}(\nu_m \cdot \vec{\nabla} \vec{u}) \quad (2.19a)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho_m \cdot \vec{u}) = 0 \quad (2.19b)$$

La diffusion de chacune des espèces dans le mélange est ensuite décrite par les relations 2.15 et 2.17 plus un terme d'advection, soit :

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} c_k + \text{div}(-D_k \cdot \vec{\nabla} c_k) = 0 \quad (2.20)$$

Généralement le terme advectif est bien supérieur aux termes diffusifs (dans le sens de l'écoulement) de sorte que ces derniers sont fréquemment négligés.

Ainsi, les trois équations précédentes décrivent les mécanismes du transport des réactifs dans le cas général. Néanmoins, du fait des spécificités de l'écoulement (régime laminaire, géométrie particulière, faibles pertes de charges...) de nombreuses simplifications peuvent être faites. Elles sont décrites en détails dans l'annexe A. Les relations 2.19 à 2.20 se ramènent au système ci-dessous, où seules la vitesse axiale $u(x)$ du mélange, la masse volumique du mélange ρ_m et la concentration molaire d'un réactif c_k (par exemple l'oxygène) sont inconnues :

$$\frac{d}{dx} \cdot (u \cdot \rho_m) = -\dot{S} \quad (2.21a)$$

$$\text{div}(-D_k \cdot \vec{\nabla} c_k) + \frac{d}{dx} (u \cdot c_k) = 0 \quad (2.21b)$$

$$\rho_m = c_k \cdot (M_i - M_j) + \frac{p_0 \cdot M_j}{R \cdot T} \quad (2.21c)$$

Cette simplification a l'avantage majeur de réduire l'équation vectorielle du champ de vitesse \vec{u} décrit par Navier-Stokes 2.19, à une équation scalaire 2.21a de la vitesse u . La résolution du système se simplifie sans pour autant perdre en précision.

1.2 Caractéristique courant/tension : la courbe de polarisation

Comme tout générateur, les PàC possèdent une courbe caractéristique appelée courbe de polarisation. Celle-ci relie le courant produit par la pile à la tension mesurée à ses bornes, comme indiquée par la Figure 2.4. Expérimentalement, cette mesure est la plus communément effectuée, elle permet d'obtenir les caractéristiques de fonctionnement de la PàC en fonction des conditions opératoires (débit de réactifs, température, humidité...). Les précautions nécessaires à cette mesure seront détaillées au Chapitre 3, section 2.1.1.

Plusieurs informations peuvent être extraites de cette courbe. Tout d'abord la tension à vide (OCV en anglais) est généralement différente de la tension théorique de référence (1,23 V), comme expliqué dans la section 1. Cette première analyse est effectuée sans production de courant. Viennent ensuite trois zones distinctes de fonctionnement, elles sont définies en fonction du phénomène limitant :

1. Zone de forts potentiels : elle concerne les potentiels élevés, typiquement entre 1 et 0,8 V, ou pour des densités de courant inférieures à 0,1 A/cm². Ce régime est piloté par la cinétique de réaction qui occasionne la majorité des pertes, la forme exponentielle de cette partie de la courbe 2.4 est révélatrice de ce phénomène (c.f. équation 2.8).
2. Zone intermédiaire : celle-ci concerne la gamme de potentiel intermédiaire entre 0,8 et 0,4 V (autour de 0,5 A/cm²), cette zone est relativement linéaire. L'ensemble des phénomènes électrochimiques, ohmiques et de diffusion des réactifs ont une influence, contrairement à ce qui est généralement admis. En effet, la pente de la courbe de polarisation est souvent attribuée ici à la seule résistance de membrane, ce qui est faux, cf. nos résultats expérimentaux au paragraphe 1.3, Chapitre 4. Par ailleurs, cette zone est généralement choisie pour le fonctionnement nominale des PàC puisque linéaire. C'est également ici qu'est atteint le maximum de puissance.
3. Zone de faibles potentiels : cette dernière partie voit s'effondrer la tension de la PàC de 0,4 à 0 V. Les réactifs n'arrivent pas à rallier les sites catalytiques suffisamment rapidement, de nombreuses irréversibilités apparaissent. Cette zone de fonctionnement est à éviter car elle conduit généralement à des dégradations irréversibles : échauffement de la PàC, perforation de la membrane, dégradations du catalyseur...

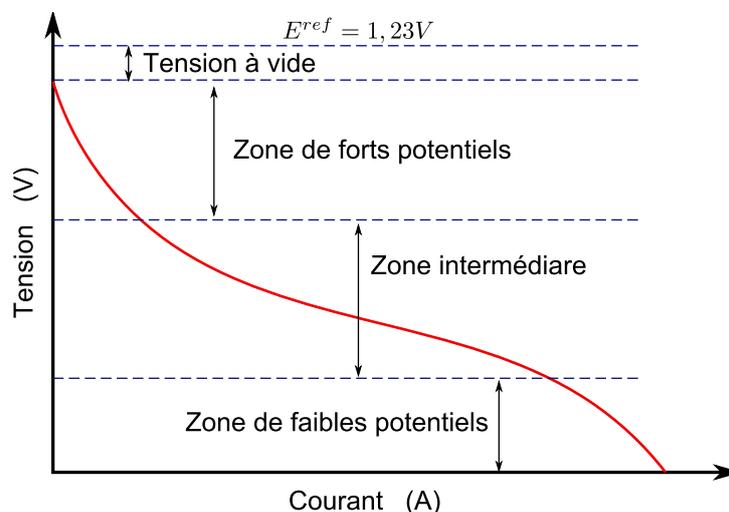


FIGURE 2.4: Caractéristique courant/tension d'une cellule de pile à combustible. Les différentes zones de fonctionnement sont visibles.

La courbe de polarisation permet une première cartographie de l'état de santé de la PàC. Son obtention expérimentale est relativement simple à mettre en œuvre, voir le protocole de mesure détaillé au Chapitre 3. Nombreuses sont les études où elle est utilisée pour évaluer l'influence des conditions opératoires [26], du design de l'assemblage [19, 109], des canaux sur ses performances [110]. Néanmoins, pour un point de fonctionnement donné cette méthode de caractérisation ne permet pas de quantifier

séparément chacun des phénomènes en jeu lors de la production du courant. Ceci est rendu possible via la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.3 Signature fréquentielle : impédance d'une PàC

Cette technique issue de l'analyse électrochimique s'effectue à un point de fonctionnement (I_0, E_0) autour duquel une faible perturbation est envoyée. Si celle-ci est générée par une variation de potentiel ΔE alors la spectroscopie est dite potentiostatique, dans le cas contraire c'est une perturbation en courant ΔI , elle est dite galvanostatique. Ainsi, comme schématisée sur la Figure 2.5(a), une oscillation, généralement sinusoïdale, est envoyée autour du point de fonctionnement à une fréquence donnée. La réponse de la PàC à cette excitation est alors mesurée : le rapport des tensions et courants complexes $\Delta E / \Delta I$ (par transformée de Fourier des signaux temporels) permet enfin le calcul de l'impédance complexe Z pour cette fréquence. Enfin, chaque phénomène électrochimique ayant des temps caractéristiques différents, la fréquence d'oscillation est modulée sur une gamme allant de 10 kHz à 100 mHz. La signature fréquentielle obtenue est exprimée sous forme d'une fonction complexe $Z(\omega)$, dont le module est homogène à une résistance ohmique, qui est à l'image des différents processus opérant au moment de la mesure. Il est possible de la représenter dans le plan de Nyquist, Figure 2.5(b), sous cette forme elle est couramment nommée "spectre d'impédance".

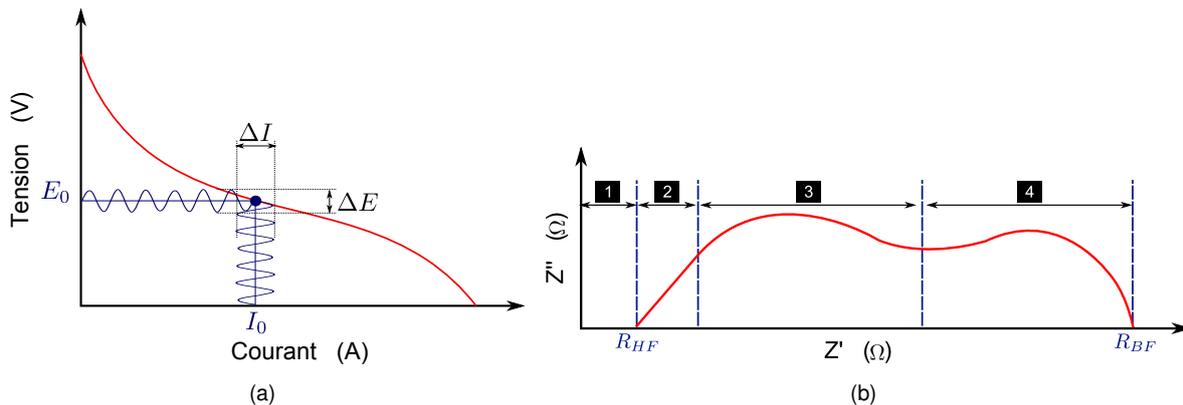


FIGURE 2.5: (a) Principe de la mesure par spectroscopie d'impédance autour d'un point de fonctionnement. (b) Représentation de la réponse fréquentielle $Z(\omega)$ d'une PàC dans le plan de Nyquist.

Comme pour la courbe de polarisation précédemment, il est possible de distinguer différentes zones sur le spectre d'impédance, nommées en fonction du phénomène le plus limitant. Toutefois, selon le point de fonctionnement choisi, ces différentes zones pourront être plus ou moins visibles.

1. La résistance haute fréquence R_{HF} représentative de l'ensemble des résistances ohmiques présentes à l'intérieur de la pile : membrane, GDL, plaque bipolaire, connecteurs... Néanmoins, sa valeur est en général entièrement attribuée à la résistance de membrane, les autres éléments étant négligeables devant celle-ci.
2. La diffusion des charges dans l'électrode est à l'origine de la droite visible dans les hautes fréquences (dans le plan de Nyquist). A noter que celle-ci possède la propriété remarquable de former un angle à 45° avec l'axe des réels si le repère est orthonormé.

3. La cinétique électrochimique. Le comportement capacitif de cette zone est attribué à la capacité double couche couplée à la résistance de transfert de charge de l'électrode.
4. Enfin, la diffusion des espèces ayant un temps caractéristique plus long, finit par apparaître dans les plus basses fréquences. Elle possède également un comportement capacitif qui peut être décrit en première approche par l'impédance de Warburg, voir section 2.2.

A noter, qu'une cinquième zone peut également être définie dans les très basses fréquences, avec l'apparition d'un troisième lobe. Ce phénomène, attribué à l'impédance de canal, a été expérimentalement observé par Schneider et al. [72]. Il est étudié plus en détails section 4.3.3 du présent chapitre.

Remarque

La fonction complexe d'impédance possède deux propriétés remarquables qu'il advient de vérifier si possible expérimentalement, et a minima pour tout modèle numérique. Les deux résistances R_{HF} et R_{BF} représentées sur la Figure 2.5(b) sont définies comme suit :

$$R_{HF} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = \sum R_{\Omega} \quad (2.22)$$

$$R_{BF} = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = \frac{dE_0}{dI_0} \quad (2.23)$$

où R_{Ω} représente chacune des résistances ohmiques de la PàC. A noter également que la dérivée $\frac{dE_0}{dI_0}$ représente la pente locale de la courbe de polarisation, comme explicité par Wagner [65] et Maranzana et al. [111]. Dans le cas particulier des modèles linéaires, comme les circuits électriques équivalents, celle-ci se ramène simplement à la somme en série des différentes résistances d'activation et de diffusion (voir section suivante).

2 Modélisation basée sur les circuits électriques équivalents

Comme décrit au Chapitre 1, section 3.2.1, de nombreux modèles électriques de PàC existent dans la littérature. Nous nous intéressons ici à celui qui est le plus couramment utilisé, le modèle développé par J. Randles en 1947 [82].

2.1 Circuit électrique équivalent : le modèle de Randles

Ce modèle se base sur le circuit électrique équivalent décrit Figure 2.6, reproduisant le comportement fréquentiel d'une pile à combustible. Ce modèle suppose un comportement de la PàC piloté par la cathode uniquement (l'anode est négligée) et la capacité double couche est assimilée à un simple condensateur plan.

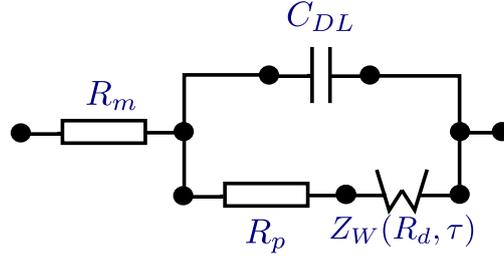


FIGURE 2.6: Circuit de Randles représentant le comportement dynamique d'une pile à combustible.

Chacun des paramètres du modèle représente un des phénomènes régissant le fonctionnement de la PàC, nous avons :

- Une résistance de membrane R_m représentant le transport des charges dans la membrane.
- Une capacité double couche C_{dl} représentant le stockage des charges à l'interface électrode/électrolyte.
- Une résistance de polarisation R_p (appelée aussi résistance de transfert de charges) associée à la cinétique électrochimique.
- Une impédance de Warburg $Z_W = f(R_d, \tau)$ représentant la diffusion des espèces dans la GDL jusqu'à l'électrode.

Le grand intérêt de ce modèle est qu'il fournit une définition analytique de l'impédance d'une PàC qui s'adapte relativement bien à la plupart des résultats expérimentaux. L'impédance d'une pile à combustible donnée par le modèle de Randles s'écrit :

$$Z_{pile} = R_m + \frac{R_p + Z_W}{1 + i \cdot \omega \cdot C_{dl} \cdot (R_p + Z_W)} \quad (2.24)$$

Avec $i = \sqrt{-1}$ le nombre complexe. L'impédance de Warburg a été introduite par la communauté des électrochimistes afin de reproduire le comportement diffusif des gaz dans la GDL, ce n'est pas un composant électrique à proprement parlé. Son calcul est développé dans la section suivante.

2.2 Impédance de Warburg : définition

Celle-ci est basée sur la physique du transport et du transfert de gaz de la couche de diffusion jusqu'à l'électrode considérée dans ce cas-ci comme plane. Nous partons de la définition du courant faradique exprimée d'après la loi de Tafel :

$$j_f = i_c \cdot \frac{c_{O_2}}{c_{ref}} \cdot \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \quad (2.25)$$

Après linéarisation du courant j_f autour de η et c_{O_2} , nous obtenons l'expression suivante :

$$\delta j_f = \frac{\partial j_f}{\partial \eta} \delta \eta + \frac{\partial j_f}{\partial c_{O_2}} \delta c_{O_2} \quad (2.26)$$

Or l'impédance se définit comme :

$$Z = \frac{\delta \eta}{\delta j_f} \quad (2.27)$$

D'où, après combinaison des équations 2.26 et 2.27, et réarrangement des termes, nous obtenons :

$$Z = \frac{\partial \eta}{\partial j_f} - \frac{\partial \eta}{\partial j_f} \cdot \frac{\partial j_f}{\partial c_{O_2}} \cdot \frac{\delta c_{O_2}}{\delta j_f} \quad (2.28)$$

Cette impédance peut alors se décomposer en deux impédances distinctes :

- une impédance de transfert de charges, décrite par une résistance : $Z_{ct} = \frac{\partial \eta}{\partial j_f} = R_p$
- une impédance dite de Warburg (après simplification par ∂j_f) : $Z_W = -\frac{\partial \eta}{\partial c_{O_2}} \cdot \frac{\delta c_{O_2}}{\delta j_f}$

Le calcul de $\frac{\partial \eta}{\partial c_{O_2}}$ se fait à partir de l'équation 2.25. Reste alors le calcul de δc_{O_2} qui s'obtient en résolvant le transport de l'oxygène dans la GDL en 1D, donné en Annexe C. Tous calculs faits, nous obtenons l'expression de la concentration dynamique en oxygène à l'interface électrode/GDL :

$$\delta c_{O_2} = \frac{\delta j \cdot L_G \cdot \tanh(\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau})}{n \cdot F \cdot D \cdot \sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau}} \quad (2.29)$$

Avec $\tau = \frac{L^2}{D}$. Pour finir, l'impédance de Warburg s'écrit :

$$Z_W = \frac{b \cdot L_G}{n \cdot F \cdot D \cdot c_{O_2}(0)} \cdot \frac{\tanh(\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau})}{\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau}} \quad (2.30)$$

Avec $c_{O_2}(0)$ la concentration molaire en oxygène à l'interface GDL/électrode. Par soucis de simplicité nous définissons une résistance de diffusion telle que :

$$R_d = \frac{b \cdot L_G}{n \cdot F \cdot D \cdot c_{O_2}(0)} \quad (2.31)$$

Ainsi, le modèle de Randles défini par l'équation 2.24 devient :

$$Z_{pile} = R_m + \frac{R_p + R_d \cdot \frac{\tanh(\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau})}{\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau}}}{1 + i \cdot C_{DL} \cdot \omega \cdot \left(R_p + R_d \cdot \frac{\tanh(\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau})}{\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau}} \right)} \quad (2.32)$$

Avec donc les cinq paramètres à identifier : R_m , R_p , C_{DL} , R_d et τ décrit sur la Figure 2.6.

2.3 Validation expérimentale

L'analyse des spectres d'impédance par le modèle de Randles est présentée dans ce paragraphe. Elle est basée sur les mesures qui seront détaillées au Chapitre 3, à savoir les spectres d'impédance obtenus sur le stack MES-SA de 16 cellules. L'identification des paramètres de Randles (c.f. Tableau 2.4) est effectuée par une méthode d'optimisation type Gauss-Newton, dont l'algorithme et le critère d'optimisation sont détaillés en Annexe B.

La Figure 2.7(a) présente les résultats obtenus sur l'impédance du stack à 30 A et une stœchiométrie d'air de 7. Ce courant a été choisi afin que l'ensemble des phénomènes électrochimiques soient sensibles sur la réponse en impédance. Le modèle est ainsi capable de reproduire le comportement dynamique d'une PàC de manière satisfaisante. Les paramètres obtenus sont donnés dans le Tableau 2.4. Ils sont

Paramètres	R_m	R_p	C_{DL}	R_d	τ
Valeur	34	60	60	43	57
Unités	m Ω	m Ω	mF	m Ω	ms

TABLE 2.4: Paramètres de Randles identifiés sur un stack 16 cellules à 30 A et pour une stœchiométrie en air de 7.

dans le même ordre de grandeur que ceux obtenus par Fouquet et al. [25]. Une étude de sensibilité S_β du modèle de Randles aux paramètres identifiés est maintenant présentée. Celle-ci se définit par :

$$S_\beta = \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} \quad (2.33)$$

où β est l'un des cinq paramètres identifiés. Les sensibilités analytiques pour tous les paramètres ont été calculées et sont présentées en Annexe B. Elle est obtenue pour toutes les fréquences autour des valeurs de paramètres identifiées. Cette étude permet de vérifier les points suivants :

- s'assurer de l'absence de corrélations entre les différents paramètres. Le cas contraire pourrait être source de minima locaux, c.f. Chapitre 3, section 3.1.1.
- de mesurer l'impact de chaque paramètre sur le modèle et par conséquent le degré de précision avec lequel sa valeur sera identifiée. Une sensibilité trop faible indiquera qu'il est impossible de déterminer un paramètre avec un indice de confiance acceptable.

L'impédance étant complexe, la sensibilité l'est aussi. Il est donc possible d'effectuer une analyse sur sa partie réelle ou imaginaire. Cette dernière est plus pertinente, puisqu'elle présente également les fréquences caractéristiques de chaque paramètre, voir Figure 2.7(b) : 10 à 100 Hz pour les paramètres cinétiques (R_p et C_{DL}) et 0.5 à 10 Hz pour les paramètres associés aux gaz (R_d et τ). La résistance de membrane est absente car elle ne possède pas de sensibilité imaginaire. Ainsi, ces résultats permettent de conclure sur les faits suivants :

- les cinq paramètres possèdent une sensibilité suffisante pour être détectés (celle de la membrane est de 1 pour la partie réelle).
- les fréquences caractéristiques des paramètres sont suffisamment différentes pour qu'il n'y ait peu de corrélations entre eux. L'unicité de la solution peut, a priori, être garantie.

Remarque

Un biais entre le modèle et les mesures peut apparaître aux hautes fréquences. Elle concerne l'apparition d'une pente à 45°, visible sur les mesures faites à des courants plus faibles, voir Figure 4.1. Elle est principalement due à la diffusion des charges dans l'électrode qui est épaisse dans la pratique et non pas plane comme supposé par le modèle de Randles. Ce comportement peut être compensé en remplaçant la capacité double couche par un CPE (appelé Constant Phase Element en anglais) ayant l'impédance suivante $Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (i\omega)^n}$ où Q et n sont deux paramètres à identifier. Une autre manière de modéliser l'épaisseur de l'électrode est de considérer une infinité de circuit RC en parallèle, comme proposé par différents auteurs [87, 112]. A noter que les modélisations basées sur les puissances non entières (comme celles effectuées au LAPLACE) peuvent également pendre en compte ce comportement.

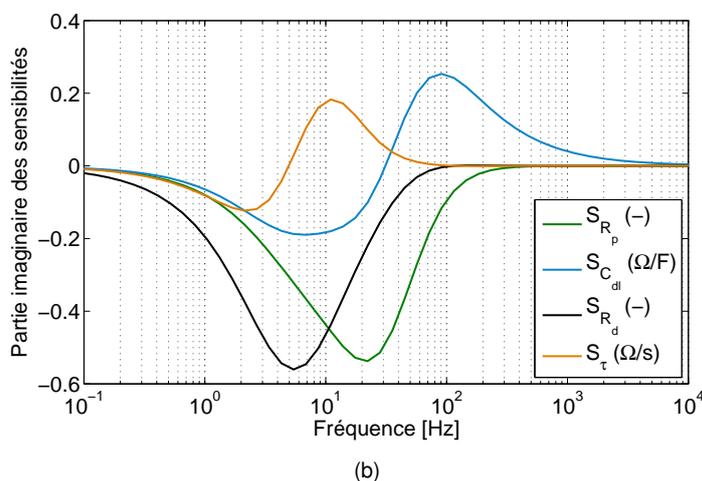
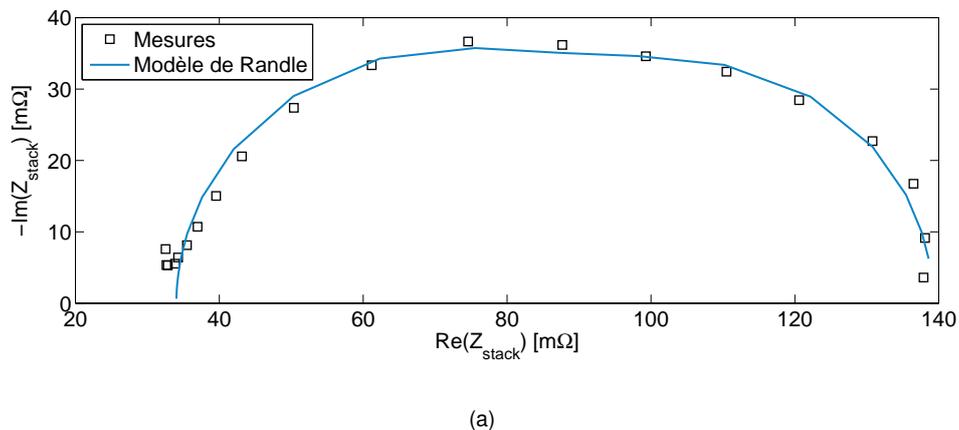


FIGURE 2.7: (a) Comparaison entre l'impédance du stack mesurée à 30 A et $\lambda_{air} = 7$, et le modèle de Randles après optimisation des paramètres. (b) Sensibilités des paramètres de Randles (partie imaginaire). La résistance de membrane n'est pas représentée ici, puisqu'elle n'a pas de sensibilité imaginaire.

2.4 Limitations des modèles électriques

Comme détaillé dans l'étude bibliographique du Chapitre 1, le diagnostic basé sur l'identification de paramètres électriques, type ceux de Randles, est fréquemment utilisé pour l'étude du fonctionnement des PàC. Il nécessite néanmoins d'établir un état de santé de référence, caractérisé par un jeu de paramètres de référence également. L'évaluation des performances de la pile se fera ensuite au travers de l'évolution des valeurs de ces coefficients, qui corrélés à la tension/puissance délivrée au moment de la mesure permettront d'établir un nouvel état de santé, dégradé ou non. La modélisation des performances reste ainsi uniquement relative, il n'est pas possible d'en obtenir une quantification absolue. Il faudrait pour cela pouvoir en déduire le fonctionnement en régime permanent (calculs des surtensions membrane/électrode/GDL, des débits de réactif canaux/GDL/électrode) à partir de la signature fréquentielle. C'est cette absence de lien entre la modélisation fréquentielle et les performances de PàC qui est

la principale limitation des modèles électriques.

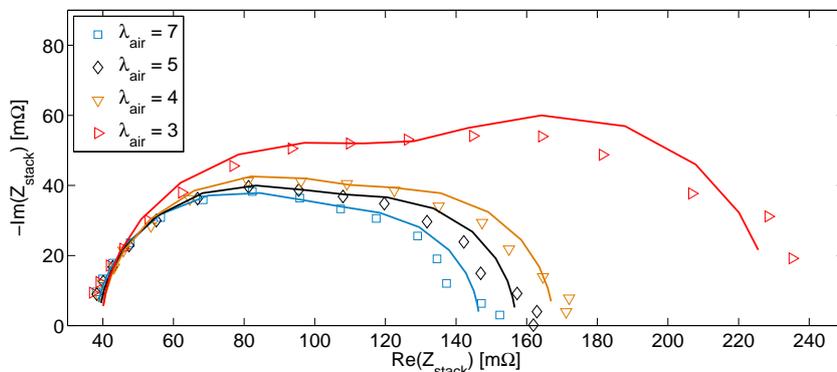


FIGURE 2.8: Impédance de stack dans le plan de Nyquist : comparaison entre modèle de Randles et mesures à différentes stœchiométries en air.

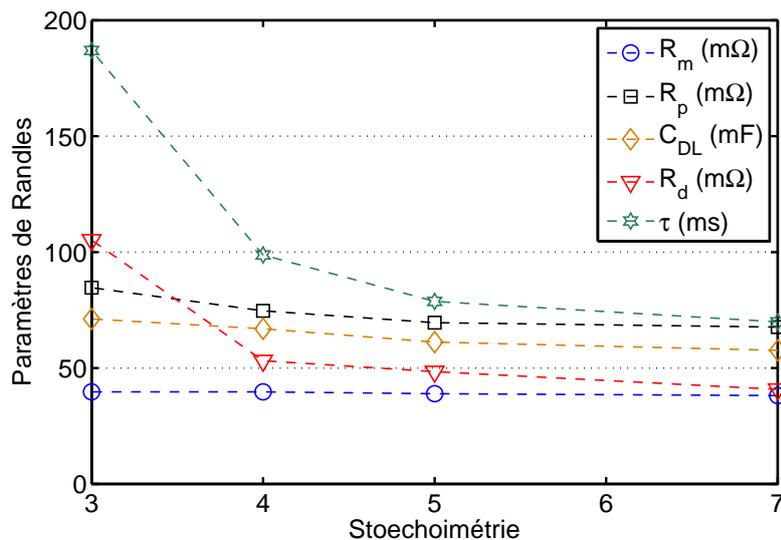


FIGURE 2.9: Evolution des paramètres de Randles en fonction de la stœchiométrie en air. Valeurs obtenues à partir de l'optimisation des mesures de la Figure 2.8.

A titre d'exemple, une étude de l'impact des conditions opératoires sur la signature fréquentielle de la PàC est effectuée. Quelques résultats obtenus à courant constant, ici 30 A, sont présentés Figures 2.8 et 2.9. Chacun des spectres d'impédance du stack a été obtenu une stœchiométrie en air différente, allant de 7 pour la plus élevée à 3. Une optimisation des paramètres de Randles a ensuite été effectuée comme précédemment, la Figure 2.8 compare ces résultats avec les mesures. Globalement, le modèle est suffisamment robuste pour s'adapter aux différentes signatures, même si un biais plus important commence à apparaître aux basses fréquences du spectre mesuré pour une stœchiométrie de 3. Enfin, les paramètres obtenus pour ces différents cas sont présentés en fonction de la stœchiométrie, c.f. Figure

2.9. A partir de là, quelques commentaires peuvent être faits :

- Comme attendu, les paramètres liés aux phénomènes de transport des gaz, R_d et τ , augmentent lorsque le débit d'air diminue. Les conditions opératoires n'étant pas partie intégrante de la modélisation par circuits électriques : leurs effets se répercutent sur les valeurs des paramètres.
- le modèle de Randles est, par définition, linéaire, les phénomènes étant modélisés les uns indépendamment des autres ce qui n'est évidemment pas le cas dans la réalité. Ce défaut est une nouvelle fois compensé par l'ajustement des valeurs des paramètres. Par exemple d'après ce modèle, la capacité double couche C_{DL} est sensible à la stœchiométrie, puisque sa valeur augmente lorsque λ_{air} diminue. Ce qui peut être jugé incohérent. Même si le débit d'air peut avoir un impact sur les fréquences caractéristiques mesurées, ce phénomène doit normalement être retranscrit grâce aux couplages entre la diffusion des charges et des espèces et non au travers du changement des valeurs des propriétés des PàC. Cet argument s'explique également par le faible lien existant entre les paramètres électriques et la physique des PàC.
- les circuits électriques équivalents ne sont que des modèles dynamiques où les surtensions associées à chaque phénomène ne peuvent être quantifiées dans l'absolu. Il est néanmoins possible de raisonner en relatif et de comparer la valeur des surtensions en fonction de la stœchiométrie par exemple.

Ainsi, la relative "simplicité" des modèles électriques se paie par une forte dépendance des paramètres vis à vis des conditions de fonctionnement ce qui en terme de diagnostic peut se traduire par une difficulté d'interprétation. Les outils de diagnostic basés sur cette approche doivent alors être couplés à des études statistiques nécessitant d'importantes campagnes de mesures. Par exemple Fouquet et al. [25] ont réalisé plus de 180 mesures d'impédance pour caler leurs paramètres de Randles de manière fiable. Et uniquement un seul point de fonctionnement à 70 A est reporté dans leurs résultats, de nouvelles campagnes seraient nécessaires pour d'autres courants. Malgré cela, les modèles électriques et notamment le modèle de Randles, restent une référence dans l'étude des PàC par spectroscopie d'impédance, et le point de départ incontournable de la modélisation de leur comportement fréquentiel. Le Tableau 2.5 synthétise l'ensemble des avantages et inconvénients propres à ces modèles.

Avantages	Inconvénients
1. Rapidité de calcul (inférieur à la seconde)	1. Pas de prise en compte des conditions opératoires
2. Robustesse : s'adapte à la plupart des signatures de PàC	2. Pas de prise en compte des couplages entre les phénomènes électrochimiques
3. Modèles de référence	3. Absence de lien entre le régime de fonctionnement et la signature fréquentielle

TABLE 2.5: Synthèse des avantages et inconvénients concernant les modèles électriques

Ainsi, les limitations de ces modèles électriques nécessitent la construction de nouveaux, basés sur la physique des PàC et dont la conception est pensée pour le diagnostic des PàC par spectroscopie d'impédance. C'est l'objet des deux prochaines sections qui vont détailler l'élaboration de deux modèles physiques et leur pertinence quant à l'identification de l'état de santé des PEMFC.

3 Modélisation multiphysique d.c. et a.c. : résolution bidimensionnelle par éléments finis

3.1 Présentation générale

Ce premier modèle basé sur les équations physiques des PàC décrites précédemment en section 1, permet de décrire leur comportement permanent et fréquentiel. Il sera défini sur une géométrie 2D comprenant l'ensemble des éléments d'une PàC : canaux, assemblage membrane électrode et couches de diffusion à la fois côté anodique et cathodique. L'ensemble des équations aux dérivées partielles présentées dans cette section seront résolues grâce au logiciel éléments finis COMSOL®. Le développement de ce modèle et les résultats associés ont fait l'objet d'une publication intitulée : "*Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters*" [113], fournie en Annexe F.

Remarque

Ces premiers travaux de modélisation reposent sur les motivations suivantes : à savoir (i) obtenir un outil mathématique complet pour analyser le comportement fréquentiel des PàC, (ii) étudier numériquement l'identification de dégradations pouvant intervenir en cœur de pile et (iii) analyser les futures améliorations/simplifications à effectuer pour obtenir un modèle plus adapté à l'identification des paramètres de PàC testées expérimentalement au laboratoire. Ces améliorations seront déduites d'une étude de sensibilité et de l'analyse des champs locaux 2D.

3.1.1 Géométrie

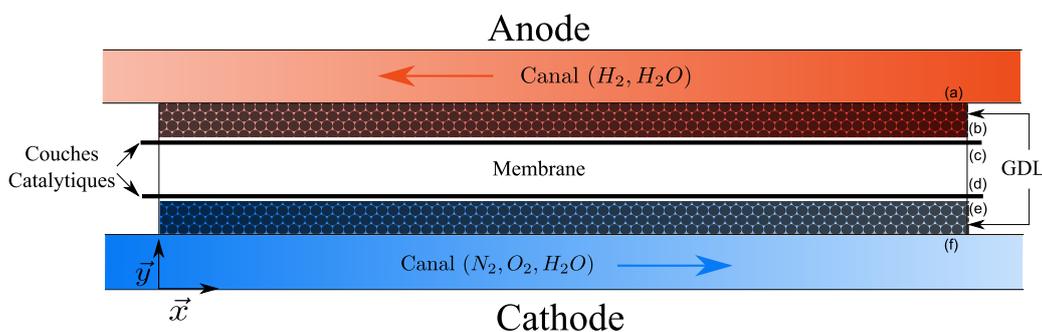


FIGURE 2.10: Schéma de la géométrie 2D utilisée pour la modélisation multiphysique 2D sous COMSOL®

Les résultats numériques qui seront obtenus dans cette section vont être comparés aux mesures faites par Ciureanu et al. [68]. Les auteurs ont présenté dans cette publication les impédances dans les diagrammes de Bode et de Nyquist ce qui permet d'obtenir l'ensemble des informations nécessaires pour la comparaison expérimentale. De même, les informations concernant la géométrie de la pile utilisée et les conditions opératoires sont très bien détaillées.

En conséquence la géométrie développée pour le modèle est issue de la pile utilisée pour les mesures

de Ciureanu et al.. Les dimensions sont données dans le Tableau 2.6. La géométrie décrite par la Figure 2.10 présente une coupe 2D représentative du comportement global d'une PàC. Néanmoins, celle-ci ne permet pas de prendre en compte l'effet des dents des plaques bipolaires, dans cette géométrie le courant est directement collecté sur les frontières (a) et (f).

Paramètres	Nom	Valeur
Longueur des canaux (m)	L_c	0,1
Hauteur de canal (m)	h_c	10^{-3} m
Épaisseur de GDL (m)	l_g	$300 \cdot 10^{-6}$
Épaisseur de Membrane (m)	l_m	$89 \cdot 10^{-6}$
Surface active (cm ²)	S_a	25

TABLE 2.6: Dimensions de la géométrie 2D, basées sur les indications de Ciureanu et al. [68].

3.1.2 Hypothèses

Plusieurs hypothèses sont effectuées afin d'établir le modèle. Certaines d'entre elles seront vérifiées a posteriori lors de la comparaison entre les résultats numériques et des mesures expérimentales. Elles sont les suivantes :

1. Les électrodes de cette pile modèle seront considérées planes. Le transport d'espèces et de charges dans l'épaisseur de l'électrode est donc supposé comme non limitant. Ces conditions sont réunies dans le cas où l'électrode est suffisamment humidifiée pour permettre le transport de protons sans pour autant limiter l'approvisionnement en réactifs, résultats démontrés par Eikerling et Kornyshev [112].
2. Le transport de l'eau, qu'elle soit liquide ou vapeur, n'est pas résolu. Son impact sera néanmoins pris en compte au travers de la valeur des coefficients caractéristiques de la PàC. Par exemple, la résistance de membrane peut être considérée constante sur l'ensemble de sa longueur. Sa valeur, identifiée à partir de mesures, sera ensuite corrélée à la teneur en eau de la pile. De même pour un engorgement de la GDL qui se traduira pas une diminution du coefficient de diffusion de l'air.
3. L'écoulement des réactifs dans les canaux est considéré laminaire et les gaz incompressibles. Le transport des réactifs pourra alors être modélisé par le système d'équations 2.21 présenté précédemment.
4. Les frontières (a) et (f) sont considérées isopotentielles dans la mesure où les plaques bipolaires très conductrices imposent un potentiel plutôt qu'un courant aux bornes de la pile. Cette hypothèse a pu être vérifiée expérimentalement par Gerteisen et al. [114].

3.2 Modèle

3.2.1 Description générale

Les équations générales du modèle sont reportées de manière exhaustive dans l'article fourni en Annexe F, elles ne seront donc pas reprises ici dans leur ensemble. Le propos s'articulera autour de la description des différents phénomènes rencontrés et comment ils ont été appréhendés à partir des équations présentées section 1. De plus, les équations et conditions aux limites présentées ici, sont écrites

dans un premier temps dans leur forme spatiotemporelle. La décomposition du problème fréquentiel viendra à la suite de cette section.

Transport des charges

Les deux types de porteurs de charges (ioniques et électroniques) sont pris en compte ici. Les premiers circulent dans la membrane et les seconds dans les GDL comme schématisé sur une coupe 1D de la géométrie pour plus de clarté, c.f. Figure 2.11. Les distributions de potentiel E sont régies par la loi d'Ohm et de conservation de la charge (eq. 2.12 et 2.13). De plus, aucun stockage de charge n'est considéré que se soit dans la membrane où les GDL. Le potentiel de la pile est imposé à ses bornes, une référence à 0 V est prise à l'anode, le potentiel de la cathode étant E_{pile} sur toute la frontière (f). Dans le cas de mesures potentiostatiques par spectroscopie il s'écrit :

$$E_{pile}(t) = E_{pile}^0 + \Delta E \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.34)$$

avec ω la pulsation propre de l'excitation ΔE autour du potentiel E_{pile}^0 . Les trois potentiels E_A , E_M et E_C sont ensuite couplés grâce aux conditions aux limites présentes sur les électrodes, par exemple à la cathode elle s'écrira :

$$-\sigma_C \frac{\partial E_C}{\partial y} \Big|_d = \sigma_M \frac{\partial E_M}{\partial y} \Big|_e = j_c(x, t) \quad (2.35)$$

Avec j_c le courant faradique provenant de la réaction électrochimique. Dans le cas de l'anode, la relation s'écrira de la même manière entre E_a et E_m mais avec des signes opposés puisque les charges se déplacent en sens opposé.

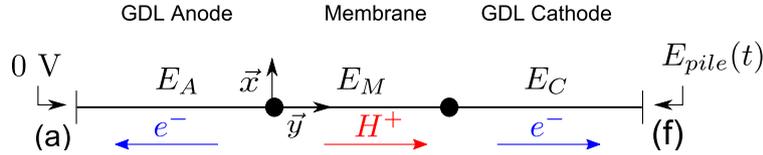


FIGURE 2.11: Coupe 1D de la géométrie présentée Figure 2.10, l'orientation des axes a été conservée. Les deux points séparant chaque domaine symbolisent les électrodes planes.

Cinétique électrochimique

Dans le cas des électrodes planes, il s'écrit comme étant la somme du courant de réaction et du courant capacitif. La relation de Butler-Volmer a été simplifiée sous forme d'un sinus hyperbolique dans le cas de l'anode : les coefficients de transfert de charge oxydant et réducteur sont généralement considérés égaux dans la réaction H_2/H^+ . Pour la cathode, les surtensions sont suffisamment importantes pour qu'elles puissent être remplacées par la loi de Tafel.

$$j_a(x, t) = 2 \cdot i_a \cdot \frac{c_A}{c_A^{ref}} \sinh(\alpha_a \cdot f \cdot (E_A - E_M)) + C_{DL} \cdot \frac{\partial E_A - E_M}{\partial t} \quad (2.36)$$

$$j_c(x, t) = i_c \cdot \frac{c_C}{c_C^{ref}} \exp(\alpha_c \cdot f \cdot (E^{ref} + E_M - E_C)) + C_{DL} \cdot \frac{\partial E^{ref} + E_M - E_C}{\partial t} \quad (2.37)$$

Avec c_k et c_k^{ref} les concentrations molaires des réactifs, et f la constante de Faraday réduite $\frac{F}{R.T.}$. A noter, qu'ici les surtensions anodiques et cathodiques ont été remplacées par leur définition respective, à savoir la différence entre le potentiel de l'électrolyte et celui de la GDL pour la cathode, l'inverse pour l'anode, soit :

$$\eta_A = E_A - E_A^{ref} = E_A + 0 - E_M \quad (2.38)$$

$$\eta_C = E_C^{ref} - E_C = 1,23 + E_M - E_C \quad (2.39)$$

Le potentiel de référence de l'anode E_A^{ref} étant 0 V (par convention) et celui de la cathode E_C^{ref} est fixé à 1,23 V par la réaction électrochimique.

Transport d'espèces

Ce dernier phénomène a lieu uniquement dans les canaux d'alimentation et la GDL. Prenons pour exemple uniquement la partie anodique, comme représentée sur la Figure 2.12. Les variables u_A et c_A dans le canal sont résolues par le système d'équations 2.21 alors que le problème de diffusion dans la GDL est résolu uniquement par la loi de Fick et de conservation de la masse, eq 2.15 et 2.17. La vitesse d'entrée u_A^{in} est imposée, la sortie du canal est considérée comme étant une frontière ouverte, soit :

$$-D_a \cdot \frac{\partial c_A}{\partial y} \Big|_{sortie} = u_A \cdot c_A \quad (2.40)$$

Enfin le couplage avec l'électrochimie se fait encore une fois au niveau de l'électrode, le flux de réactif arrivant est proportionnel au courant consommé par la pile, soit pour l'hydrogène :

$$-D_A^{eff} \frac{\partial c_A}{\partial x} \Big|_b = -\frac{j_a(x,t)}{2.F} \quad (2.41)$$

Le même raisonnement est effectué pour le transport coté cathodique en prenant en compte les concentrations de la vapeur d'eau et de l'azote pour le calcul de la concentration en oxygène de référence.

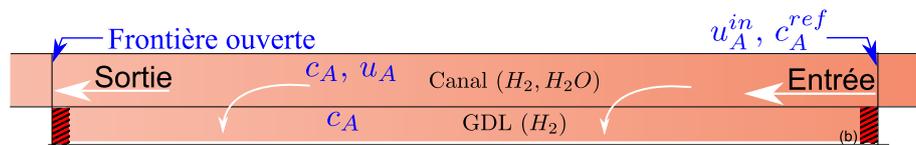


FIGURE 2.12: Schéma du transport d'espèces à l'anode. Les variables résolues sont indiquées en bleu dans leurs domaines respectifs. L'eau dans le canal est uniquement prise en compte au travers d'une diminution de la concentration en hydrogène c_A^{ref} en entrée de canal. Les frontières hachurées présentent une condition à la limite de flux nul.

3.2.2 Résolution et validation

Les dernières étapes de construction du modèle concernent la résolution des équations et sa validation si possible dans sa globalité, et a minima dans certains cas limites.

Décomposition du problème spatiotemporel

Le caractère périodique des solutions recherchées (induit par la condition à la limite 2.34) amène une décomposition du problème spatiotemporel en deux problèmes distincts :

1. Un problème permanent résolu à partir de la tension moyenne E_{pile}^0 .
2. Un problème fréquentiel construit autour du régime permanent précédemment calculé.

Chacune des variables se décompose en deux termes, l'un réel contenant le champ permanent moyen, l'autre complexe contenant le champ fréquentiel. Ainsi, nous obtenons, à titre d'exemple, pour la condition à la limite 2.34 :

$$\underline{E}_{pile}(\omega) = E_{pile}^0 + \delta E \cdot e^{i\omega t} \quad (2.42)$$

avec $\underline{E}_{pile}(\omega)$ le potentiel complexe et $\delta E \cdot \exp(i\omega t)$ la perturbation complexe. Dans le cas où il existe des dépendances non linéaires entre les différentes variables, comme par exemple pour la loi de Tafel 2.11, il sera nécessaire de linéariser ces équations autour de la perturbation fréquentielle en prenant comme hypothèse qu'elle est de faible amplitude ($\delta E \ll 1$ ou $\delta \eta \ll 1$ dans l'exemple ci-dessous) :

$$\underline{j} = j^0 + \delta j \cdot e^{i\omega t} = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\eta^0 + \delta \eta \cdot e^{i\omega t}}{b}\right) \quad (2.43a)$$

$$= i_0 \cdot \exp\left(\frac{\eta^0}{b}\right) \cdot \left(1 + \frac{\delta \eta}{b} \cdot e^{i\omega t}\right) \quad (2.43b)$$

Après simplification des termes réels et du terme $e^{i\omega t}$, il vient l'expression du courant de Tafel en fréquentiel :

$$\delta j(\omega) = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\eta^0}{b}\right) \cdot \frac{\delta \eta(\omega)}{b} \quad (2.44)$$

La non linéarité du courant vis-à-vis de la surtension se retrouve dans l'expression du courant de Tafel complexe, qui est dépendant de la valeur moyenne η^0 . Cet exemple avec la loi de Tafel se généralise aisément aux expressions du courant Faradique 2.36 et 2.37 non linéaires vis à vis des potentiels E_k ou encore dans l'expression de l'équation de continuité dans les canaux 2.21b où il y a couplage entre la vitesse et la concentration des réactifs. Ces couplages génèrent également des termes possédant des harmoniques d'ordre 2, tel que $e^{2i\omega t}$. Ils seront négligés devant la fréquence fondamentale.

Ainsi, la résolution du problème fréquentiel pour N fréquences permet d'obtenir l'impédance complexe de la pile pour un point de fonctionnement E_{pile}^0 . Pour notre géométrie 2D, elle s'écrit :

$$Z(\omega) = \int_0^{L_c} \frac{\delta E(\omega)}{\sigma_G \left. \frac{\partial \delta E_C(\omega)}{\partial y} \right|_f} \cdot dx \quad (2.45)$$

Avec L_c la longueur du canal. Il est important de souligner la richesse d'information calculée par ce modèle physique, puisque le calcul de l'impédance nécessite à la fois le calcul des champs permanents et fréquentiels.

Validation théorique

Avant la comparaison du modèle avec l'expérimental, il est possible de valider partiellement les résultats avec des solutions semi-analytiques existant dans le cas monodimensionnel et sans canaux. Celles-ci sont obtenues sur l'ensemble des domaines cathode, membrane et anode, et permettent d'obtenir les

distributions de potentiel, de concentration et l'impédance globale de la pile. Le détail de ce modèle, tant dans ses équations que dans sa résolution est fourni en Annexe C.

Par ailleurs, afin d'être dans les conditions de validité de ces solutions analytiques, les vitesses entrantes des réactifs dans le modèle 2D sont augmentées significativement de manière à ce que les concentrations molaires soient constantes le long des canaux. Ceci permettra d'obtenir des gradients de potentiel et de concentration 1D dans la direction \vec{y} uniquement. L'ensemble des autres paramètres (concernant les caractéristiques physiques) est gardé identique à ceux présentés dans [113], et est rappelé dans le Tableau 2.7.

La compilation des résultats issus des deux modélisations est présentée Figures 2.13(a) et 2.13(b). Concernant la première d'entre elles, le choix a été fait de présenter les parties réelles et imaginaires de l'impédance en fonction de la fréquence plutôt que de les afficher dans le plan de Nyquist où l'information fréquentielle est manquante. Les deux modélisations conduisent aux mêmes calculs d'impédance pour les différents potentiels présentés et pour les mêmes fréquences. A noter que l'impédance du modèle 2D est l'impédance moyenne calculée sur toute la longueur de pile, multipliée par la surface active, valeur donnée dans le Tableau 2.6. Ce premier résultat valide donc la résolution fréquentielle, les champs permanents, eux, sont comparés sur la Figure 2.13(b).

Ils sont représentés dans leur domaine de résolution respectif pour le potentiel et les concentrations molaires. Dans le cas du modèle 2D, ils ont été calculés au milieu de la géométrie afin d'éviter les effets de bord. Ici également, les résultats convergent vers les mêmes solutions. Ceci valide le modèle numérique sur le domaine de validité de ces solutions analytiques, à savoir dans le cas d'une concentration en réactifs constante le long des canaux.

Description	Valeur
<i>Caractéristiques physiques</i>	
Conductivité de la membrane σ_M (S/m)	0,45
Courant d'échange Anode i_a (A/m ²)	80
Courant d'échange Cathode i_c (A/m ²)	$6.8 \cdot 10^{-2}$
Coefficient de transfert de charges Anode α_a (-)	1
Coefficient de transfert de charges Cathode α_c (-)	0,583
Porosité de GDL (anode et cathode) ε (-)	0,43
Capacité double couche C_{DL} (F/m ²)	240
<i>Conditions opératoires</i>	
Température T (K)	313
Pression absolue p (bar)	1
Débit d'hydrogène Q_h (L/min)	0,16
Débit d'air Q_o (L/min)	0,4
Humidité relative hydrogène (%)	100
Humidité relative air (%)	100

TABLE 2.7: Paramètres de référence utilisés dans la modélisation 2D.

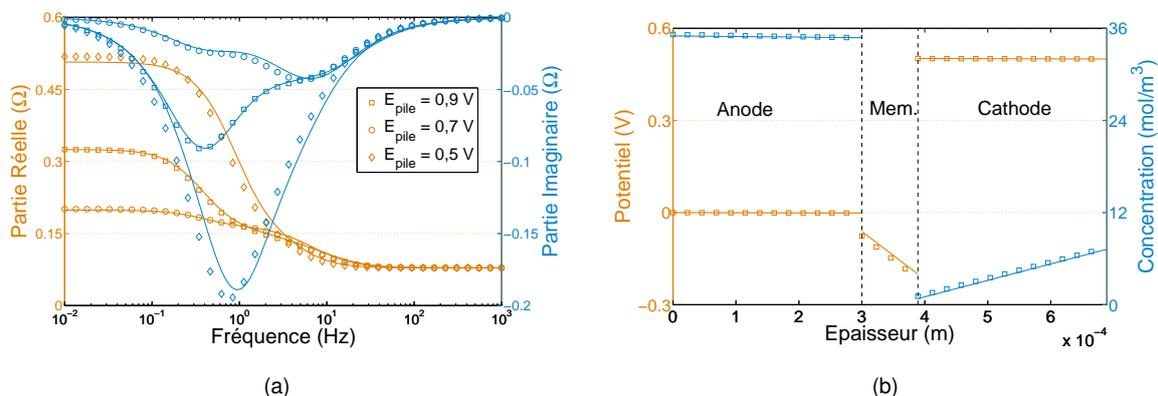


FIGURE 2.13: (a) Impédances globales de la pile calculées à partir du modèle éléments finis COMSOL® (symboles) et comparées à celles obtenues par le modèle semi-analytique (traits plein). Résultats pour trois potentiels différents. (b) Résultats des champs statiques pour le modèle COMSOL® (symboles) et le modèle (traits continus) semi-analytique obtenus pour une tension pile de 0,5 V.

3.2.3 Résultats

Comparaison avec l'expérimental

Les premiers résultats de ce modèle numérique ont été obtenus en comparant les spectres d'impédances simulés à ceux mesurés par Ciureanu et al. [68] sur une monocellule de 25 cm² dans des conditions plutôt favorables à un engorgement en eau : forte humidité relative, faible pression et basse température. L'ensemble de ces conditions opératoires a été pris en compte dans la modélisation, et les paramètres du modèle ont ensuite été ajustés afin de faire converger les impédances calculées vers celles mesurées. Les résultats sont synthétisés Figure 2.14(a) à 2.14(d) dans les diagrammes de Nyquist et de Bode afin d'obtenir l'ensemble des informations.

Les impédances obtenues permettent une bonne reproduction du comportement fréquentiel observé expérimentalement. La gamme de fréquence simulée correspond bien à celle mesurée. Les valeurs des paramètres obtenus, présenté dans le Tableau 2.7, sont dans la gamme de la littérature comme synthétisé par les Tableaux 2.1 et 2.2. Ainsi, nous observons une décroissance de la taille des spectres d'impédance (Figure 2.14(a)) avec la diminution du potentiel, ce qui s'explique par le lien de proportionnalité existant entre la pente de la courbe de polarisation et la taille du spectre d'impédance. Une diminution de la pente avec le potentiel (passage de la zone des forts potentiels aux potentiels intermédiaires) entraîne également une diminution de l'impédance. La Figure 2.14(b), présente les résultats pour les potentiels plus faibles (0,7 et 0,65 V). Dans cette zone de fonctionnement, la limitation en réactifs entraîne alors une augmentation de la pente de la courbe de polarisation (zone de diffusion). Ainsi l'impédance augmente à nouveau : cet effet est observable à la fois sur les mesures et le modèle numérique. Toutefois, ce dernier ne parvient pas à reproduire le comportement fréquentiel avec l'exactitude des forts potentiels. Ce biais peut provenir de l'eau liquide, non pris en compte dans la modélisation, qui devient non négligeable en-dessous de 0,7 V où une quantité plus importante d'eau est produite.

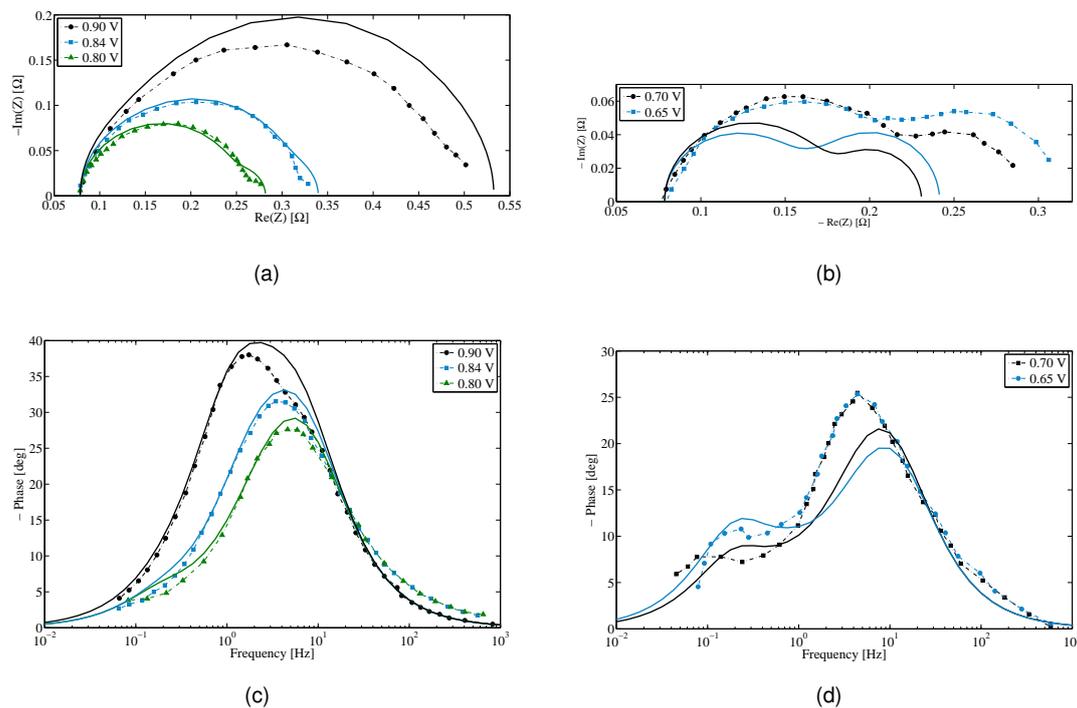


FIGURE 2.14: Comparaison des résultats d'impédance dans les diagrammes de Bode -(c) et (d)- et de Nyquist -(a) et (b)-. Ils sont obtenus pour cinq potentiels différents.

Analyses

La résolution fréquentielle du modèle a permis sa validation expérimentale, les analyses portent maintenant sur le calcul des champs permanents. La discussion s'orientera autour de l'analyse des gradients de potentiel en cœur de pile, des champs de vitesse et de la proportion des pertes induites par l'anode versus celles de la cathode.

Le calcul des gradients de potentiel dans les directions \vec{x} (canal) et \vec{y} (assemblage) est résumé dans le Tableau 2.8. Clairement, les valeurs de ce tableau montrent que le courant est monodimensionnel selon \vec{y} , sa composante en \vec{x} étant plus de 1000 fois inférieure. La particularité de la géométrie des PàC (très faible épaisseur par rapport à sa longueur) entraîne une très faible diffusion des charges dans la longueur. Ainsi même si plus de courant est produit à l'entrée du canal qu'à la sortie il ne se ré-homogénéisera pas dans la GDL, même si sa conductivité est importante. Le rapport d'aspect est trop défavorable. Toutefois, ce propos est uniquement valable pour le plan de coupe étudié ici, les choses seraient différentes dans le plan (\vec{x}, \vec{z}) ou en 3D, là où la diffusion des charges sous les dents des canaux est prise en compte.

Directions	Membrane	GDL (anode et cathode)
\vec{x}	0,31	$2,17 \cdot 10^{-3}$
\vec{y}	1255	4,15

TABLE 2.8: Gradients de potentiel (V/m) moyennés sur chacun des domaines (ils sont égaux dans les deux GDL car leur conductivité est identique).

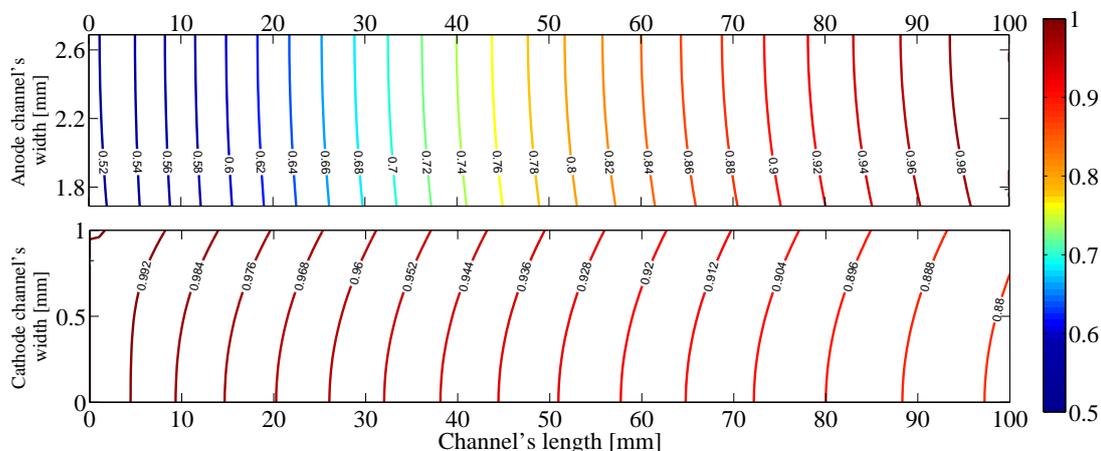


FIGURE 2.15: Champ de vitesse adimensionnel u/u^{in} dans des conditions de faibles stœchiométries.

Les conditions opératoires utilisées pour la validation du modèle sur l'expérience possédaient des stœchiométries en oxygène et en hydrogène de 7 environ. Celles-ci sont maintenant ramenées à 1,6 et 1,7 respectivement afin d'étudier le champ de vitesse dans des conditions plutôt limitantes. Les champs de vitesses adimensionnés u/u_{in} sont présentés Figure 2.15 à l'anode et la cathode. Ils sont présentés sans dimension puisque c'est uniquement la variation de vitesse entre l'entrée et la sortie qui nous intéresse. Ainsi, des variations inférieures à 10% sur la vitesse de l'air sont visibles alors qu'elles atteignent 50% dans le cas de l'hydrogène (à stœchiométrie quasiment égale). L'air étant composé de 20% seulement d'oxygène, même si celui-ci est totalement consommé le débit masse global sur l'air ne variera que dans de faibles proportions. Ce n'est pas le cas de l'hydrogène, qui est pur à 90% (les 10% restant étant de la vapeur d'eau). Ainsi, le calcul de la vitesse des gaz à la cathode peut se révéler superflu, puisque même à faible stœchiométrie elle peut être considérée constante avec moins de 10% d'erreur. Cette affirmation ne sera pas vraie dans le cas de l'anode.

Un dernier commentaire peut être apporté sur les résultats obtenus. Il concerne la proportion des pertes électrochimiques anode/cathode. Elles sont quantifiées par leurs surtensions respectives qui peuvent se calculer à partir de la Figure 2.13(b) présentée précédemment. En effet, sont représentés sur celle-ci les 3 potentiels E_a , E_c et E_m au niveau des électrodes (pointillés verticaux). D'après les relations 2.38 et 2.39 nous obtenons : $\eta_a = 0,12$ et $\eta_c = 0,48$. Nous obtenons alors des pertes coté cathode quatre fois plus élevées qu'à l'anode. Ces résultats sont en accord avec les mesures faites par Herrera et al., [104] sur une cellule segmentée : à savoir 80% des pertes sont attribuables à la cathode et le reste à l'anode. Ainsi un modèle de PEMFC ne pourra se passer de la modélisation de la cathode, car c'est l'organe limitant. A contrario, une absence de modélisation de l'anode engendrera une surestimation de 25% des pertes associée à la cathode.

3.3 Études de sensibilité

Comme introduit au début de cette section, un des buts de ce modèle est d'étudier la faisabilité d'identification des dégradations pouvant survenir lors du fonctionnement d'une PàC. Les différentes dégradations sont détaillées section 2, chapitre 1. Cette étude ne portera que sur l'engorgement en

cœur de pile des électrodes et/ou de la GDL côté anode et cathode. Ces différentes dégradations seront modélisées par les paramètres de courant d'échange i_k et de porosité des GDL ε . La première étape, avant l'identification par méthode inverse, est de cibler les zones de sensibilité des paramètres en fonction des potentiels de fonctionnement et des fréquences de mesure.

3.3.1 Cartographie des sensibilités

Nous définirons la sensibilité S_β du modèle associée au paramètre β de la manière suivante :

$$S_\beta = \nabla_\beta \Phi(\omega, E_{cell}) \cdot \frac{\beta}{\bar{\Phi}(E_{cell})} \quad (2.46)$$

avec Φ la phase et $\bar{\Phi}$ la phase moyennée sur toutes les fréquences de l'impédance calculée par le modèle. Elle est adimensionnée par le terme $\frac{\beta}{\bar{\Phi}(E_{cell})}$ afin de pouvoir être comparée pour tous les paramètres étudiés. Les calculs sont effectués avec le jeu de paramètres obtenu lors de la validation expérimentale, les résultats présentés ici sont donc fortement corrélés à cette étude. A noter la sensibilité a été calculée à partir de la phase plutôt que le module, puisque c'est la seule grandeur en fonction de la fréquence pouvant être extraite des résultats publiés par Ciureanu et al. [68]. Ceci étant, les mêmes résultats pourraient être obtenus avec une sensibilité (ou un critère) basé sur le module de l'impédance.

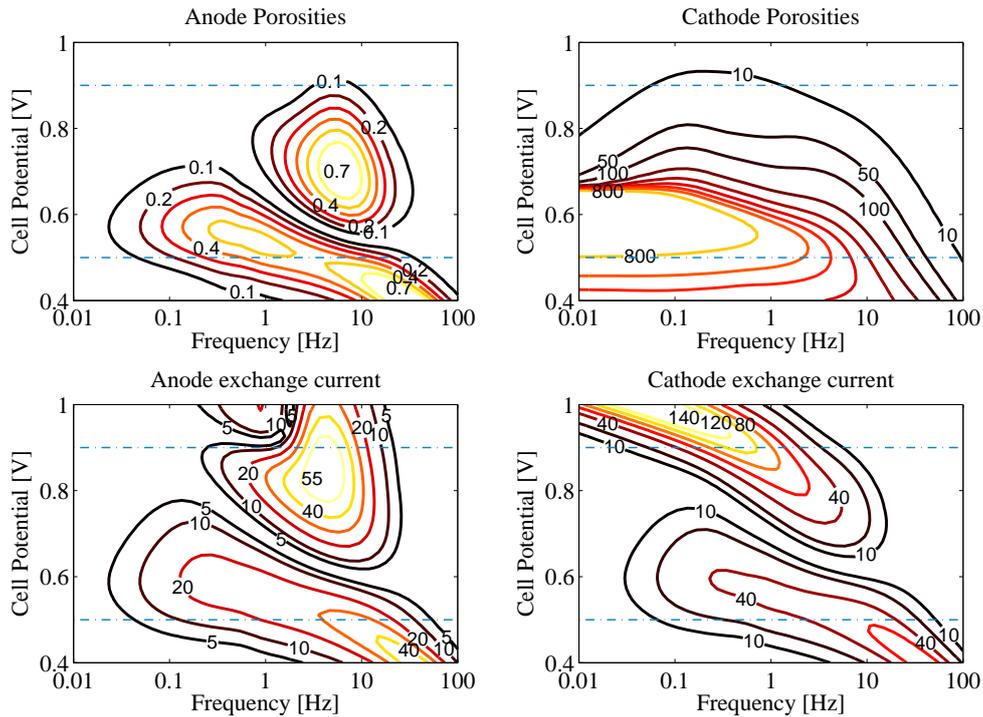


FIGURE 2.16: Contour de sensibilité des quatre paramètres étudiés en fonction du potentiel de pile et de la fréquence. Les traits pointillés bleus indiquent les potentiels à 0,9 et 0,5 V.

Ainsi, le calcul de la sensibilité est effectué pour les quatre paramètres i_a , i_c , ε_a et ε_c à plusieurs

potentiels de pile et plusieurs fréquences afin d'obtenir les quatre cartographies 2.16. Pour plus de clarté, seuls les contours ont été représentés avec les valeurs numériques associées. Ces résultats amènent les commentaires suivants :

- la sensibilité du modèle à la porosité de la GDL anodique ε_a est en moyenne 100 fois plus faible que celle de la porosité cathodique cathode.
- la sensibilité de la porosité de la GDL cathodique ε_c est la plus forte dans les gammes de faibles potentiels et de basses fréquences. Résultat cohérent puisque c'est dans cette gamme de potentiel que la physique de la pile est dominée par les effets de diffusion de l'air.
- les courants d'échange présentent des cartographies de sensibilité similaires aux faibles potentiels (0,5 V) alors que ce n'est pas le cas autour des potentiels de 0,9 V. Par ailleurs ces deux paramètres sont en moyenne plutôt sensibles aux hautes fréquences : ~ 10 -100 Hz.

Ainsi, un engorgement de la GDL anodique (ou une diminution de ε_a) ne sera pas détectable avec le jeu de paramètres utilisé ici, car trop peu sensible. En effet dans ce modèle l'alimentation en hydrogène n'est pas limitant, une diminution de celle-ci n'aura donc quasiment aucun impact sur l'impédance. Néanmoins, les trois autres paramètres semblent être assez sensibles pour être identifiés numériquement. En plus de cela, il est possible de déterminer, grâce à ces cartographies, une zone "d'identification" pour chacun des paramètres : par exemple faibles potentiels et basses fréquences pour la porosité de la cathode. Concernant les courants d'échange, il sera préférable de les identifier aux forts potentiel (0,9 V) pour éviter toutes corrélations entre ces deux paramètres. Ces résultats sont confirmés par le calcul des matrices de corrélations R entre ces trois paramètres à 0,9 et 0,5 V ci-dessous. Les paramètres i_a et i_c ont un coefficient de corrélation de 0,99 à 0,5 V alors qu'il n'est que de 0,05 à 0,9 V.

$$R_{0,9} = \begin{pmatrix} & \varepsilon_c & i_a & i_c \\ \varepsilon_c & 1 & 0,15 & 0,84 \\ i_a & & 1 & 0,05 \\ i_c & & & 1 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

$$R_{0,5} = \begin{pmatrix} & \varepsilon_c & i_a & i_c \\ \varepsilon_c & 1 & 0,19 & 0,28 \\ i_a & & 1 & 0,99 \\ i_c & & & 1 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

3.3.2 Détection de dégradations

Remarque

Dans cette dernière section la détection des dégradations de la porosité de l'anode est abandonnée au vu des résultats précédents.

D'après l'étude de sensibilité, l'identification des dégradations doit se faire à deux potentiels : 0,5 V pour avoir une sensibilité sur la porosité de la GDL et à 0,9 V pour avoir celle sur les courants d'échange. Afin de montrer la possibilité de détecter des dégradations d'état de santé de la pile, des signatures d'états dégradés sont générées numériquement en modifiant un seul paramètre à la fois. La valeur des paramètres dégradés est indiquée par la première ligne du Tableau 2.9. Deux signatures par état dégradé

à 0,5 et 0,9 V sont obtenues. Une optimisation multispectre est ensuite effectuée par méthode de gradient avec pour critère la minimisation de l'écart entre les phases de l'impédance à toutes les fréquences et aux deux potentiels :

$$J = \frac{1}{2} \sum_n \sum_k \left(\Phi(\omega^k, E_{cell}^n) - \Phi_m(\omega^k, E_{cell}^n) \right)^2 \quad (2.49)$$

La procédure d'optimisation est conduite sur les trois paramètres à la fois, l'algorithme part de l'état initial calculé avec les valeurs de référence, puis cherche lequel des trois paramètres a été dégradé. Si la bonne valeur du paramètre dégradé est obtenue sans que celle des autres ne soit modifiée, alors l'identification a réussi. Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 2.9. Les valeurs de référence sont rappelées dans la première colonne, elles correspondent à l'état sain de la pile. Chacune des trois autres colonnes correspond à une procédure d'identification.

Prenons pour commencer la colonne n°2. La valeur de i_a a été dégradée de 80 A.m⁻² à 20 A.m⁻². En partant des états initiaux définis en colonne n°1, l'algorithme identifie une diminution du courant d'échange anode de 70%. Alors que la valeur des autres paramètres, gardés sains, ne change pas ou peu. L'algorithme a donc été capable d'identifier la bonne dégradation et seulement celle-ci. Ce n'aurait pas été le cas si les valeurs des trois paramètres avaient été modifiées.

Ainsi, l'optimisation basée sur deux signatures à 0,5 et 0,9 V permet une bonne identification de la dégradation concernée puisqu'à chaque fois seule la valeur du paramètre dégradé a été modifiée. Numériquement, cette procédure d'identification permet de diagnostiquer l'état de santé d'une pile.

Valeur dégradée :	$i_a = 20 \text{ A.m}^{-2}$	$i_c = 2.10^{-2}$	$\epsilon_c = 0,25$
$i_a = 80 \text{ A.m}^{-2}$	22,5 (-70%)	80 (0%)	80 (0%)
$i_c = 6,8.10^{-2} \text{ A.m}^{-2}$	6,66.10 ⁻² (-2%)	2,05.10 ⁻² (-70%)	6,8.10 ⁻² (0%)
$\epsilon_c = 0,43$	0,43 (0%)	0,43 (0%)	0,25 (-42%)

TABLE 2.9: Résultats de l'identification des paramètres. Les chiffres entre parenthèses indiquent la variation par rapport à l'état de référence.

3.4 Conclusions

Cette première modélisation a permis la mise en place des bases de la construction des modèles multiphysiques pour le calcul de l'impédance des PàC. Ils sont fondés sur l'écriture des équations de transport/transfert de charges et de masses en régime instationnaire, résolues par décomposition du problème en une partie permanente et une partie fréquentielle afin d'obtenir directement le calcul de l'impédance complexe. De nombreux résultats ont pu être dégagés de cette première étude, les principaux sont synthétisés ci-dessous.

L'analyse des gradients de potentiel a pu montrer qu'ils sont négligeables dans la direction parallèle aux canaux (\vec{x}) dû au très grand rapport d'aspect des PàC. D'autre part, le calcul de la vitesse des gaz dans les canaux peut s'avérer inutile, notamment pour l'air où celle-ci ne varie d'à peine 10% même avec de faibles stœchiométries. Ainsi une modélisation pseudo-2D comme celle réalisée par S. Chupin [115] se justifie complètement. Les équations électrochimiques sont alors résolues en 1D dans l'assemblage, et une équation d'advection dans les canaux (à vitesse constante) permet la convection des gaz. C'est cette approche qui sera retenue par la suite.

L'analyse des sensibilités du modèle à quelques paramètres a pu montrer que l'identification ne peut

se faire avec un seul potentiel. Il sera nécessaire d'aller chercher différentes signatures spectrales à plusieurs potentiels afin d'assurer une sensibilité suffisante à l'ensemble des paramètres recherchés. Cette approche multispectre a déjà été mise en place dans les récents travaux de thèse effectués au laboratoire LAPLACE [76, 75, 116] où elle a pu prouver son efficacité en terme d'identification de paramètres. Par la suite, c'est elle aussi qui sera retenue pour la caractérisation des PàC à partir des mesures expérimentales par spectroscopie d'impédance.

4 Modélisation multiphysique : résolution pseudo 2D

Basée sur les conclusions précédentes, une modélisation pseudo 2D est proposée dans cette section. Celle-ci a pour but d'être couplée aux mesures qui seront faites au chapitre suivant sur les cellules MES-SA. Le modèle a été développé pour reproduire au mieux le comportement fréquentiel expérimentalement observé, il a donc subi de nombreuses adaptations. Seule la version finale est présentée ici.

4.1 Cahier des charges

Les principales caractéristiques du modèle sont énumérées ici.

1. La cellule est divisée suivant la longueur en N tranches. Dans chacune d'elles sont résolus les transferts électrochimiques dans l'assemblage en 1D, voir Figure 2.17. Cette géométrie est générique pour toutes les cellules mais s'adapte particulièrement bien aux cellules MES-SA qui disposent de canaux en parallèle côté cathodique (voir les mesures profilométriques, section 2.2 du Chapitre 3).
2. L'anode est négligée pour deux raisons. Tout d'abord elle n'engendre que de faibles pertes de potentiel par rapport à la cathode (jusqu'à 5 fois moins). Par ailleurs, la modélisation de l'anode apporte des paramètres physiques supplémentaires qu'il advient également d'identifier. Or si l'anode n'est pas limitante, sa sensibilité sur la mesure fréquentielle est également très faible par rapport à la cathode, d'où une identification des paramètres anodiques très délicate.
3. Le transport d'électrons dans la GDL est négligé étant donné sa très forte conductivité. Seules les pertes de potentiel dans l'électrolyte sont concernées, ainsi la résolution est effectuée en terme de surtensions η et non de potentiel E . De plus, le potentiel de la cellule est considéré constant le long du canal ce qui n'est pas le cas des densités de courant.
4. Les effets de l'eau liquide ne sont pas directement calculés, mais pris en compte au travers des valeurs des paramètres identifiés. Le modèle ne considère qu'un transport d'eau sous forme vapeur sans interactions avec les autres phénomènes
5. La vitesse des réactifs dans le canal est supposée constante. Les stœchiométries en air visées expérimentalement sont comprises entre 3 et 10, donc avec des vitesses suffisamment élevées pour être considérées constantes, c.f. Tableau 3.2.
6. L'électrode est considérée comme étant épaisse, car les conditions opératoires visées ne respectent pas le domaine de validité de l'hypothèse d'électrodes planes, c'est-à-dire forte diffusion des charges et des réactifs. Or, de nombreuses mesures seront faites en conditions asséchantes ou noyantes, qui se traduiront par une impédance hautes fréquences caractéristique de l'électrode.

7. Les paramètres de modélisation sont considérés constants dans toute la cellule, ils ne varient pas le long du canal.

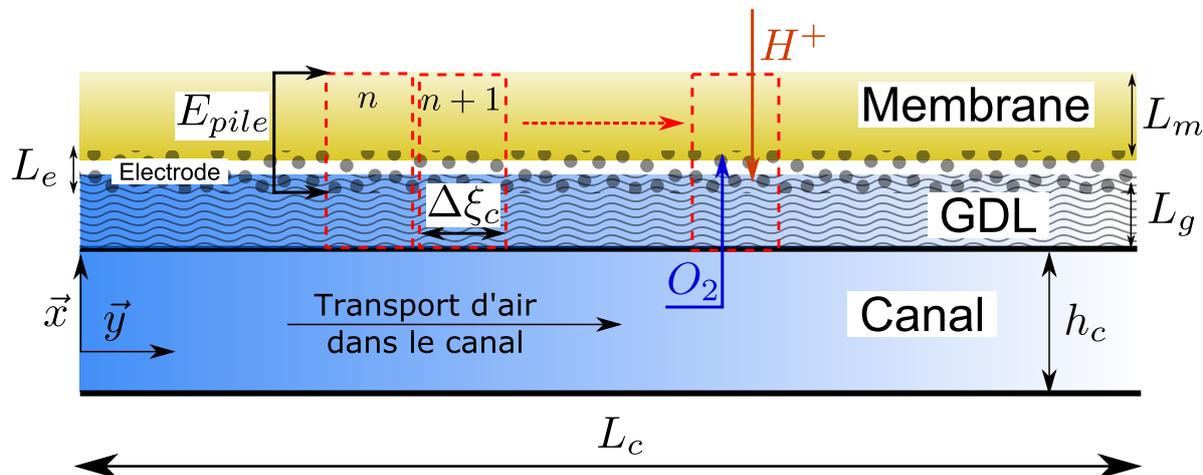


FIGURE 2.17: Géométrie du modèle pseudo 2D. Chacune des mailles n est une tranche de la cellule où sont résolus les transferts électrochimiques 1D, cf. Annexe D. A noter que la direction des axes \vec{x} et \vec{y} a été modifiée par rapport à la précédente modélisation.

Cette modélisation pseudo 2D a également l'avantage de posséder relativement peu de paramètres, puisque le comportement fréquentiel de la cellule est caractérisé par sept coefficients. Ils sont associés aux phénomènes suivants :

1. l'électrochimie dans l'électrode, piloté par les paramètres b de Tafel, i_c de courant d'échange et C_{DL} de capacité double couche.
2. le transport des charges dans la membrane de résistance R_m et dans l'électrode de résistance R_e
3. le transport de l'oxygène, d'abord par advection dans le canal, piloté par les conditions opératoires (stœchiométrie, humidité relative, pression), puis dans la GDL de résistance de diffusion R_{dh} et dans l'électrode de résistance de diffusion R_{dg} .

4.2 Description du modèle

La description des équations de la pile est maintenant abordée, celles-ci vont être présentées de manière générale dans un premier temps. Puis comme pour le modèle précédent, une décomposition du modèle général en deux sous problèmes est effectuée pour le calcul de l'impédance : (i) en régime permanent, (ii) en régime fréquentiel. Les détails concernant les méthodes numériques et de discrétisations employées dans la résolution sont fournis en Annexe D.

4.2.1 Équations générales

Vues les hypothèses précédentes, la géométrie de cette modélisation pseudo-2D peut être schématisée par la Figure 2.17 où sont représentées uniquement la membrane et la cathode composée d'un canal, d'une GDL et de son électrode. Les variables associées à chaque domaine portent les indices

suivants : "m" membrane, "e" électrode, "g" GDL et "c" canal. Le transport/transfert de l'oxygène et des protons est modélisé par le système d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$\frac{\partial^2 \eta_m}{\partial x_m^2} = 0 \quad (2.50a)$$

$$-\sigma_e \cdot \frac{\partial^2 \eta_e}{\partial x_e^2} + \frac{C_{DL}}{L_e} \frac{\partial \eta_e}{\partial t} = -\frac{i_c}{L_e} \cdot c_e^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_e}{b}\right) \quad (2.50b)$$

$$-D_e \cdot \frac{\partial^2 c_e^*}{\partial x_e^2} + \frac{\partial c_e^*}{\partial t} = -\frac{i_c}{4.F.L_e \cdot c^{ref}} \cdot c_e^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_e}{b}\right) \quad (2.50c)$$

$$-D_g \cdot \frac{\partial^2 c_g^*}{\partial x_g^2} + \frac{\partial c_g^*}{\partial t} = 0 \quad (2.50d)$$

$$u_c \cdot \frac{\partial c_c^*}{\partial y} + \frac{\partial c_c^*}{\partial t} = -\frac{D_g}{h_c} \frac{\partial c_g^*}{\partial x_g} \Big|_y \quad (2.50e)$$

Avec $c_k^* = \frac{c_k}{c^{ref}}$ la concentration molaire adimensionnelle définit par rapport à une concentration de référence prise à l'entrée du canal. Les deux premières équations modélisent le transport des protons dans la membrane (2.50a), puis leur consommation dans l'électrode par réaction électrochimique (2.50b). Les deux équations suivantes modélisent les mêmes mécanismes mais concernant l'oxygène : son transport dans la GDL (2.50d) et sa consommation dans l'électrode (2.50c). Enfin la dernière relation (2.50e) représente toujours le transport de l'oxygène mais dans le canal, le terme de droite correspondant au débit d'oxygène entrant dans la GDL à l'abscisse y. Les conditions aux limites de ce système assurent ensuite les couplages entre les différents domaines.

La stratégie de résolution est identique à celle présentée à la section précédente, le système ci-dessus est décomposé en deux systèmes distincts : l'un permanent, l'autre fréquentiel. Dans la majorité des cas, il sera possible d'extraire des solutions analytiques, seules les transferts électrochimiques dans l'électrode sont résolus numériquement. Enfin, afin de simplifier la résolution de ces équations, les paramètres suivants sont définis :

- $R_m = \frac{L_m}{\sigma_m}$ ($\Omega \cdot m^2$) : la résistance de membrane
- $R_e = \frac{L_e}{\sigma_e}$ ($\Omega \cdot m^2$) : la résistance d'électrode
- $R_{dg} = \frac{L_g}{D_g}$ (s/m) : la résistance de diffusion de la GDL
- $R_{de} = \frac{L_e}{D_e}$ (s/m) : la résistance de diffusion de l'électrode
- $\xi_k = \frac{x_k}{L_k}$ (-) : longueur adimensionnée du domaine k

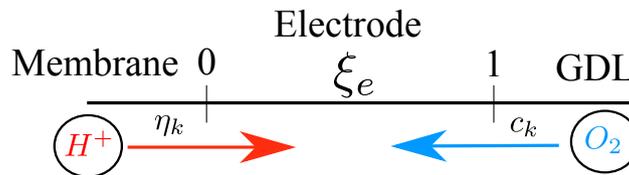


FIGURE 2.18: Géométrie 1D adimensionnelle dans l'électrode.

Dans la suite de la description du modèle, les équations sont écrites et/ou résolues dans un système

de coordonnées adimensionnelles. La géométrie adimensionnelle de l'électrode est présentée Figure 2.18 ci-dessous.

Modèle permanent

La résolution du modèle pseudo 2D se fait en deux temps. Tout d'abord N résolutions 1D dans l'assemblage (équations 2.50a à 2.50d), puis une autre résolution 1D dans le canal.

En régime permanent les relations (2.50a) et (2.50d) possèdent des solutions analytiques. Elles sont résolues avec pour conditions aux limites la surtension suivante $\eta_m(0) = E^{ref} - E_{pile}$ imposée le long de la membrane et une concentration en oxygène à l'interface GDL/canal égale à celle dans le canal $c_g^*(1) = c_c^*(\xi_c)$ constante dans la maille considérée. Les deux autres conditions aux limites sont des conditions de continuité de surtension et de concentration aux interfaces membrane/électrode et GDL/électrode. Ainsi pour une abscisse ξ_c donnée, les distributions de surtension dans la membrane et de concentration dans la GDL s'écrivent respectivement :

$$\eta_m(\xi_m) = \eta_e(0) \cdot \xi_m + (E^{ref} - E_{pile}) \cdot (1 - \xi_m) \quad (2.51)$$

$$c_g^*(\xi_g) = (c_c^* - c_e^*(1)) \cdot \xi_g + c_e^*(1) \quad (2.52)$$

Ces deux relations sont utilisées pour le calcul des conditions aux limites des équations de transferts dans l'électrode. Nous obtenons alors le système suivant :

$$\frac{d^2 \eta_e}{d\xi_e^2} = i_c \cdot R_e \cdot c_e^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_e}{b}\right) \quad (2.53a)$$

$$\frac{d^2 c_e^*}{d\xi_e^2} = \frac{i_c \cdot R_{de}}{4 \cdot F \cdot c^{ref}} \cdot c_e^* \cdot \exp\left(\frac{\eta_e}{b}\right) \quad (2.53b)$$

$$\left. \frac{d\eta_e}{d\xi_e} \right|_0 = \frac{R_e}{R_m} \cdot (\eta_e(0) - E^{ref} + E_{pile}) \quad (2.53c)$$

$$\left. \frac{d\eta_e}{d\xi_e} \right|_1 = 0 \quad (2.53d)$$

$$\left. \frac{dc_e^*}{d\xi_e} \right|_1 = \frac{R_{de}}{R_{dg}} (c_c^*(\xi_c) - c_e^*(1)) \quad (2.53e)$$

$$\left. \frac{dc_e^*}{d\xi_e} \right|_0 = 0 \quad (2.53f)$$

$$(2.53g)$$

Le système d'équation précédent est résolu par une méthode des volumes finis. Le caractère non-linéaire de ce système fait l'objet d'un traitement spécial afin d'assurer la bonne convergence de la solution numérique. Un algorithme de Newton-Raphson est mis en place, le calcul de la matrice de Jaccobi est effectué analytiquement afin d'accélérer les temps de calcul. L'ensemble des détails (discrétisation, calcul de la jacobienne et algorithme de résolution sont fournis en Annexe D)

Une fois ce système résolu, les solutions $\eta_e(\xi_e)$ et $c_e(\xi_e)$ permettent ensuite le calcul de la densité de courant local qui traverse chacune des mailles n , ainsi que le débit d'oxygène entrant dans cette même maille. A partir de ce dernier il est alors possible de calculer la concentration d'oxygène à la maille suivante $n + 1$ à partir de la relation discrète ci-dessous, basée sur un bilan de masse entre les deux mailles

successives n et $n + 1$:

$$(c_c^*)^{n+1} = (c_c^*)^n - \frac{L_c}{u_c \cdot h_c \cdot R_{dg}} \cdot ((c_c^*)^n - (c_c^*(1))^n) \cdot \Delta \xi_c \quad (2.54a)$$

$$(c_c^*)^1 = 1 \quad (2.54b)$$

Avec $(c_c^*(1))^n$ la concentration à l'interface électrode/GDL calculée à partir de la résolution du système précédent et $\Delta \xi_c$ l'épaisseur de la maille, c.f. Figure 2.17. Ainsi, en résolvant alternativement les transferts dans l'électrode et dans le canal, la densité de courant globale sur la géométrie 2D peut être calculée comme suit :

$$I_{pile} = \int_0^1 \frac{(\eta_e(0) - E^{ref} + E_{pile})}{R_m} \cdot d\xi_c \quad (2.55)$$

Modèle fréquentiel

Les équations du modèle global 2.50, se décomposent maintenant en fréquentiel pour le calcul de l'impédance de cellule. La perturbation imposée aux bornes de la pile est une variation de la densité de courant δj locale dont la valeur correspond à 10% de celle j calculée par le modèle permanent.

Les équations décrivant le transport dans la membrane et la GDL possèdent encore une fois des solutions analytiques qu'il est possible de calculer à partir des lois suivantes :

$$\frac{d^2 \delta \eta_m}{d\xi_m^2} = 0 \quad (2.56)$$

$$\frac{d^2 \delta c_g^*}{d\xi_g^2} - i \cdot R_{dg} \cdot L_g \cdot \omega \cdot \delta c_g^* = 0 \quad (2.57)$$

Avec les conditions aux limites de concentrations, de surtensions et de courant d'excitation δj , il vient les solutions analytiques suivantes, valables à une position dans le canal ξ_c .

$$\delta \eta_m(\xi_m) = R_m \cdot \delta j (1 - \xi_m) + \delta \eta_e(0) \quad (2.58)$$

$$\delta c_g^* = \delta c_c^* \frac{\sinh(\tau \cdot \xi_g)}{\sinh(\tau)} + \delta c_e^* \cdot (\cosh(\tau \cdot \xi_g) - \coth(\tau) \cdot \sinh(\tau \cdot \xi_g)) \quad (2.59)$$

Où $\tau = \sqrt{i \cdot \omega \cdot R_{dg} \cdot L_g}$. Pour ensuite calculer l'impédance de pile, il est nécessaire de connaître les surtensions dans l'électrode qui se résolvent numériquement avec le système ci-dessous. Les distributions de surtension et de concentration dans la membrane et la GDL sont utilisées pour le calcul des conditions aux limites des lois de transferts dans l'électrode. Les équations générales présentées en début de section se réduisent au système suivant :

$$\frac{d^2 \delta \eta_e}{d\xi_e^2} = i_c \cdot R_e \cdot \exp\left(\frac{\eta_e}{b}\right) \cdot \left(c_e^* \cdot \frac{\delta \eta_e}{b} + \delta c_e^*\right) + i \cdot \omega \cdot R_e \cdot C_{DL} \cdot \delta \eta_e \quad (2.60a)$$

$$\frac{d^2 \delta c_e^*}{d\xi_e^2} = \frac{i_c \cdot R_{de}}{4 \cdot F \cdot c^{ref}} \cdot \exp\left(\frac{\eta_e}{b}\right) \cdot \left(c_e^* \cdot \frac{\delta \eta_e}{b} + \delta c_e^*\right) + i \cdot \omega \cdot R_{de} \cdot L_e \cdot \delta c_e^* \quad (2.60b)$$

$$\left. \frac{d \delta \eta_e}{d \xi_e} \right|_0 = -R_e \cdot \delta j(\xi_c) \quad (2.60c)$$

$$\left. \frac{d\delta\eta_e}{d\xi_e} \right|_1 = 0 \quad (2.60d)$$

$$\left. \frac{d\delta c_e^*}{d\xi_e} \right|_1 = \frac{R_{de} \cdot \tau}{R_{dg}} \left(\frac{\delta c_c^*(\xi_c)}{\sinh(\tau)} - \coth(\tau) \cdot \delta c_e^*(1) \right) \quad (2.60e)$$

$$\left. \frac{d\delta c_e^*}{d\xi_e} \right|_0 = 0 \quad (2.60f)$$

Les relations 2.60a et 2.60b décrivent respectivement le transfert de protons et d'oxygène dans l'électrode. Ce système est résolu numériquement pour chacune des tranches de la cellule. Le flux d'oxygène entrant dans le cœur de pile δN_g^* est calculé pour ensuite déterminer la distribution de concentration perturbée δc_c^* dans le canal. Elle est donnée par la relation discrète suivante, où n représente le numéro de maille :

$$(\delta c_c^*)^{n+1} = (\delta c_c^*)^n \cdot \left(1 - i \cdot \frac{\omega \cdot L_c}{u_c} \cdot \Delta \xi_c \right) - \frac{L_c \cdot \Delta \xi_c}{h_c \cdot u_c} (\delta N_g^*)^n \quad (2.61a)$$

$$(\delta c_c^*)^1 = 0 \quad (2.61b)$$

Avec δN_g^* le flux d'oxygène entrant dans la GDL calculé à l'abscisse ξ_c du canal. Il se définit :

$$\delta N_g^*(\xi_c) = \frac{1}{R_{dg}} \cdot \left. \frac{d\delta c_g^*}{d\xi_g} \right|_{\xi_c} \quad (2.62)$$

La résolution de l'ensemble de ces équations fréquentielles permet le calcul de l'impédance équivalente de la pile Z_{pile} ($\Omega \cdot m^2$), donnée par la relation 2.63. Celle-ci est égale à la somme en parallèle des impédances calculées à chacune des mailles de la géométrie. Soit :

$$\frac{1}{Z_{pile}(\omega)} = \sum_{\xi_c=0}^1 \frac{\delta j(\xi_c)}{\delta \eta_e(\omega, \xi_c) + R_m \cdot \delta j(\xi_c)} \quad (2.63)$$

Remarque

Ce modèle fréquentiel permet l'extraction des différentes fréquences caractéristiques liées à chacun des phénomènes mis en jeu par le calcul de l'impédance. Elles se calculent comme suit :

– Diffusion de l'oxygène dans la GDL :

$$f_g = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_{dg} \cdot L_g} \quad (2.64)$$

– Diffusion de l'oxygène dans l'électrode :

$$f_e = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_{de} \cdot L_e} \quad (2.65)$$

– Diffusion de l'oxygène dans le canal :

$$f_c = \frac{u_c}{2 \cdot \pi \cdot L_c} \quad (2.66)$$

– Diffusion des charges dans l'électrode :

$$f_p = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_e \cdot C_{DL}} \quad (2.67)$$

4.2.2 Méthode de résolution

L'algorithme général de résolution est présenté Figure 2.19. Il comprend trois étapes avec tout d'abord une phase d'initialisation où les différents paramètres (géométrie, nombre de mailles, caractéristiques physiques) et les conditions opératoires de la mesure sont renseignés. Ensuite, vient un premier calcul en régime permanent où les champs de surtension et de concentration dans l'électrode sont résolus par itérations. A l'issue de ce calcul, le courant est obtenu. Viennent ensuite N résolutions fréquentielles, une par fréquence, afin d'obtenir le calcul de l'impédance en fonction de la fréquence d'excitation. Cet algorithme est implémenté sous Matlab®, l'ordre de grandeur de la résolution du problème direct (1 potentiel et 40 fréquences) est d'une seconde pour un ordinateur de bureau datant de 2010 (c.f. Tableau 2.11), soit suffisamment rapide pour envisager des calculs d'optimisation et d'identification par la suite.

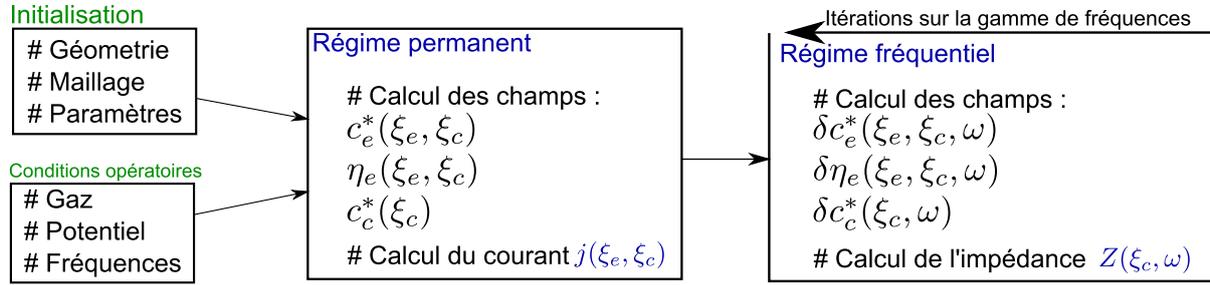


FIGURE 2.19: Méthodologie générale employée dans le calcul de l'impédance.

4.3 Résultats et validations

La dernière étape dans le développement du modèle est sa validation, qui est effectuée ici de plusieurs manières : tout d'abord avec une solution analytique existant dans un cas particulier, avec la vérification d'un bilan global (charge/matière). Une étude de convergence en maillage est également effectuée afin d'obtenir le nombre de maille optimal pour les résolutions suivantes.

4.3.1 Validation avec une solution analytique

Dans le cas d'une résolution de cathode seul 1D, électrode plane et sans canal, il existe deux lois donnant respectivement le courant et l'impédance de cellule en fonction des surtensions et de la fréquence. Elles sont basées sur les relations de Tafel et de Fick uniquement. Elles s'écrivent :

$$j = i_c \cdot e^{\eta/b} \cdot \left(1 + \frac{i_c \cdot R_{dg} \cdot e^{\eta/b}}{4 \cdot F \cdot c^{ref}} \right)^{-1} \quad (2.68)$$

$$Z(\omega) = R_m + \left(1 + \frac{i_c \cdot e^{\eta/b} \cdot R_{dg} \cdot \tanh(\tau)}{\tau \cdot 4 \cdot F \cdot c^{ref}} \right) \cdot \left(\frac{i_c \cdot c_0^*}{b} \cdot e^{\eta/b} + C_{DL} \cdot i \cdot \omega \right)^{-1} \quad (2.69)$$

Avec c_0^* la concentration d'oxygène à l'interface GDL/électrode définie par :

$$c_0^* = \frac{1}{1 - \frac{i_c \cdot R_{dg}}{4 \cdot F \cdot c^{ref}} \cdot e^{\eta/b}} \quad (2.70)$$

Enfin le potentiel de pile se calcule de manière usuelle comme étant : $E_{pile} = 1,23 - \eta - R_m \cdot j$.

Le modèle numérique peut être comparé à ces relations dans certaines conditions. La valeur des résistances d'électrodes R_e et R_{de} doit être proche de 0, la vitesse d'entrée des gaz très grande et les fréquences caractéristiques gaz/charges éloignées d'au moins une décade, ceci afin d'éviter les interactions entre ces deux phénomènes lors de la résolution du problème d'électrode épaisse. Les paramètres utilisés pour cette comparaison sont indiqués dans le Tableau 2.10.

Deux types de résultats sont présentés ici, la courbe de polarisation et les spectres d'impédance pour quelques points de fonctionnement. Aucune différence n'est visible entre la théorie et le modèle numérique sur le courant calculé, Figure 2.20(a). Concernant les impédances des 3 points indiqués sur la figure précédente, un très bon accord entre les deux modèles est obtenu pour les points 1 et 2 (zones forts potentiels et potentiel intermédiaires). Néanmoins, à plus fort courant (environ 1 A/cm²) une légère déviation est visible, principalement due aux interactions qui existent dans l'électrode entre charges et espèces qui ne sont pas prises en compte dans le modèle 1D électrode plane. Ces interactions sont uniquement visibles en fréquentiel, puisque qu'aucune différence n'est visible sur le calcul du courant. Elles tendent à disparaître lorsque les temps caractéristiques de chacun des phénomènes s'éloignent. Ainsi, le modèle numérique est validé par la théorie dans le cas de l'approximation électrode plane 1D avec une concentration en réactif constante dans le canal.

Nom	i_c	R_{dg}	C_{DL}	R_m	b
Valeur	1	250	10	10^{-5}	0,08
unités	A/m ²	s/m	F/m ²	S/m ²	A/m ²

TABLE 2.10: Paramètres utilisés pour la validation analytique.

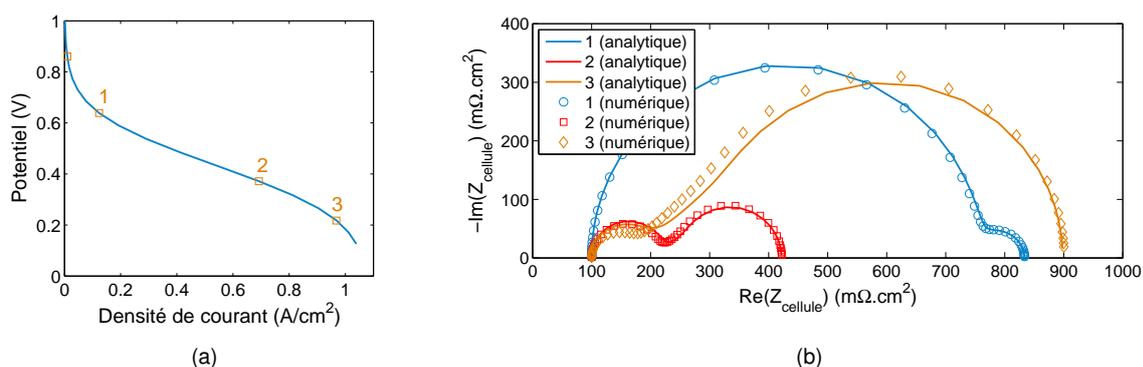


FIGURE 2.20: Comparaison des résultats entre une solution analytique et le modèle numérique. (a) Courbe de polarisation. (b) Spectres d'impédance, les numéros de la légende correspondent aux points de fonctionnement indiqués sur la courbe de polarisation.

4.3.2 Convergence en maillage

Un second point important dans la construction d'un modèle est de vérifier quelle est la taille de maille qui assure un bon compromis entre précision et temps de calcul raisonnable. Pour cela, le modèle

est paramétré de façon à obtenir des gradients dans l'électrode et le canal relativement élevés : des résistances d'électrodes importantes et une stœchiométrie réduite ($\lambda_{air} = 3$), c.f. Tableau 2.12.

Les résultats compilés dans le Tableau 2.11 sont donnés avec deux nombres de mailles : dans l'AME où est résolu le problème numérique de l'électrode, puis dans le canal représentant chacune des tranches de la pile segmentée. Un cas de référence est pris pour 5000 mailles (50/100), sur lequel est basé la norme de l'erreur relative pour chacune des impédances calculées ensuite. Les temps de calculs affichés sont ceux d'une machine de bureau standard (2010).

Quatre configurations ont été testées avec des maillages plus ou moins denses. Les résultats montrent qu'un nombre minimum de 20 mailles dans l'électrode est nécessaire pour assurer une bonne résolution des transferts électrochimiques avec une erreur inférieure à 2% par rapport au cas à 50 mailles. De mêmes pour le canal, au moins 20 tranches sont nécessaires. Par la suite, l'augmentation du nombre de mailles entraîne des temps de calculs plus importants sans gain notable sur la précision. Ainsi, la configuration 20/20 sera choisie pour la suite des calculs, avec une possibilité de monter à 20/30 dans le cas de faibles stœchiométries (λ_{air} compris entre 1.5 et 3).

Mailles AME/Canal	Erreur	Temps de calcul (s)
10/10	7,58%	0,36
20/10	1,81%	0,52
20/20	1,65%	0,71
30/30	0,57%	1,55
50/100	ref	10,12

TABLE 2.11: Résultats de l'étude de maillage. L'erreur est calculée par rapport à l'impédance du cas 50/100 sur 40 fréquences.

4.3.3 Résultats

Quelques résultats obtenus par le modèle pseudo 2D sont présentés ici. Ils sont issus des paramètres décrits dans le Tableau 2.12.

La résolution des distributions de surtensions et de concentrations dans une tranche de cellule (prise au milieu du canal) est tout d'abord représentée, Figure 2.21 pour deux stœchiométries. Les irréversibilités électrochimiques produisent une surtension non nulle à l'interface électrode/GDL. Puis celles-ci augmentent avec le transport des protons dans l'électrode et la membrane. Concernant l'oxygène, il arrive jusqu'à l'électrode où sa consommation progressive fait diminuer le gradient jusqu'à ce qu'il soit nul à l'interface membrane/électrode (comme imposé par ses conditions aux limites). D'autre part, la diminution de la stœchiométrie en air, diminue bien entendu la concentration entrant dans l'électrode, ce qui entraîne alors une augmentation des irréversibilités de réaction, d'où des surtensions plus importantes pour $\lambda_{air} = 7$ que 3. Ce premier exemple illustre bien les couplages existant entre les deux phénomènes de transport de charges et d'espèces.

La résolution pseudo 2D permet également d'obtenir des champs de concentration/courant en 2D. Tout d'abord, l'évolution des densités de courant dans l'électrode et le long du canal est présentée, Figure 2.22(a). Les protons entrent par la membrane ($\xi_e = 0$) et sont ensuite consommés dans l'électrode jusqu'à obtenir une densité de courant nulle proche de la GDL ($\xi_e = 1$). L'effet de la diminution de réactif le long du canal est peu visible sur ce résultat avec ce jeu de paramètre utilisé. A noter également que

les résultats numériques ne convergent pas exactement vers une densité de courant nulle à l'interface GDL/électrode principalement dus (i) aux approximations numériques de résolution et (ii) au calcul numérique du gradient. Ce problème pourrait être pallié par un maillage non-uniforme qui serait plus raffiné à cet endroit.

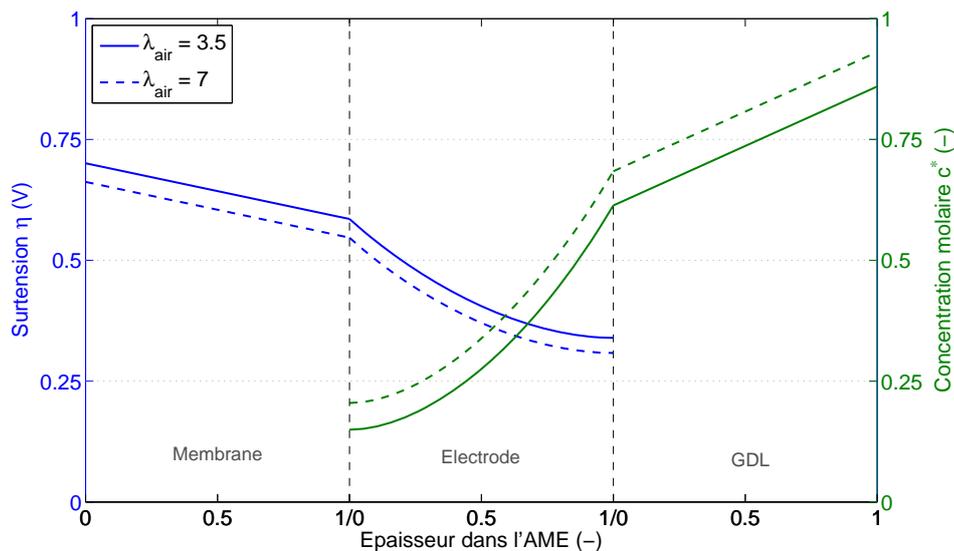


FIGURE 2.21: Distributions de surtension et de concentration dans le cœur de pile.

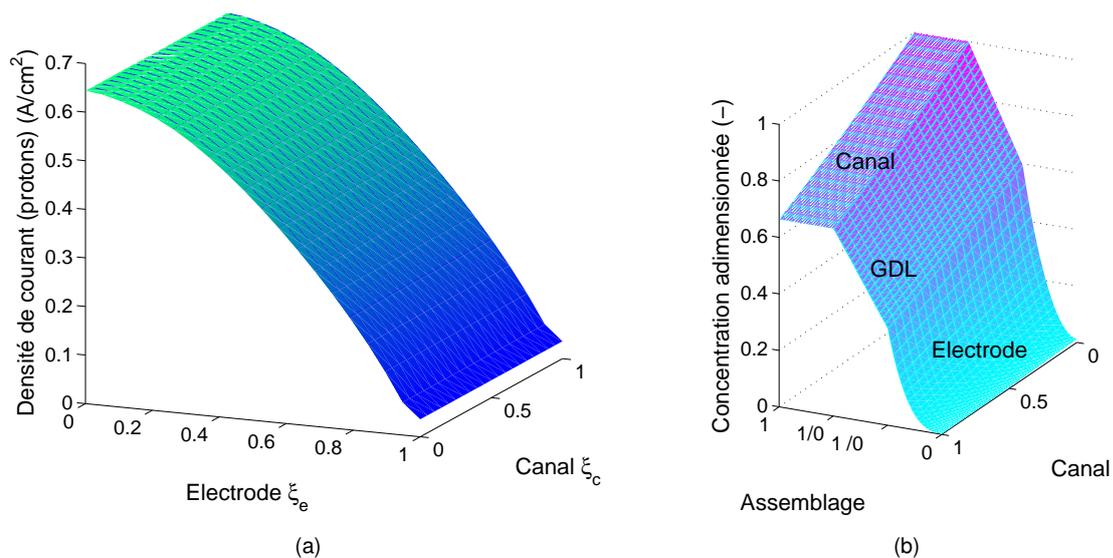


FIGURE 2.22: Cartographie de densité de courant (a) et de concentration (b).

Nom	i_c	R_{dg}	R_{de}	C_{DL}	R_m	R_e	b	E_{pile}	λ_{air}
Valeur	100	66	198	200	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	0,08	0,5	3
Unités	A/m ²	s/m	s/m	F/m ²	$\Omega \cdot m^2$	$\Omega \cdot m^2$	V	V	-

TABLE 2.12: Paramètres utilisés pour la présentation des résultats numériques, Figures 2.21, 2.22(a) et 2.22(b).

La Figure 2.22(b) présente ensuite l'ensemble des champs de concentration dans les trois domaines de la pile : canal, GDL et électrode en deux dimensions. Nous retrouvons le comportement attendu, à savoir, une diminution de la concentration le long du canal, puis une chute linéaire dans la GDL et enfin une consommation dans l'électrode.

Ces deux résultats permettent la vérification de la conservation charge/masse par un bilan issu de la loi de Faraday, à savoir que l'oxygène consommé est proportionnel au courant produit. Ici un exemple pour une stœchiométrie de 3, qui permet une dernière vérification de la cohérence des résultats obtenus par le modèle.

$$\lambda_{air} \cdot \frac{j \cdot h_c}{4 \cdot F} - u_c \cdot h_c \cdot c^{ref} \cdot (c_c^*(0) - c_c^*(1)) = 3.0,006425 - 0,0192 = -7,5 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/m/s)} \quad (2.71)$$

Le bilan est donc quasiment nul (erreur inférieure à 1%), confirmant de fait le respect du bilan masse/charge dans la modélisation globale.

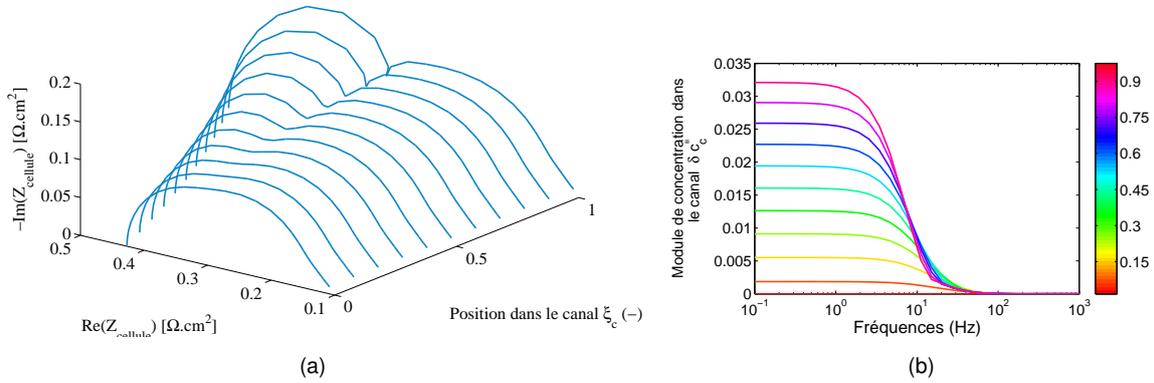


FIGURE 2.23: Analyse des résultats fréquents. (a) impédance segmentée le long du canal. (b) module de la concentration dans le canal en fonction de la fréquence. La barre de couleur indiquant l'abscisse ξ_c à laquelle la courbe a été tracée.

Enfin, les derniers résultats extraits de ce modèle concernent l'analyse fréquentielle. L'impédance segmentée peut être présentée le long de canal, Figure 2.23(a). Les différentes zones du spectre d'impédance sont observables, à savoir l'effet de l'électrode (pente à 45° aux hautes fréquences), puis le lobe cinétique couplé à celui de la diffusion des gaz. Enfin, un troisième lobe apparaît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'entrée : c'est l'impédance de canal due aux oscillations des gaz δc_c^* excités par la variation périodique du courant dans l'AME. Ce phénomène apparaît à partir du premier tiers de la longueur du canal ($\xi_c = 0,3$), mais ne devient prépondérant que proche de la sortie ($\xi_c = 0,8$), comme

indiqué par la Figure 2.23(b). Ce point est discuté plus en détail au Chapitre 4, section 3.

4.4 Conclusions sur la modélisation pseudo 2D

A partir des conclusions issues de la modélisation complète éléments finis, un modèle pseudo 2D du fonctionnement permanent et fréquentiel d'une PàC a été proposé. Celui-ci est suffisamment léger dans sa résolution pour permettre un temps de calcul du problème direct inférieur à la seconde sur une machine de bureau conventionnelle.

De plus, étant basé sur les équations physiques des PàC, il est possible d'effectuer une analyse locale des performances (les champs permanents sont résolus pour chacun des calculs fréquentiels) et de prendre en compte les conditions opératoires, telle la stœchiométrie, dans la résolution. Sept paramètres sont à identifier pour caractériser les trois phénomènes fondamentaux des PàC : le transport des charges, des réactifs et l'électrochimie. Inséré dans un algorithme d'optimisation, ce modèle est un outil tout à fait adapté à l'analyse des spectres d'impédances, étape nécessaire en vue du diagnostic de l'état de santé des PàC.

5 Conclusions sur les modèles

Ce second Chapitre a vu le développement de trois modèles successifs. Le premier d'entre eux, basé sur les modèles dynamiques par circuits électriques équivalents, a pu mettre en lumière leurs limitations. En effet, ils ne permettent pas d'intégrer l'impact des conditions opératoires sur la signature spectrale, ni le calcul quantitatif des performances des PàC. Même s'ils sont encore aujourd'hui les plus utilisés pour la caractérisation de leur état de santé [71], l'amélioration des outils de diagnostic passe par une plus grande finesse dans la description de l'impédance des PàC. Une réponse qui a été apportée ici, est le développement de modèles physiques pour le diagnostic. Jusqu'à présent, ces derniers étaient dans leur grande majorité plutôt réservés aux analyses théoriques [91, 92], mise à part quelques uns dédiés au diagnostic par mesure du champ électromagnétique [48].

Concernant le diagnostic par spectroscopie, nos premiers résultats ont pu prouver (numériquement) la faisabilité de détecter des dégradations au sein des PàC grâce à un modèle physique. A notre connaissance, ces travaux sont les premiers à utiliser cette approche pour le diagnostic de l'état de santé. Basée sur cette conclusion, la seconde étape est donc la construction d'un outil de diagnostic des performances d'un stack en fonctionnement. Ainsi, une nouvelle modélisation est développée avec l'objectif de pouvoir l'insérer au sein d'outils d'optimisation. Basée sur des travaux récents, elle permet le calcul de l'impédance global d'une cellule pseudo 2D. Bien que le modèle physique utilisé ne soit pas novateur, puisque des travaux similaires existent déjà [91, 92, 89], c'est l'application visée qui le distingue des autres. En effet, une importante réflexion a été menée concernant sa rapidité de résolution, le choix des phénomènes à prendre en compte et le choix des paramètres nécessaires à la caractérisation de l'état de santé des PàC. Ainsi, cette modélisation pseudo 2D est le point de départ pour la construction d'un nouvel outil de diagnostic dédié à l'analyse des performances de chacune des cellules d'un stack.

Validation du modèle pseudo 2D et développement d'un outil de diagnostic par E.I.S.

Sommaire

1	Dispositif expérimental	78
1.1	Description générale du banc MEDISIS	78
1.2	Contrôle des conditions opératoires	80
1.3	Instrumentation du stack et de ses cellules	83
2	Qualification expérimentale du stack et des cellules MES SA	88
2.1	Mesures des performances du stack par le banc MEDISIS	88
2.2	Détermination de la géométrie des cellules	94
3	Mise en place d'une procédure d'identification des paramètres du modèle pseudo 2D	96
3.1	Algorithmes d'optimisation	96
3.2	Choix des paramètres en fonction du point de fonctionnement	99
4	Validation du modèle pseudo 2D sur plusieurs points de fonctionnement	103
4.1	Résultats d'optimisation monospectre	103
4.2	Paramètres identifiés	105
5	Conclusion	106

FACE au besoin d'une validation du modèle pseudo 2D, il est nécessaire d'obtenir d'une part des mesures expérimentales et d'autre part d'identifier plusieurs paramètres du modèle. La réponse à ce double objectif se décline en plusieurs étapes.

Tout d'abord une présentation du banc de mesure MEDISIS est effectuée. Chacun des instruments et le protocole expérimental mis en place sont détaillés. Ce banc permet la qualification par spectroscopie d'impédance du stack et de toutes ces cellules. Ces mesures sont ensuite utilisées pour une première comparaison modèle/mesure multispectre. Le but étant d'obtenir un jeu unique de paramètres qui permet de reproduire le comportement du stack sur plusieurs points de fonctionnement. Grâce à une étude de sensibilité réalisée sur ces premiers résultats, il sera possible de déterminer les paramètres à identifier en fonction du point de fonctionnement.

Cette procédure est finalement utilisée pour valider le modèle numérique sur plusieurs mesures d'impédance et de courant provenant d'une seule cellule. La fin de ce chapitre débouche donc sur un outil de diagnostic complet qui, à partir de mesures d'impédance, d'un modèle multiphysique prédictif et de plusieurs procédures d'optimisation, permet l'identification des paramètres caractérisant le fonctionnement d'une cellule PEMFC.

1 Dispositif expérimental

1.1 Description générale du banc MEDISIS

Les choix techniques et le dimensionnement du banc de mesures reposent sur plusieurs facteurs. L'analyse bibliographique faite au Chapitre 1, a pu montrer que peu d'études de pile à combustible en stack ont été jusqu'alors publiées comparées à celles faites en mono-cellule. De plus, les laboratoires LTN et IREENA, possédaient déjà une expérience dans l'étude des performances des stack, notamment au travers du projet Polyjoule. Ainsi, le choix s'est naturellement orienté vers un banc dédié à l'analyse des PEMFC en stack supérieur au kiloWatts. Des mesures d'impédance dans la gamme de fréquence classique des PEMFC (10 kHz - 10 mHz) sont également intégrées afin de caractériser les performances des stack de manière plus complète. Enfin, les PàC étant très sensibles aux conditions expérimentales, un banc de conditionnement des réactifs est couplé au banc de supervision électriques. Toutes ces contraintes ont débouché sur la conception du banc MEDISIS.

Le banc de mesure MEDISIS, pour Méthode de Diagnostic par Spectroscopie d'Impédance de Stack, se compose de trois parties distinctes : (i) une station de conditionnement des réactifs (air et hydrogène), (ii) un système électronique comportant deux charges électroniques et 52 analyseurs de spectre et enfin (iii) une chaîne de mesure et d'acquisition des températures (gaz et stack). La fabrication des deux premiers éléments a été sous-traitée respectivement aux sociétés Serv'Instrumentation (www.servinstrumentation.fr) et Material Mates (www.mmates.net). Seule la chaîne de mesures et d'acquisitions des températures a été réalisée au laboratoire. Chacun des éléments est donc conçu séparément, mais doit néanmoins fonctionner et être piloté de manière simultanée. Une part importante du développement du banc a été consacrée au développement d'une interface Labview permettant ainsi une centralisation de l'ensemble des mesures (fluidiques, électriques et thermiques), et un asservissement des différents éléments les uns par rapport aux autres. Par exemple le débit de gaz est conditionné par rapport au courant mesuré par la charge électronique, ou encore l'humidité relative de l'air par rapport à la température du stack mesurée. Une photo générale du banc est présentée Figure 3.1, avec

au centre le stack (élément n°5) sur lequel des mesures sont en cours. Chacun des composants est détaillé dans les paragraphes suivants. Les différentes lois régissant les conditions opératoires (pression de saturation, calcul du débit de vapeur d'eau, nombre de noyage...) sont données au fil de l'eau.

Le banc MEDISIS est également schématisé Figure 3.2 pour plus de clarté. Nous retrouvons les différents éléments à savoir la station de conditionnement des gaz, le banc de mesures électriques et l'acquisition des températures (T_1 à T_4). Un élément supplémentaire est ajouté, il s'agit d'un manomètre différentiel sur la ligne d'air. Celui-ci n'est pas présent sur la photographie précédente car il n'a pas été utilisé de manière systématique, comme explicité au paragraphe 1.3.4 de ce chapitre.

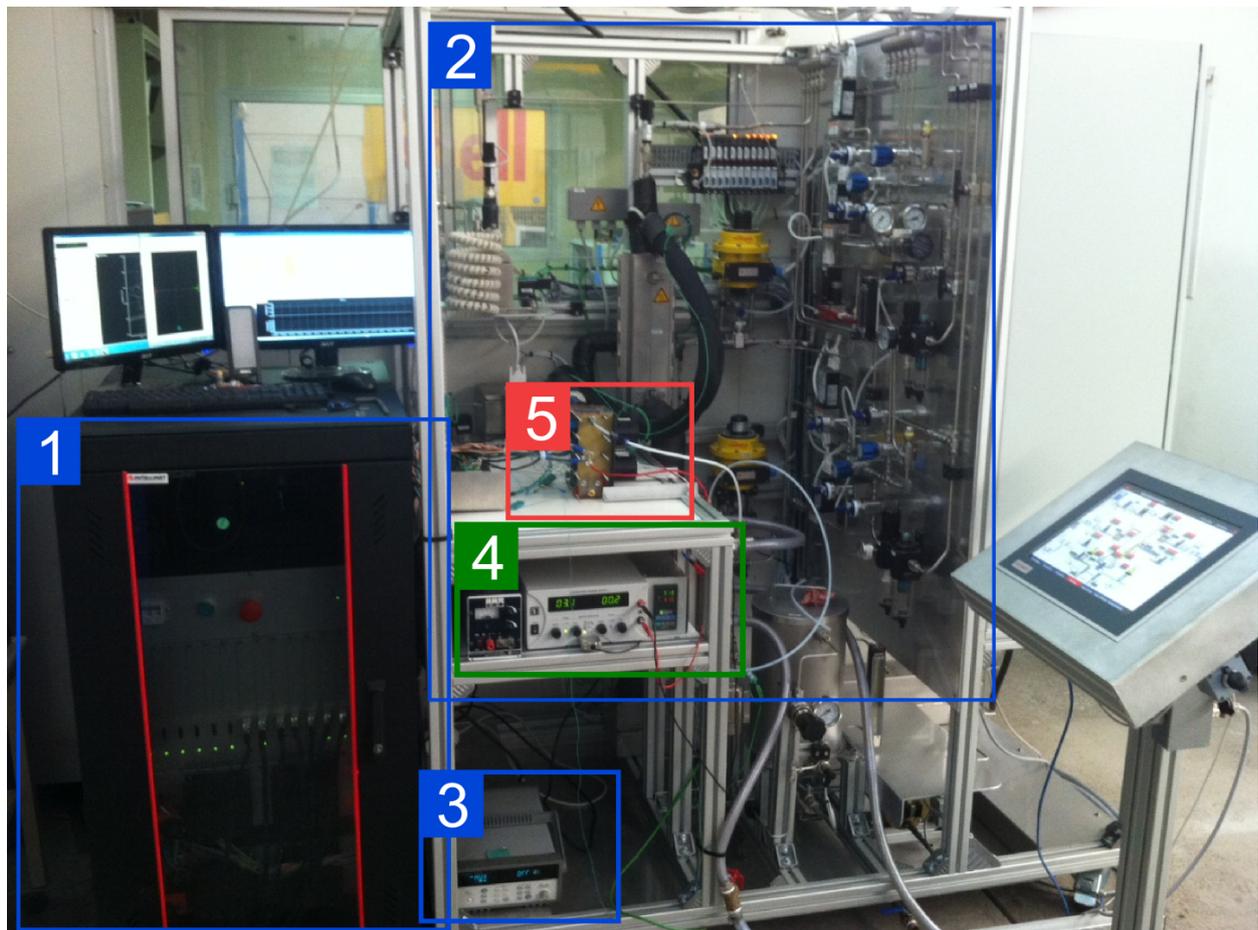


FIGURE 3.1: Photographie du banc de mesures MEDISIS. 1 : charges électroniques + analyseur fréquentiel. 2 : station de conditionnement des gaz. 3 : acquisition des températures. 4 : module de régulation de la température stack. 5 : stack.

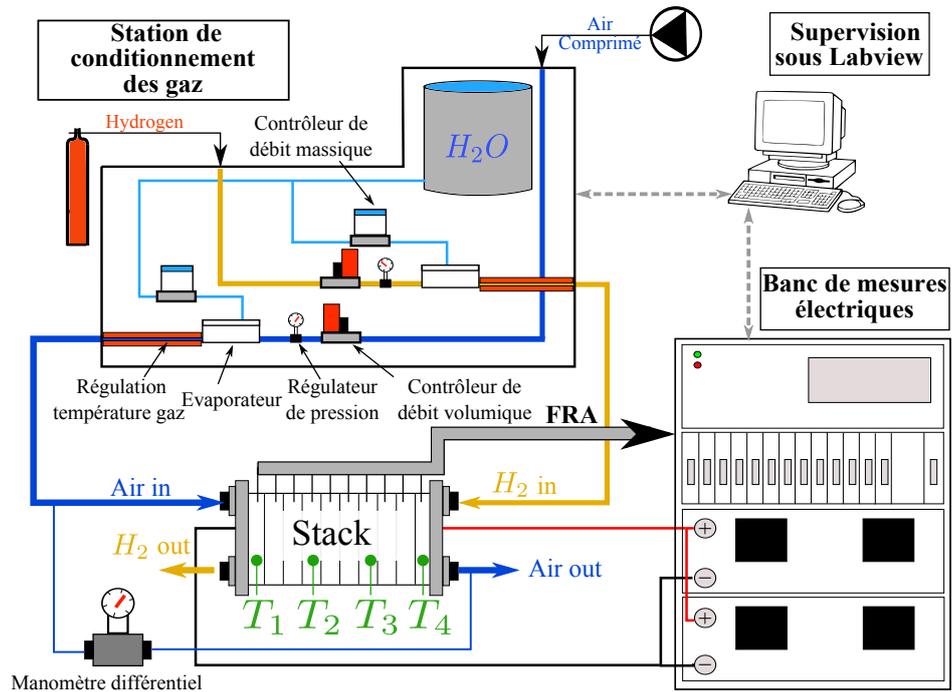


FIGURE 3.2: Schéma du fonctionnement du banc MEDISIS.

1.2 Contrôle des conditions opératoires

Les différents éléments assurant le contrôle des conditions opératoires sont détaillés ici de manière séparée. Ils concernent principalement la station de conditionnement des gaz, et la régulation en température du stack. Le Tableau 3.1 présente les gammes d'utilisation des différents contrôleurs/régulateurs.

	Débit gaz Ln/min	Pression relative bar	Débit eau liquide g/h	Température gaz °C
Air	1 - 110	0 - 4	150 - 1500	20 - 80
H ₂	0,1 - 10	0 - 4	25 - 250	20 - 80

TABLE 3.1: Gamme de performances de la station de conditionnement des lignes de gaz.

1.2.1 La stœchiométrie

C'est l'une des plus déterminantes pour l'état de santé du stack. Classiquement, la caractérisation des performances des PàC est effectuée soit à stœchiométries fixes, c'est-à-dire que le débit des réactifs est proportionnel à la valeur du courant, soit avec un débit des réactifs constant quel que soit le courant mesuré. Dans ce dernier cas, la stœchiométrie est variable en fonction du point de fonctionnement. Sur le banc MEDISIS le choix a été fait de pouvoir contrôler la stœchiométrie. Ainsi les débits de réactifs \dot{Q} (Ln/min) sont ajustés en temps réel par un algorithme implémenté en Labview. Ils se calculent comme suit :

$$\dot{Q}_{air} = \lambda_{air} \cdot \frac{6 \cdot 10^4 \cdot M_{air} \cdot N_c \cdot I}{\rho_{air} \cdot 4 \cdot F} \quad (3.1)$$

$$\dot{Q}_{H_2} = \lambda_{H_2} \cdot \frac{6 \cdot 10^4 \cdot M_{H_2} \cdot N_c \cdot I}{\rho_{H_2} \cdot 2 \cdot F} \quad (3.2)$$

Avec M_{H_2} , et M_{air} les masses molaires de l'air et de l'hydrogène en kg/mol, N_c le nombre de cellules composant le stack et λ_{air} et λ_{H_2} les valeurs des stœchiométries en air et en hydrogène. Le courant I du stack est celui mesuré en temps réel par les charges électroniques.

Pour un stack composé de 16 cellules, sur une gamme de courant allant de 1 à 50 A, il est possible d'obtenir des stœchiométries constantes comprises entre 3 et 7 pour l'air et de 1 à 2,5 pour l'hydrogène. Ces limitations sont imposées par les gammes des contrôleurs de débit (c.f. Tableau 3.1), mais elles sont suffisamment larges pour obtenir la courbe de polarisation du stack jusqu'à 50 A où les densités de courant sont de 0,83 A/cm², donc proche la zone de diffusion.

1.2.2 L'humidité relative

Sur le banc MEDISIS, les gammes élevées des débits de réactifs ne permettent pas l'utilisation de bulleurs, comme ceux employés traditionnellement dans les bancs de test mono-cellule [72, 117]. Ils sont ici remplacés par deux évaporateurs, un sur chacune des lignes. Un débit contrôlé d'eau liquide est envoyé sur une plaque chauffée à 180°, qui se vaporise puis se mélange au gaz porteur (air ou H₂ traversant l'évaporateur).

La variable de régulation sur le banc n'est pas directement l'humidité relative, mais le débit d'eau liquide. Un algorithme sous Labview a été développé afin d'assurer la conversion entre les deux grandeurs. Ainsi, l'utilisateur du banc choisit l'humidité relative souhaitée, et le débit d'eau liquide \dot{m}_w (g/s) à injecter est calculé en fonction du débit de gaz porteurs secs. Cet algorithme repose sur les lois suivantes, par exemple pour l'air :

$$y_w = HR_{air} \cdot \frac{P_{sat}}{P_{air}} \quad (3.3)$$

$$\dot{m}_w = \frac{\dot{Q}_{air} \cdot \rho_{air}}{60} \cdot \frac{y_w \cdot M_w}{(1 - y_w) \cdot M_{air}} \quad (3.4)$$

$$P_{sat} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{0,018 \cdot 2,26 \cdot 10^6}{R} \cdot \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (3.5)$$

Avec y_w la fraction molaire de vapeur d'eau, P_{sat} (Pa) la pression de saturation de l'eau, T la température de l'air sec en Kelvin et R la constante des gaz parfaits. Le calcul de l'humidité relative fait intervenir un nombre important de grandeurs (débit, pression et surtout température) mesurées avec une certaine incertitude. En conséquence nous estimerons dans un premier temps l'incertitude relative sur l'humidité relative à environ 5%.

La plupart des résultats expérimentaux sont réalisés à humidité relative en air constante, comprise entre 0 et 100%. A noter tout de même, qu'avec stœchiométrie en air de 7 et une température de stack de 40°C, les débits maximums d'eau liquide (cf. tableau 3.1) pouvant être injectés dans l'évaporateur ne permettront d'atteindre qu'une humidité relative de 70% maximum à 50 A.

Remarque

Le banc de conditionnement des gaz a été livré avec deux débitmètres massiques, un par ligne de réactif. Ils ont pour gamme 25-250 g/h pour l'hydrogène et 150-1500 g/h pour l'air. Néanmoins, vu les gammes de température (autour de 40° donc plutôt basses) et le stack de relative petite taille (16 cellules, 400 W), les valeurs de débit d'eau liquide sur la ligne d'air se trouvent autour de 150 g/h soit dans la limite basse du contrôleur de débit indiqué dans le Tableau 3.1.

Ainsi, nous avons choisi de le remplacer par celui de la ligne d'hydrogène (qui a une gamme plus adaptée) pour gagner en précision sur les débits mesurés. En contrepartie, l'humidité relative sur l'hydrogène ne sera plus contrôlée, faute de débitmètres supplémentaires, toutes les mesures sont alors faites en hydrogène secs.

1.2.3 Pression et température des gaz

La pression de chacune des lignes de réactif est mesurée en amont du stack, sur une gamme entre 0 à 4 bars relatifs. Une vanne de régulation à l'aval du stack permet ensuite le contrôle de celle-ci. La régulation sur les débits (qui se trouvent modifiés si la pression change) est assurée par des modules PID. D'une manière générale, les mesures seront faites avec une pression atmosphérique en sortie d'air (pas de régulation de pression, échappement à l'air libre), et une pression de 1,5 bar absolue en sortie de ligne H_2 . L'influence de la pression n'ayant pas fait l'objet d'étude approfondie ici, ces deux conditions ne varieront pas aux cours des mesures.

De même la régulation en température des gaz se fait de manière indépendante sur chacune des lignes. Elle est réalisée au moyen de lignes thermiquement tracées qui permettent une montée en température jusqu'à 80°C, c.f. Tableau 3.1. Les constantes de temps thermiques sont de l'ordre de l'heure pour obtenir le régime permanent, le temps de mise en route du banc est essentiellement piloté par ce paramètre. Au cours des mesures, la température des gaz est maintenue constante.

1.2.4 Régulation en température du stack

La régulation de température est uniquement réalisée par refroidissement, les calories dissipées par le stack étant largement suffisantes pour atteindre des températures de plus de 60°C. Ainsi, une prise de température par thermocouple au centre du stack est effectuée. Celle-ci est ensuite régulée par l'action de deux ventilateurs soufflant de l'air entre chacune des cellules séparées par des gauffrettes (c.f. photo du stack démonté sur la Figure 1.6). Leurs tensions d'alimentation sont pilotées par un régulateur PID industriel, l'ensemble du dispositif (régulateur et générateur de tension continue) est visible dans l'élément n°4 (Figure 3.1).

La température du stack sera maintenue autour de 40°C. Cette température a été choisie pour plusieurs raisons :

- le constructeur préconise de ne pas dépasser 60°C.
- en dessous de 30°C, le banc ne peut pas contrôler la température des réactifs de manière précise.

Ainsi, la température de 40°C est le bon compromis. Elle permet une marge de sécurité pour ne pas dépasser une température des cellules supérieure à 60°C en cas d'échauffement soudain du stack.

1.3 Instrumentation du stack et de ses cellules

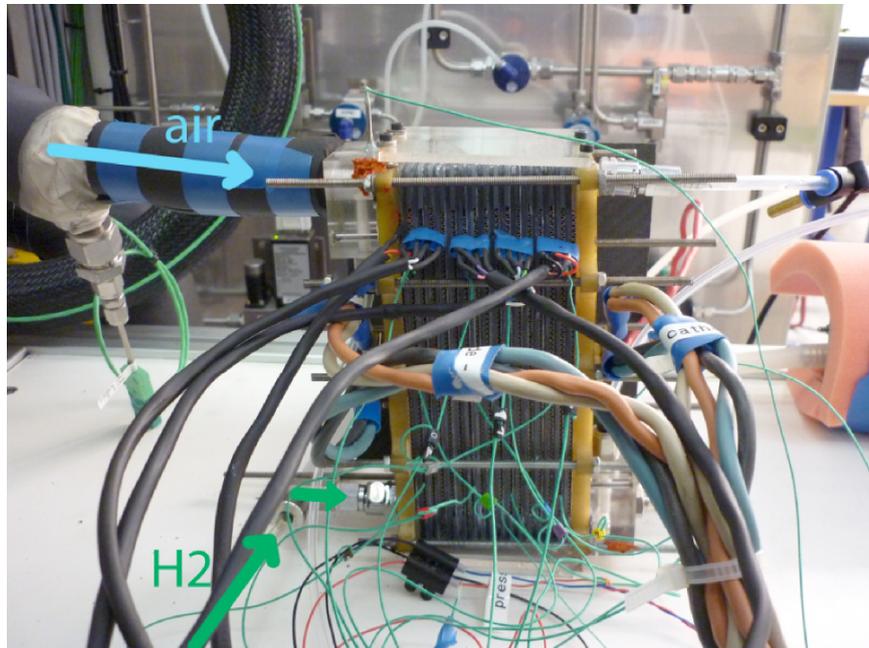


FIGURE 3.3: Photographie du stack MES-SA instrumenté de thermocouples (en vert) et de mesures de potentiel (en bleue en haut du stack) sur chacune des cellules.

Les mesures faites sur le stack sont essentiellement électriques : mesures des tensions de chacune des cellules, du courant, et par déduction de leur impédance respective. Néanmoins, d'autres capteurs ont également été ajoutés, comme une cartographie de températures et une mesure de la pression différentielle entrée/sortie du stack sur la ligne d'air. Une photo du stack instrumenté avec les thermocouples et les mesures de potentiel est présentée Figure 3.3.

1.3.1 Mesures de tension

Le stack est asservi en courant (régime galvanostatique) grâce à deux charges électroniques en parallèle de 1,2 kW chacune. La tension de chacune des cellules du stack est mesurée en temps réel et de manière synchrone, c'est-à-dire sans multiplexage des voies. Cette mesure est effectuée aux bornes des plaques bipolaires qui sont considérées suffisamment conductrices pour être isopotentielles. Le contact électrique, entre les plaques et le câble de mesure, est assuré par des tiges métalliques de très forte conductivité électrique (brassure d'argent) insérées dans les gaufrettes séparant chaque cellule.

Le stack est composé de 16 cellules pour une puissance maximale totale d'environ 400 Watts. Seize est le nombre maximal de cellules pouvant être alimentées par une stœchiométrie de 7 à 50 A par notre banc de conditionnement des gaz. De plus, elles sont suffisamment nombreuses pour considérer leur fonctionnement comme représentatif du fonctionnement stack. Les cellules sont numérotées de un à seize, où la numéro une correspond à l'entrée des réactifs, alors que la numéro seize correspond à la sortie. Cette disposition est schématisée sur la Figure 3.4 et est conservée pour tous les post-traitements.

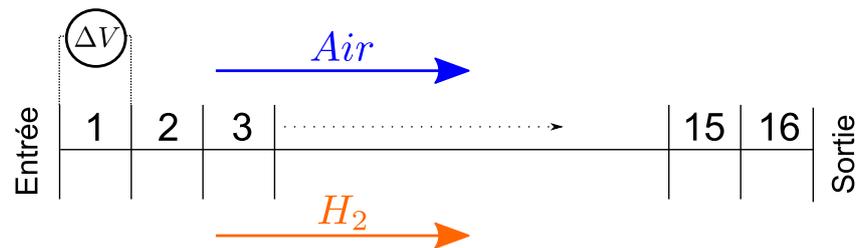


FIGURE 3.4: Disposition des cellules dans le stack. Les flux des réactifs indiqués sont ceux dans le manifold d'alimentation du stack.

1.3.2 Mesures d'impédance

Tout comme les mesures de tensions, les impédances de chacune des cellules sont obtenues de manière synchrone. Ainsi, 17 impédances sont mesurées à chacun des tests : les 16 cellules plus celle du stack complet. Différents paramètres contrôlent le protocole de mesure des impédances :

- la gamme de fréquence qui peut aller, d'après le constructeur, de 100 kHz à 1 mHz ce qui est au-delà des spécificités exigées pour la mesure de l'impédance des PàC. Les mesures seront effectuées sur une plage plus réduite, entre 10 kHz et 0,1 Hz.
- le nombre de fréquences par décade. Typiquement sa valeur sera entre 5 et 10 pour limiter les temps de mesure.
- pour chaque fréquence, les charges électroniques envoient plusieurs périodes d'un même signal, généralement une dizaine. Néanmoins, pour des raisons de compromis entre temps de mesure et précision, il sera possible de décider le nombre de périodes sur lesquelles la mesure de l'impédance est effectuée. Celui-ci est traduit par quatre degrés de précision proposés par le constructeur.
- la valeur du courant d'excitation. Elle est prise à 10% de la valeur du courant continu, qui est un bon compromis entre respect de la linéarité autour du point de fonctionnement et sensibilité suffisante sur la tension des cellules. Cette valeur est celle habituellement rencontrée dans la littérature [71].

Comme pour les tensions de cellules, les spectres d'impédance sont numérotés de un à seize comme indiquée par la Figure 3.4.

1.3.3 Cartographie des températures

Deux types de température sont mesurés (en plus de celles fournies par le banc de conditionnement des gaz), les premières concernent les températures d'entrée et de sortie de l'air traversant le stack, les secondes les températures de surface des plaques bipolaires en différents endroits du stack. Douze thermocouples sont équitablement répartis au sein de celui-ci, leur position est schématisée ci-dessous. L'acquisition de l'ensemble des températures est effectuée toutes les secondes et demi environ. La température du stack est prise égale à la moyenne des températures mesurées par les douze thermocouples, fournissant ainsi une température représentative. Elle est différente de la température de régulation qui est mesurée à un seul endroit dans le stack (croix rouge sur la Figure 3.2). Il peut donc se produire de légers écarts entre la valeur de la température de régulation, fixée à 40°C (pour toutes les mesures réalisées par la suite) et la température du stack puisqu'elles ne sont pas mesurées de la même manière.

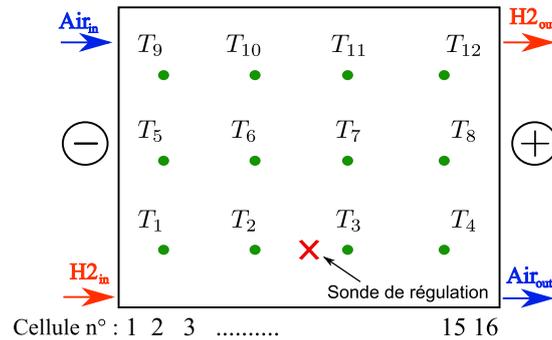


FIGURE 3.5: Disposition des thermocouples au sein du stack.

1.3.4 Mesures de la pression différentielle entrée/sortie à la cathode

Un manomètre différentiel Endress+Hauser[®] est monté entre l'entrée et à la sortie de la ligne d'air traversant le stack, c.f. Figure 3.2. L'installation de ce capteur a pour but de surveiller l'état d'hydratation des canaux cathodiques. La perte de charges étant essentiellement liée à la section de passage des canaux, un engorgement en eau dans ces derniers, donc une réduction de la section de passage, se traduit pour une augmentation de la pression aux bornes du stack. Ce phénomène a été montré expérimentalement par Barbir et al. [45]. Une première étape de calibration du circuit hydraulique du stack est tout d'abord effectuée. Puis l'impact de l'engorgement des canaux sur la perte de charges mesurée va être quantifiée sans qu'il y ait production de courant afin de pouvoir maîtriser, par une voie externe, l'apport ou non d'eau dans les canaux. C'est l'objet des résultats présentés dans les deux paragraphes suivants.

Courbes caractéristiques pression/débit du stack

Les cellules étant du point de vue hydraulique alimentées en parallèle, la courbe caractéristique aux bornes du stack est également celle aux bornes des cellules, c.f. Figure 3.6. Pour une cellule, la théorie en régime laminaire fournit la relation suivante entre le débit volumique \dot{Q}_{air} et les pertes de charges ΔP :

$$\Delta P = \frac{32 \cdot \rho_{air} \cdot \nu_{air}}{D_h^2 \cdot N_c \cdot S_c} \cdot \left(\frac{L_1}{N_1} + \frac{L_2}{N_2} \right) \cdot \frac{\dot{Q}_{air}}{6 \cdot 10^4} \quad (3.6)$$

Avec $D_h = \frac{S_c}{h_c}$ le diamètre hydraulique des canaux. Les caractéristiques physiques de l'air sont prises à 20°C avec de l'air sec : ρ_{air} la masse volumique égale à 1,13 kg/m³ et ν_{air} la diffusivité de quantité de mouvement égale à 1,7.10⁻⁵ m²/s. Les autres valeurs géométriques sont renseignées dans le Tableau 3.3.

La relation 3.6 est comparée aux mesures à 20°C et 0% d'humidité effectuées aux bornes du stack. Les résultats sont globalement proches jusqu'à un débit de 40 Ln/min. Au-delà les écarts augmentent de manière quadratique. Cette évolution n'est pas due à l'apparition d'un régime turbulent (le nombre de Reynolds est de 320 à 70 Ln/min) mais à des pertes singulières de type coudes, changements de sections de passage, non prises en compte par le modèle théorique. Malgré tout, les écarts entre les pertes de charges théoriques (régulières) et mesurées (régulières et singulières) sont relativement faibles (moins de 30% au maximum). Ceci signifie que les pertes de charges régulières dominent. Ainsi, une diminution

de la section de passage des canaux devrait être suffisamment sensible pour être visible sur la mesure des pertes de charges totales.

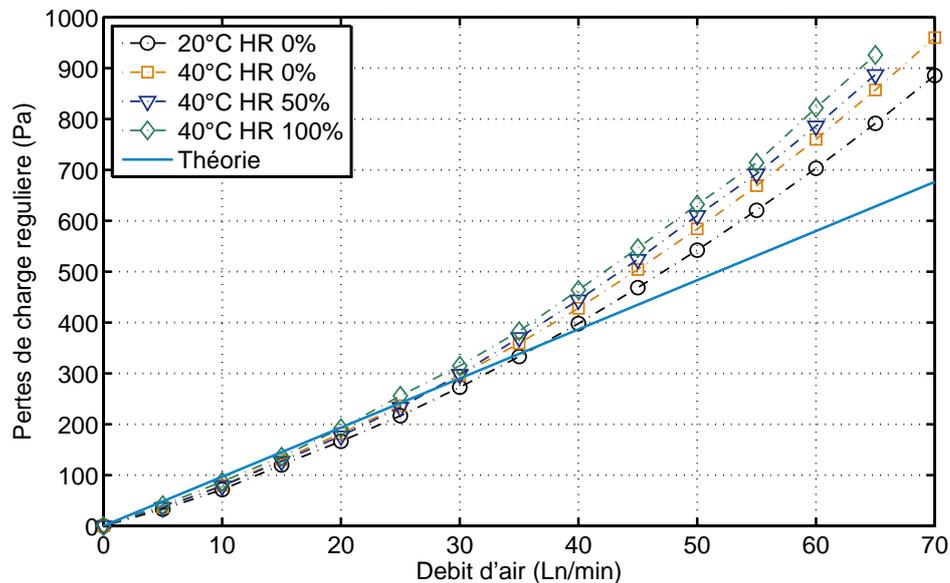


FIGURE 3.6: Caractérisation des pertes de charges du stack avec quatre conditions d'air différentes. Les températures indiquées sont celles de l'air et du stack, celui-ci étant réchauffé à 40 °C si besoin.

Par ailleurs, l'effet de la température et de l'hygrométrie sur la caractérisation hydraulique est visible sur la Figure 3.6. Il faut savoir que le débit volumique est régulé lorsque l'air est froid (20°C) et sec. Puis celui-ci est chauffé à 40°C, ce qui induit une diminution de sa masse volumique et donc une légère augmentation du débit volumique. Les pertes de charges se retrouvent elles aussi augmentées. Ce résultat est observé sur les mesures faites à 40°C.

Enfin la courbe caractéristique a également été mesurée avec une hygrométrie de 50 et 100%. Là encore, le débit volumique étant fixé avec de l'air sec, l'ajout de vapeur d'eau après cette régulation augmentent donc le débit volumique qui traverse le stack. D'où des pertes de charges mesurées plus élevées dans ce cas-ci. Les quatre courbes caractéristiques permettent donc de comprendre l'impact des conditions opératoires sur la mesure des pertes de charges. A noter que ces effets sont spécifiques à la régulation du banc MEDISIS.

Sensibilité d'un engorgement des canaux sur la mesure des pertes de charges

La Figure 3.7 présente les mesures réalisées pour qualifier la sensibilité d'un engorgement des canaux sur la mesure des pertes de charges. Sur celle-ci sont représentées les pressions différentielles mesurées aux bornes du stack et la température de l'air en sortie de stack, pouvant être considérée comme représentative de la température du stack, les canaux des cellules faisant office d'échangeur quasi-parfait.

Un débit constant d'air chaud ($\dot{Q}_{air} = 40$ Ln/min et $T = 40^\circ\text{C}$) et humide ($HR_{air} = 50\%$) traverse la pile qui

est également maintenue à 40°C, toujours sans production de courant. La perte de charge enregistrée est d'environ 475 Pa au début de l'expérience.

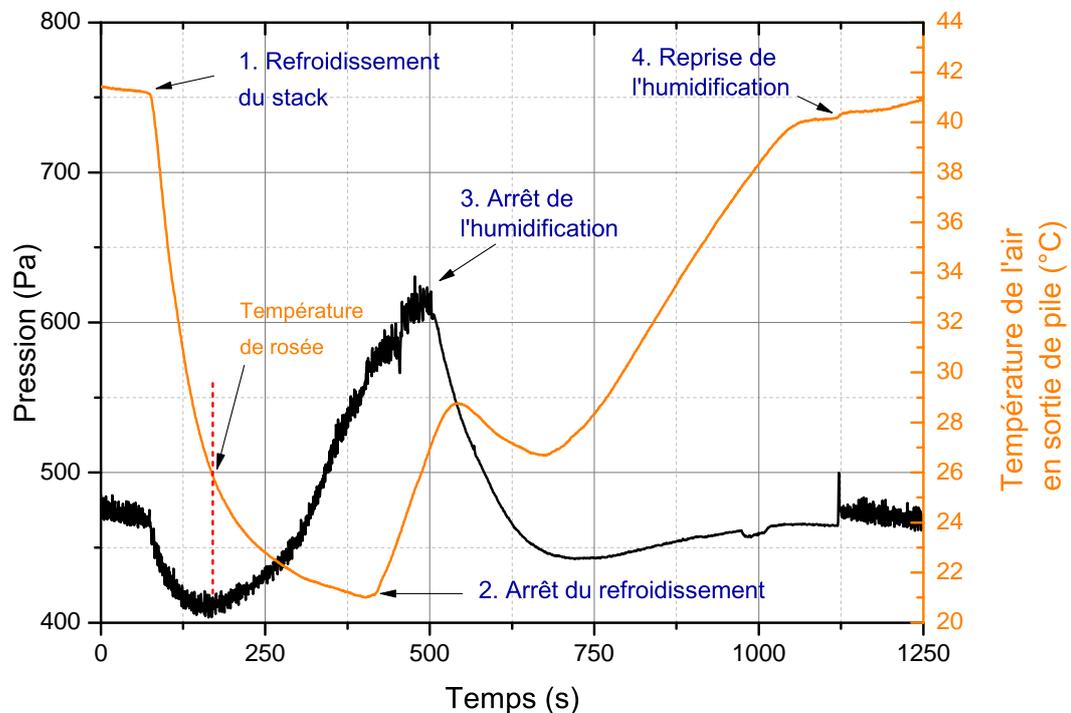


FIGURE 3.7: Résultats de caractérisation des pertes de charges mesurées aux bornes du stack suite à un engorgement des canaux.

Les étapes suivantes sont ensuite suivies (indications en bleu sur la Figure 3.7) :

1. après environ 100 secondes, le stack est refroidi entraînant également un chute de la température de l'air. La pression aux bornes du stack diminue à cause de ce refroidissement de l'air, comme il a été observé sur les courbes caractéristiques précédentes, Figure 3.6. La température de rosée de l'air à 50% d'humidité à 40°C est de 26,7°C, en dessous de celle-ci la vapeur d'eau contenue dans l'air se condense. Ce phénomène est visible sur les pertes de charges qui augmentent au même instant, signe qu'il y a bien condensation de l'eau dans les canaux. La pression continue d'augmenter jusqu'à atteindre 625 Pa, soit une augmentation de 30%.
- 2 et 3. le refroidissement puis l'humidification de l'air sont stoppés. La température de l'air commence à augmenter. L'eau contenue dans les canaux est alors évaporée, les pertes de charges diminuent jusqu'à retrouver leur valeur initiale. Entre 500 et 750 secondes, la température cesse d'augmenter du fait de l'évaporation de l'eau qui se fait à température constante.
4. l'humidification des gaz est remise en route afin de vérifier que la pression mesurée est identique à celle du début de l'expérience. Ce fait est observé ici, la pression est de nouveau mesurée autour de 475 pa.

La mesure simultanée de la température de l'air et des pertes de charges du stack attestent de la condensation de l'eau dans les canaux des cellules. Ceci conduit à leur engorgement qui se traduit par une

augmentation des pertes de charges d'environ 30% par rapport à un cas où il n'y a pas d'eau. Lors des futures mesures avec une pile en fonctionnement cette mesure de pression permettra le diagnostic de l'état un engorgement en eau ou non des canaux. Mais malgré tout, ce résultat reste global, il est impossible de conclure quant aux cellules ayant subies cet engorgement.

1.3.5 Conclusion

Le banc MEDISIS précédemment décrit remplit le cahier des charges qui avait été fixé au début de ces travaux de thèse. Il permet la mesure des performances par spectroscopie d'impédance sur l'ensemble des cellules d'un stack (jusqu'à 52 voies) et le diagnostic d'un engorgement des canaux des cellules par la mesure de la pression différentielle. L'ensemble des conditions opératoires classiques (pression, débit, humidité des réactifs et températures) est contrôlé. Toutes ces mesures/contrôles sont supervisés par une interface développée sous Labview®.

Un autre banc similaire a été recensé dans la littérature, il se situe au Fraunhofer ISE de Freiburg en Allemagne. Il est dédié aux mono-cellules et permet la mesure simultanée de l'impédance de plusieurs dizaines de segments d'une même cellule.

2 Qualification expérimentale du stack et des cellules MES SA

2.1 Mesures des performances du stack par le banc MEDISIS

Une procédure de qualification basée sur les standards européens proposée par l'IEC (l'International Electrotechnical Commission [118]) a été retenue et mise en place sur le banc MEDISIS. Sa programmation a entièrement été réalisée sous Labview®. Ces mesures vont permettre la caractérisation expérimentale des performances du stack et de ses cellules grâce aux mesures des courbes de polarisation et d'impédances à différents courants. Ces résultats pourront ensuite être comparés au modèle pseudo 2D. Un soin particulier a également été apporté aux mesures de la géométrie des cellules MES-SA afin de pouvoir renseigner les paramètres géométriques du modèle.

2.1.1 Protocole expérimental de caractérisation des stacks

Durant ce protocole, les conditions opératoires sont maintenues constantes quel que soit le courant. Elles sont calculées à partir des relations décrites précédemment (eq. 3.1 à 3.5). Les performances du stack vont être mesurées sur la gamme de courant la plus large possible en tenant compte des limitations du banc, c'est-à-dire de 0 à 50 A. La Figure 3.8 donne un aperçu de la commande en courant imposée par le programme.

Une première phase consiste à amener la pile jusqu'à son courant maximum de manière à la faire monter en température, et à bien humidifier le cœur de pile. Puis le courant est ensuite progressivement diminué jusqu'à atteindre 0 A où une mesure de la tension en circuit ouvert (OCV) est effectuée. Cette phase d'initialisation fait partie des recommandations de l'IEC et dure approximativement 15 minutes.

Viennent ensuite différents paliers de courant de 360 secondes chacun jusqu'au courant maximum. La mesure de la tension est obtenue à partir de la moyenne sur les 300 dernières secondes. De plus pour certains points de fonctionnement, des mesures d'impédance sont effectuées. Finalement, arrivé au courant maximum, des mesures sont réeffectuées par palier dans le sens des courants décroissants

afin de vérifier que les mesures de tensions dans un sens (courant croissant) et dans l'autre (courant décroissant) sont identiques.

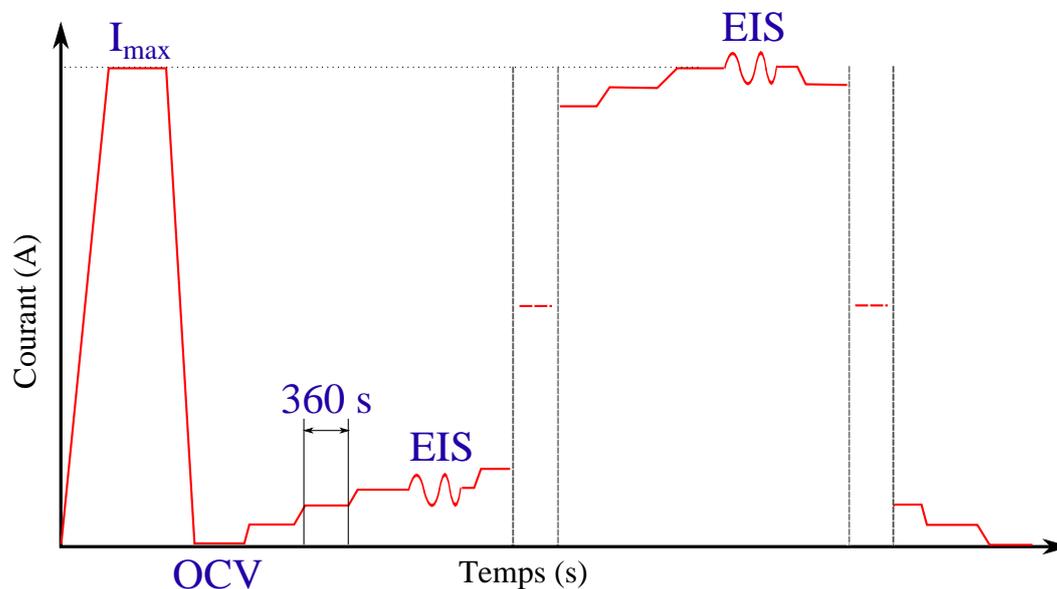


FIGURE 3.8: Schéma du protocole expérimental suivi pour les mesures de caractérisation du stack.

Nom	λ_{air}	λ_{H_2}	HR _{air}	HR _{H₂}	T _{stack}	P _{air}	P _{H₂}
Valeur	7	2,5	8,3	0	40	1	1,5
Unité	-	-	%	%	°C	bar	bar

TABLE 3.2: Conditions opératoires de référence.

Plusieurs heures d'expérimentation ont été effectuées à partir ce protocole, pour obtenir les conditions de température, pression et stœchiométrie assurant une stabilité complète du stack et de toutes les cellules sur toute la gamme de fonctionnement (0 à 50 A). Ces conditions sont appelées conditions de référence et sont présentées dans le Tableau 3.2. Les résultats de la mesure de référence sont compilés sur un même graphique où sont représentées les évolutions des variables courant, tension et température stack au cours du temps, c.f. Figure 3.9.

L'évolution du courant, représentée par la courbe orange, montre le protocole réel qui a été suivi pendant les mesures. Celui-ci correspond bien au protocole théorique décrit précédemment. A la fin de certain palier, il est possible de voir des oscillations qui correspondent aux mesures d'impédance. Elles ont été réalisées à 5, 10, 30, 45 et 50 A. Ces points ont été choisis afin de qualifier les différentes zones de fonctionnement (forts potentiels, potentiels intermédiaires et faibles potentiels).

Concernant les deux autres variables, comme attendu la tension évolue à l'inverse du courant : elle décroît de 14 V jusqu'à 7 V environ. La courbe de la température présentée sur la Figure 3.9 correspond à la moyenne des températures des 12 thermocouples répartis dans le stack, c.f. paragraphe 1.3.3. La régulation est bien maintenue à 40°C durant toute l'expérience, mais celle-ci n'est effectuée qu'à partir d'une seule mesure au sein du stack. Elle n'est donc pas toujours représentative de la température

moyenne. Un aperçu des hétérogénéités de température mesurées au sein du stack est présenté sur les cartographies de la Figure 3.10. Chaque surface représente une cartographie de la température dans tout le stack. Elles ont été obtenues à partir des moyennes des températures de chacun des thermocouples sur 300 secondes (la durée d'un palier de courant). Pour les trois courants présentés, des échauffements locaux apparaissent plutôt en bas et à droite du stack (cellules 11 à 16). Ce sont ces échauffements qui font dévier la température moyenne du stack au-delà des 40°C entre 10 et 30 A. Le pic de température observé à 50 A sur la Figure 3.9 vient de l'incapacité du système de régulation de maintenir les 40°C. Les ventilateurs ne pouvant évacuer toute la chaleur produite par la pile.

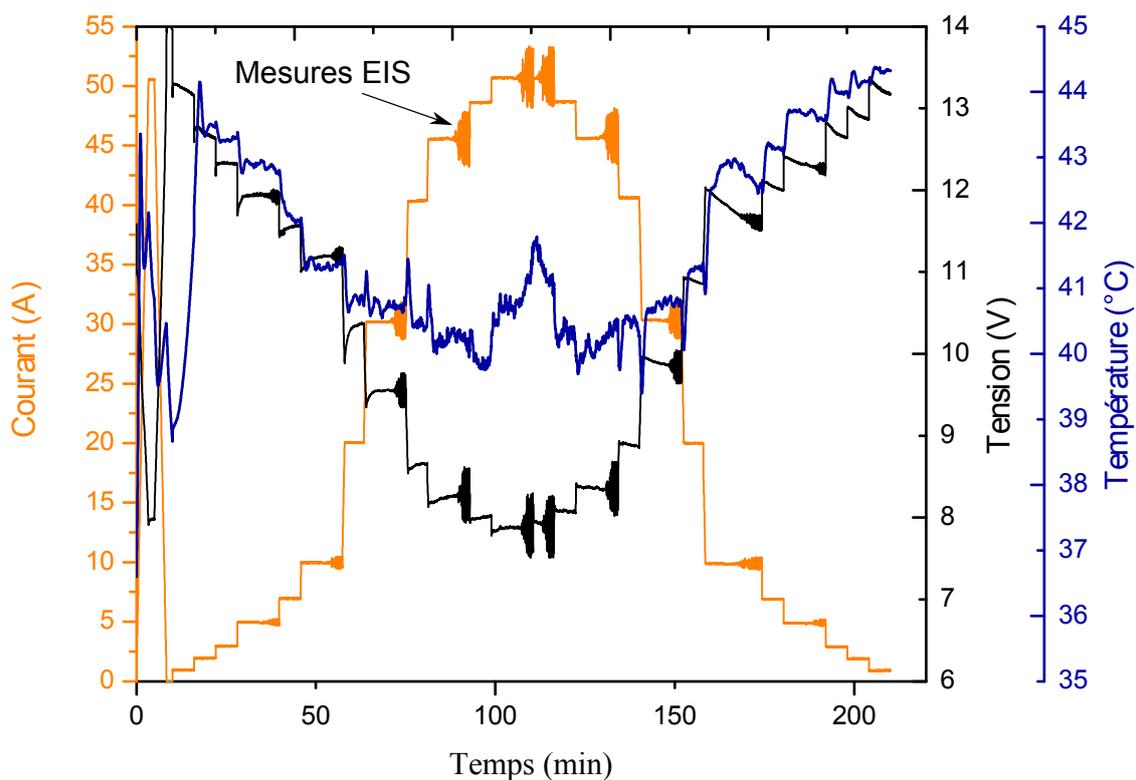


FIGURE 3.9: Évolutions du courant, de la tension et de la température du stack au cours du temps durant la mesure de caractérisation du stack.

A l'issue de ce protocole, il est possible d'obtenir la courbe de polarisation et les spectres d'impédance sur plusieurs courants, que ce soit pour le stack ou pour chacune des cellules. Ces résultats sont présentés aux paragraphes suivants.

Remarque

Cet échauffement localisé est principalement dû à un moins bon fonctionnement des cellules, quinze et seize notamment. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse fréquentielle de ces cellules qui présentent des performances 20% inférieures à la moyenne. La cartographie en température est un bon moyen de détection des hétérogénéités de performances des cellules au sein du stack.

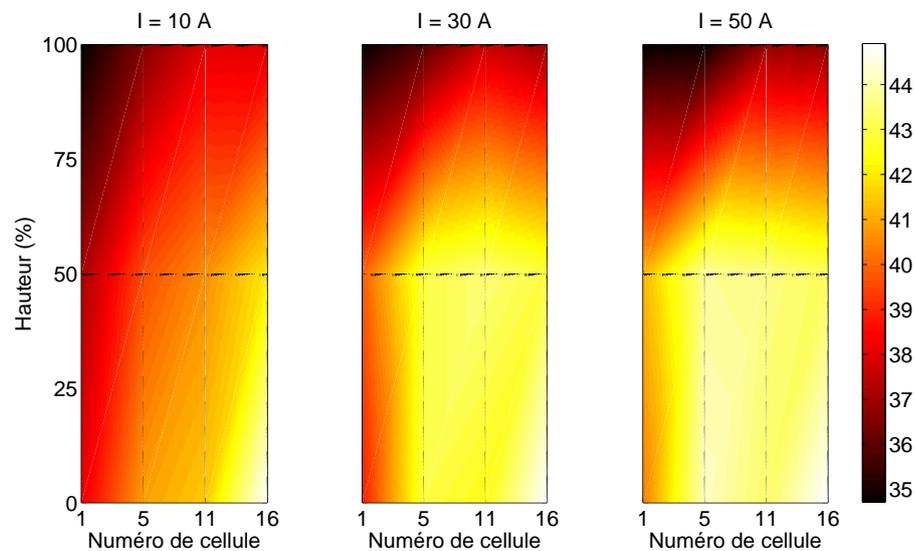


FIGURE 3.10: Cartographie de température au sein du stack pour trois courants différents. L'échelle de couleur représente la température en °C.

2.1.2 Courbes de polarisation du stack

Quatre courbes de polarisation du stack sont tout d'abord présentées Figure 3.11 pour deux mesures de caractérisation et dans les sens montée et descente. Les deux mesures ayant été faites dans les mêmes conditions expérimentales (c.f. paragraphes précédents). Elles sont construites à partir de la tension et du courant moyen mesurés sur les 300 dernières secondes de chacun des paliers. Les 60 premières servant à la mise en régime sur le point de fonctionnement. L'écart-type sur la tension est également ajouté afin de quantifier la stabilité de la mesure. Il est représenté par les barres d'erreur sur les courbes de la Figure 3.11. La faible valeur des écart-types observés indique la très bonne stabilité de la tension lors des mesures.

Un phénomène d'hystérésis entre la mesure en montée et celle en descente est observable. Cet effet a déjà été montré par Le Canut et al. [119] en mono-cellule. Ils l'attribuent à une différence d'hydratation de la membrane, initialement sèche lors des mesures en montée. Dans notre cas, une hypothèse en faveur d'une hydratation différente de la pile entre ces deux instants peut être également avancée. En effet, la pile peut avoir accumulée de l'eau lors de la première mesure (montée) ce qui se traduit par des performances meilleures lors de la descente. Ce phénomène semble impacter principalement la zone des potentiels intermédiaires (correspondant à des courants de 10 à 40 A) indiquant une diminution des pertes ohmiques ou électrochimiques dans la membrane ou l'électrode. Ces hypothèses seront étudiées plus en profondeur lors de l'analyse des mesures impédances montée/descente au Chapitre 4, section 2.3.

Sur cette même figure, la courbe de puissance en fonction du courant a été ajoutée : le stack développe une puissance de 400 W sous 50 A, soit environ 25 W/cellule en moyenne. Elle est relativement linéaire sur le domaine représenté ici, le maximum se situe sûrement autour de 450 W à 60 A, point à

partir duquel la puissance doit commencer à décroître. La zone de diffusion est donc à peine atteinte à 50 A ($0,83 \text{ A/cm}^2$). Enfin, deux mesures sont représentées sur la Figure 3.11, la première en bleue et la seconde en noire. Elles ont été effectuées à un mois d'intervalle avec le même protocole expérimental afin de vérifier la répétabilité de nos mesures. Il y a peu de différence observable entre elles, même le phénomène d'hystérésis est mesuré quasiment à l'identique dans les deux cas.

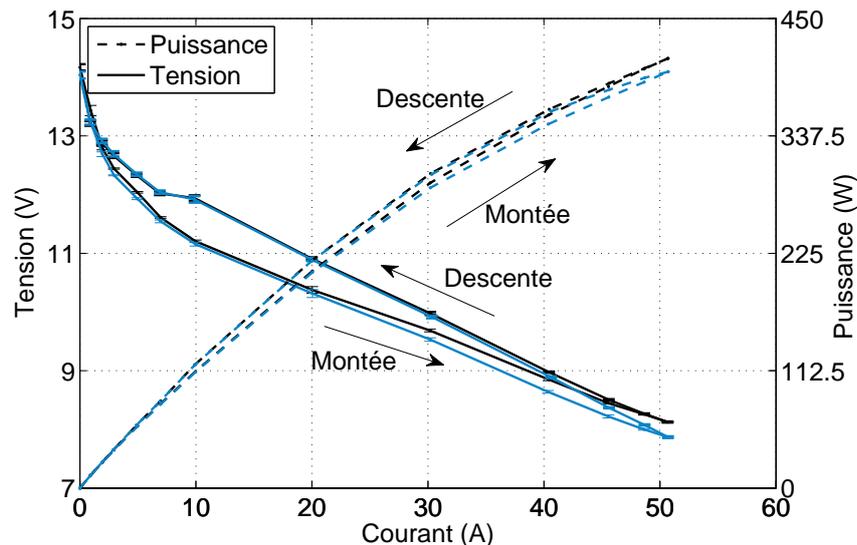


FIGURE 3.11: Courbes de polarisation obtenues avec les conditions opératoires du Tableau 3.2. Les résultats sont présentés pour deux mesures de référence effectuées dans les mêmes conditions expérimentales.

2.1.3 Résultats des mesures d'impédances

Les impédances du stack présentées Figure 3.12, concernent les résultats en montée et en descente pour une seule mesure de référence (courbe bleue sur la Figure 3.11). Elles ont été enregistrées sur la gamme 1kHz - 0,1 Hz avec 5 points par décade, et un courant d'excitation de 10% du courant D.C..

Du point de vue général tout d'abord, la taille du spectre tend à diminuer avec l'augmentation du courant de 10 à 30 A. La taille du spectre d'impédance est liée à la valeur de la pente de la courbe de polarisation, ainsi une diminution de celle-ci entre 5 et 30 A entraîne une diminution de l'impédance à ces mêmes courants. Concernant les courants 30 et 50 A, les impédances ré-augmentent à cause de la limitation en réactifs. Ces évolutions de l'impédance sont similaires à celles présentées au Chapitre 2, section 4.3.3. Elles ont été largement mesurées par différents auteurs [86, 68, 120]. Nous pouvons également noter la présence de l'impédance d'électrode visible grâce à la pente à 45° aux hautes fréquences, spectres 5 et 10 A notamment. Sur les autres spectres, il n'y a pas de distinction franche entre les différents lobes, les phénomènes électrochimiques et de diffusion ont donc des fréquences caractéristiques relativement proches. Ce point est détaillé dans la section 3.

Concernant maintenant les mesures en montée et descente prises individuellement, là encore peu de différences sont visibles. Les résistances de membrane ont légèrement diminué lors de la descente, ce

qui vient corroborer l'hypothèse faite concernant les raisons de l'hystérésis de la courbe de polarisation.

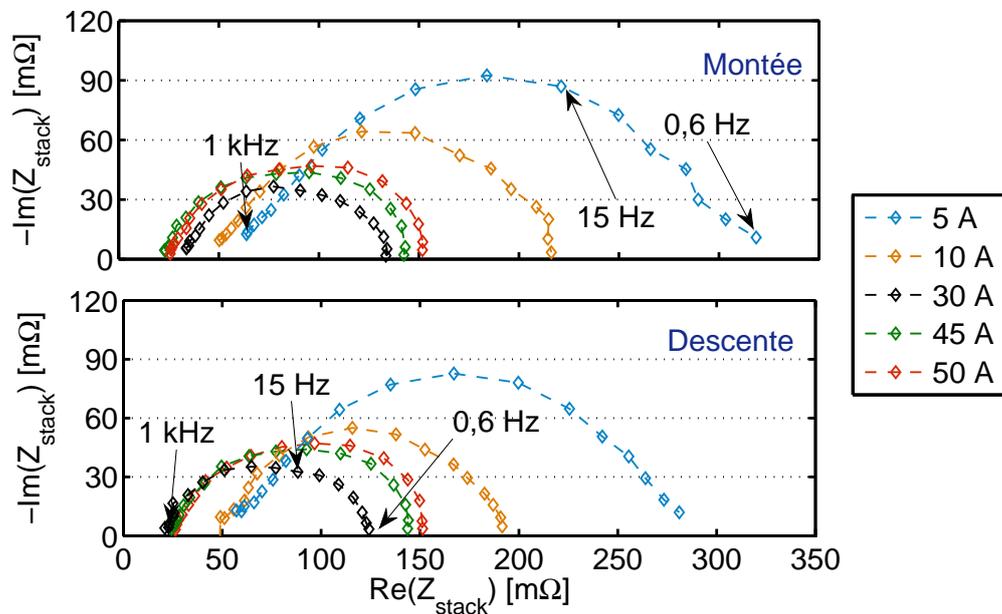


FIGURE 3.12: Spectre d'impédance issus des mesures n°1 en montée (courants croissants) et descente (courants décroissants).

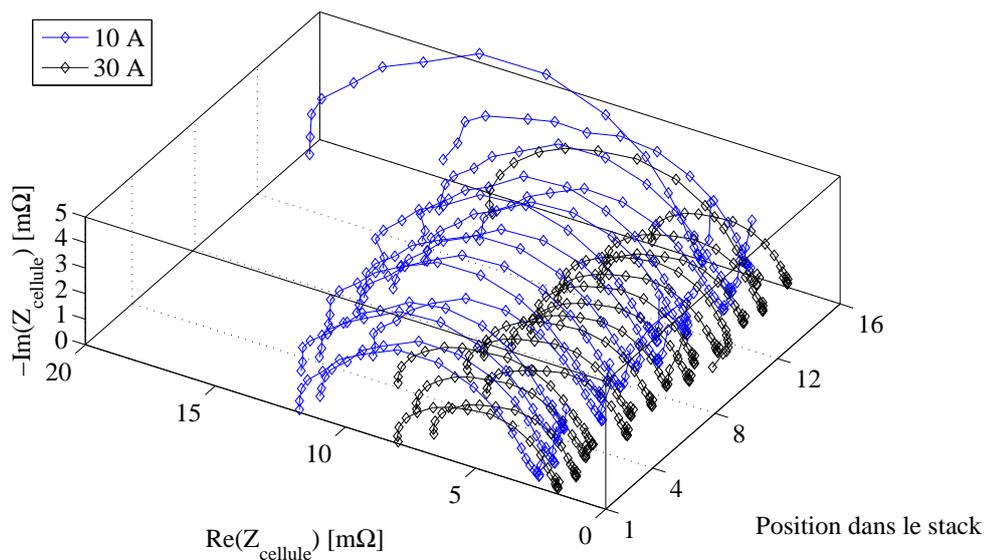


FIGURE 3.13: Impédance de chacune des cellules dans le stack pour les courants de 10 et 30 A.

Les mêmes analyses qui viennent d'être faites pour le stack peuvent également être effectuées sur chacune des 16 cellules puisqu'à la fois leurs courbes de polarisation et leurs impédances ont été mesurées. Couplés au modèle pseudo 2D ils serviront par la suite pour la quantification des performances cellule par cellule. Nous nous limitons ici à une présentation générale des spectres d'impédance de toutes les cellules au sein du stack pour deux courants (10 et 30 A).

La Figure 3.13 présente les 16 impédances de cellules mesurées à deux courants différents 10 et 30 A, dans le cas d'une montée en courant uniquement. Le même comportement que celui-ci du stack est observable : l'impédance à 10 A est supérieure à celle de 30 A.

Globalement les réponses fréquentielles sont homogènes, l'ensemble des impédances est compris entre 2 et 12 m Ω pour la partie réelle et 0 et 4 m Ω pour la partie imaginaire. Seule la cellule n°15, en fin de stack, présente une impédance 20% plus élevée environ, résultat qui se retrouve également sur une valeur de tension plus faible que la moyenne. Dans la suite des résultats qui sont présentés, son comportement reste inchangé, elle présente toujours des performances plus faibles que la moyenne.

2.2 Détermination de la géométrie des cellules

Pour être prédictif, le modèle pseudo 2D a besoin de connaître la géométrie exacte des cellules expérimentales. Elles sont obtenues de deux manières différentes. Tout d'abord un accord de confidentialité avec la société MES-SA a permis d'obtenir la géométrie précise de l'assemblage et des GDL cathode et anode. Ces données ne seront logiquement pas divulguées dans ce manuscrit. Reste ensuite la géométrie des canaux cathodiques, elle est déterminée par mesures profilométriques. L'ensemble de ces résultats permet la création d'une géométrie 3D équivalente à partir de laquelle nous déduisons la géométrie 2D du modèle.

2.2.1 Mesures des paramètres géométriques des canaux

Une étude fine des dimensions des canaux d'alimentation en air et des dents de la plaque bipolaire a été effectuée grâce à un profilomètre optique, disponible au laboratoire. La technologie MES-SA possède deux géométries de canaux, que nous appellerons n°1 pour celle possédant les plus grandes dents et n°2 pour celle avec les plus petites. Elles sont visibles sur la Figure 3.14(a) à droite puis à gauche respectivement.

Une première mesure a permis d'obtenir la cartographie 2D d'une partie de la plaque bipolaire, à l'interface où le nombre de canaux passe de 16 à 22. L'objectif étant d'obtenir les largeurs de canal et de dent pour les deux configurations de la plaque bipolaire. Viennent ensuite deux mesures profilométriques à proprement parler, où les sections de passage et les hauteurs des canaux peuvent être calculées. Ces résultats, en terme d'imagerie, sont synthétisés par les deux figures 3.14(a) et 3.14(b). Les valeurs numériques obtenues après analyses des images (cartographie et profilométrie) sont compilées dans le Tableau 3.3. Ces valeurs seront utilisées dans les modélisations qui suivront, et notamment pour la définition de la cellule 2D équivalente représentative de la géométrie 3D.

	Nombre	Section (mm ²)	Hauteur h_c (μm)	Longueur (mm)	Épaisseur dent (mm)
Canaux n°1	16	0,66	820	52,5	2
Canaux n°2	22	0,66	820	90,5	1,2

TABLE 3.3: Paramètres caractéristiques de la géométrie de plaque bipolaire. Calculés à partir des résultats profilométriques.

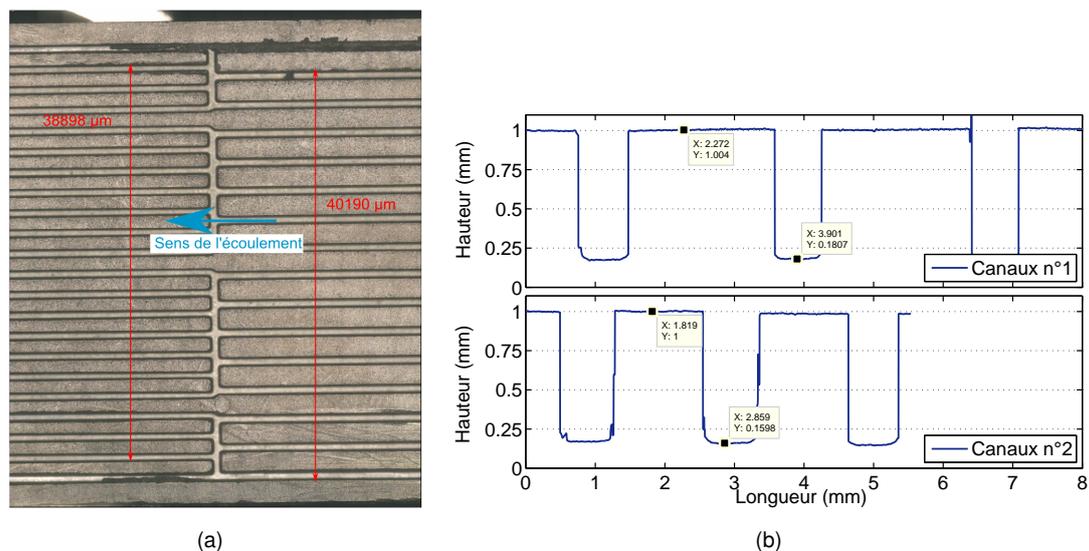


FIGURE 3.14: Résultats des mesures profilométriques effectuées sur une plaque bipolaire. (a) Photographie d'une plaque bipolaire des cellules MES-SA au niveau de la transition 16 à 22 canaux. (b) Résultats des mesures du profil des canaux pour les deux géométries.

2.2.2 Détermination de la géométrie équivalente.

La géométrie 2D qui va être développée ne peut pas prendre en compte les dents des plaques bipolaires : elle se situe dans le plan de coupe d'un canal, comme dans le modèle 2D éléments finis mais sans l'anode. Malgré tout, elle doit remplir les contraintes suivantes :

- la vitesse prise en compte dans le modèle (c.f. equation 2.50e) doit être identique à celle des mesures expérimentales afin d'obtenir la même fréquence caractéristique de canal : $f_c = \frac{u_c}{2 \cdot \pi \cdot L_c}$.
- la longueur de la cellule modèle L_c doit également être identique à la réalité, pour la même raison évoquée plus haut.
- la stœchiométrie doit correspondre à celle des conditions expérimentales.

Ainsi, il est possible de construire une géométrie possédant un unique canal dont la section de passage est égale à la somme des sections des \bar{N}_c canaux de la cellule, Figure 3.15. Pour tenir compte du fait qu'il n'y a pas le même nombre de canaux entre l'entrée et la sortie, un nombre moyen de canaux a été calculé ($\bar{N}_c = 19,797$), basé sur la longueur respective des configurations 1 et 2. Ainsi, connaissant le débit circulant dans une cellule, cette section de passage fictive permet de d'obtenir une vitesse de l'air dans le modèle identique à celle circulant dans les canaux réels.

Le second point concerne la longueur des canaux et la stœchiométrie. En effet, en gardant la même

longueur (14,3 cm) la surface active équivalente S_{eq} se calcule à 22 cm² au lieu des 60 cm² mesurés sur les cellules. Le débit étant déjà imposé précédemment (par la vitesse), la stœchiométrie sera respectée si cette cellule fictive de 22 cm² produit le même courant que dans la réalité. Dans ce cas, les densités de courant ne pourront être que plus élevées qu'en réalité puisque la surface fictive est près de trois fois plus petite.

Cette cellule modèle peut donc se voir de la manière suivante : tout le courant est uniquement produit en dessous des canaux, la surface se situant en dessous des dents est inutilisée. Enfin, celle-ci étant symétrique dans le sens de la largeur des canaux, une tranche 2D peut être définie comme étant bien représentative de ce fonctionnement 3D (effets de bord négligés). C'est donc sur celle-ci qu'est calculé le modèle pseudo 2D.

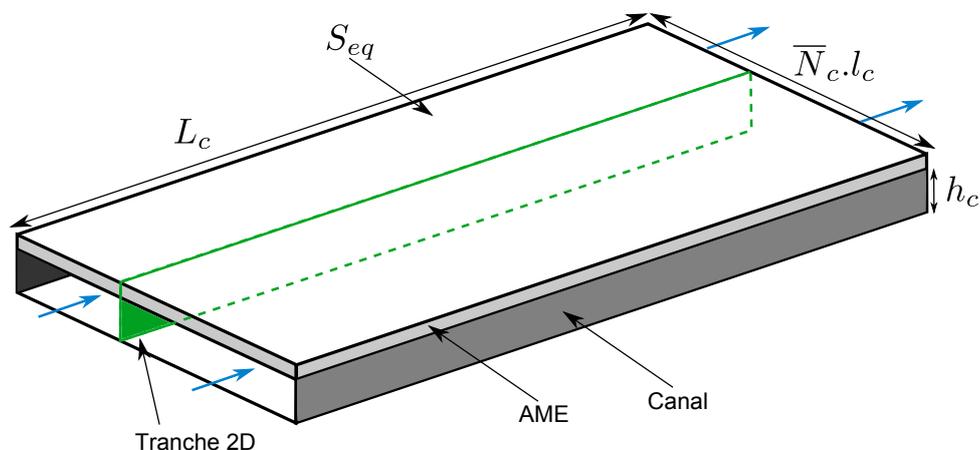


FIGURE 3.15: Géométrie équivalente 3D d'une pile sans les dents de la plaque bipolaire. La coupe 2D en son milieu représente la géométrie utilisée dans la modélisation pseudo 2D.

3 Mise en place d'une procédure d'identification des paramètres du modèle pseudo 2D

Le modèle présenté au Chapitre 2 possède plusieurs paramètres qui vont être identifiés grâce aux mesures expérimentales. Les valeurs de ces paramètres sont recherchées grâce à des outils d'optimisation qui ont pour objectif la minimisation de l'écart entre les résultats numériques et les mesures. Les différentes méthodes employées, le critère d'optimisation développé et la procédure d'optimisation mise en place sont détaillés ici.

3.1 Algorithmes d'optimisation

Les propriétés physiques de la pile sont déterminées à la fois à partir des mesures fréquentielles et du courant. Les non linéarités du modèle et le nombre relativement important de paramètres à identifier (sept) sur une mesure qui reste globale (contrairement au modèle qui lui est local) peut amener une identification de différents jeux pour des résultats d'optimisation quasiment similaires. Il advient donc de déterminer celui présentant le résultat le plus optimal appelé minimum global. Pour répondre à cette exigence, et vu la forte probabilité de l'existence de minima locaux, l'identification est réalisée au moyen

de deux algorithmes en cascade, l'un stochastique, l'autre déterministe afin d'assurer une bonne convergence vers ce minimum global. Ils seront présentés individuellement dans les paragraphes suivants. Puis, le critère d'optimisation basé à la fois sur les mesures statiques et fréquentielles est présenté.

3.1.1 Particle Swarm Optimization (PSO)

Comme les algorithmes de type génétique, le PSO est un algorithme stochastique. Le principal article de référence sur cette méthode date de 1995 par Eberhart et Kennedy [121]. Il est utilisé dans le cas d'optimisation de problème non-linéaire possédant notamment plusieurs minima locaux. Le principal avantage de ce type d'algorithme est d'être capable d'identifier le minimum global de la fonction à minimiser. En effet, comme présenté à titre d'exemple sur la Figure 3.16, une fonction non-linéaire peut posséder plusieurs minima vers lesquels les algorithmes déterministes, de type gradient par exemple, peuvent converger.

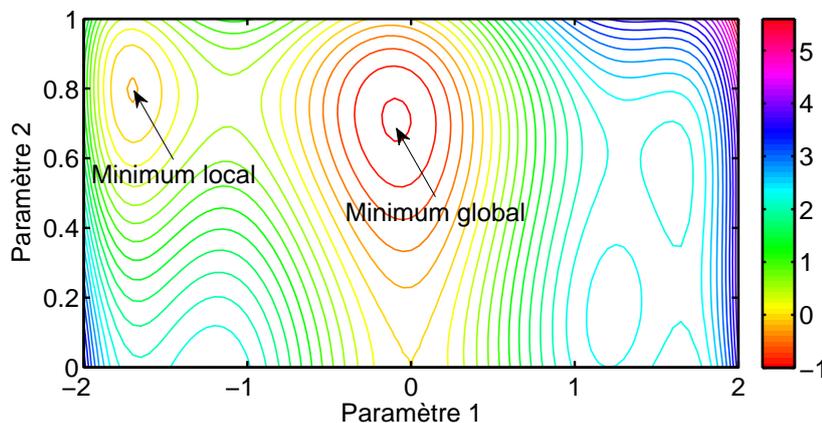


FIGURE 3.16: Exemple d'une fonction présentant des minima locaux dans le plan de ses paramètres.

Ainsi, son principe de fonctionnement se base sur un essaim de particule, chacune définie par un jeu de paramètres tiré aléatoirement dans l'espace des solutions. Elles sont ensuite utilisées pour calculer la valeur de la fonction à minimiser, puis classées en fonction de leur résultat. L'ensemble des valeurs obtenues permet de définir la direction vers laquelle le minimum doit se trouver. De nouvelles particules sont ensuite tirées, toujours de manière aléatoire mais préférentiellement dans cette direction qui est a priori le minimum global. Ce processus est ensuite répété jusqu'à convergence de l'algorithme.

Typiquement, pour le problème qui nous intéresse (sept paramètres à identifier au maximum), une trentaine de particules sont utilisées sur cent itérations. Le problème direct est ainsi évalué 3000 fois, ce qui rend la convergence beaucoup plus longue qu'avec un algorithme déterministe. C'est le principal défaut de ce type de méthode, surtout si une grande précision sur la valeur des paramètres est demandée, ce qui nécessite d'augmenter encore le nombre d'itérations. Ainsi pour gagner du temps de calcul, un jeu de paramètres proche du minimum global est obtenu, après une cinquantaine d'itérations. Puis un algorithme type gradient est utilisé afin de diminuer encore le critère d'optimisation et converger plus rapidement vers ce minimum. Ceci permet donc d'obtenir une meilleure précision dans l'identification des paramètres avec un minimum qui est a priori global et un temps de calcul diminué par rapport à la seule

utilisation d'un algorithme stochastique.

3.1.2 Méthode du Simplex

Parmi les algorithmes dits déterministes, les plus courants sont ceux basés sur le gradient du critère [122] : gradients conjugués, méthode de plus grande pente, ou encore l'algorithme de Gauss-Newton qui est présenté en Annexe B. Ceux-ci, bien que très efficaces et relativement rapides en terme de convergence peuvent néanmoins n'être pas suffisamment robustes dans le cas d'optimisations très fortement non linéaires. Une alternative à ces méthodes est l'algorithme du simplex, appelé en anglais "The Nelder-Mead simplex method" [123].

Publié en 1965, il fait parti de la catégorie des méthodes déterministes à la seule différence qu'il ne se base pas sur le gradient du critère. Son principe repose sur la construction géométrique d'un simplex de dimension $n + 1$, où n est la dimension du problème à optimiser. Chacune des coordonnées de ce simplex (représentée par un jeu de paramètre) va ensuite être modifiée au moyen d'expansions, de réflexions, de contractions.... de telle sorte que la fonction évaluée puisse diminuer.

Dans notre cas, l'optimisation par la méthode du simplex est utilisée avec pour état initial, les paramètres estimés par PSO afin de bien converger vers le minimum global. Généralement, la convergence est obtenue aux alentours de 200-300 itérations seulement, soit une convergence dix fois plus rapide qu'avec l'algorithme précédent pour obtenir le même critère.

3.1.3 Critères d'optimisation

Deux grandeurs électriques sont mesurées lors des procédures expérimentales, la tension de chacune des cellules et leurs impédances aux différentes fréquences alors que le courant est lui imposé. Néanmoins, le modèle pseudo 2D est défini à l'inverse (afin de mieux respecter la physique) : il calcule le courant connaissant la tension de cellule. L'optimisation se basera alors sur les mesures d'impédances et de courants uniquement. La tension de cellule étant prise en compte dans les conditions opératoires du modèle, c.f. le diagramme 2.19. Le critère J suivant est ainsi défini :

$$J(\beta) = \sum_{n=0}^{n_f} \left\| \frac{Z_{mod}(\beta, \omega^n) - Z_{exp}(\omega^n)}{Z_{exp}(\omega^n)} \right\|^2 + \left\| \frac{I_{mod}(\beta) - I_{exp}}{I_{exp}} \right\|^2 \quad (3.7)$$

Où β est le vecteur des paramètres à identifier, $\|\dots\|$ la norme complexe et n_f le nombre total de fréquence. Le caractère adimensionnel du critère a été ajouté afin de pouvoir sommer le critère sur le courant à celui sur l'impédance. Ainsi, sa minimisation permet ainsi de trouver le vecteur β reproduisant le spectre d'impédance et un point de la courbe de polarisation.

Dans certain cas, une optimisation multispectre est effectuée afin d'augmenter les sensibilités des paramètres (c.f. paragraphe suivant). Le critère global de cette optimisation est basé sur la somme des critères calculés pour chacune des tensions de cellule. Soit :

$$J(\beta) = \sum_{k=0}^{n_E} \left(\sum_{n=0}^{n_f} \left\| \frac{Z_{mod}(\beta, \omega^n, E^k) - Z_{exp}(\omega^n, E^k)}{Z_{exp}(\omega^n, E^k)} \right\|^2 + \left\| \frac{I_{mod}(\beta, E^k) - I_{exp}(E^k)}{I_{exp}(E^k)} \right\|^2 \right) \quad (3.8)$$

Avec n_E le nombre de points de tensions sur lesquels $J(\beta)$ est calculé. Dans ce cas, l'objectif est de rechercher un jeu de paramètre β unique satisfaisant les différents spectres d'impédance et la courbe

de polarisation expérimentale.

3.2 Choix des paramètres en fonction du point de fonctionnement

Nous arrivons maintenant aux calculs des paramètres du modèle basés sur les mesures d'impédance et de courant. Il est nécessaire d'identifier au moins sept valeurs. Pour se faire, il faut garantir une sensibilité suffisante à chacun d'entre eux, et s'assurer que ces derniers ne sont pas corrélés. Ces conditions sont nécessaires aux problèmes d'optimisation dits "bien posés" [124].

Deux solutions peuvent alors être envisagées :

1. une optimisation multispectre sur différentes zones de fonctionnement (forts potentiels, potentiels intermédiaires...) assurant une sensibilité suffisante à tous les paramètres
2. une optimisation monospectre effectuée avec un nombre plus réduit de paramètres. Ceci implique de pouvoir en caractériser certains d'entre eux soit par d'autres méthodes, soit dans des conditions particulières (des zones de tensions spécifiques par exemple).

Dans cette étude, la première méthode va tout d'abord être utilisée afin d'obtenir un jeu de paramètre représentatif du comportement global. Ensuite, basée sur des études de sensibilité et de corrélations effectuées autour de ce premier jeu de paramètre, il va être possible de définir une seconde méthode d'optimisation monospectre ayant un nombre de paramètres plus réduits.

3.2.1 Optimisation multispectre

L'objectif de cette première étude est d'obtenir un jeu de paramètres représentatifs du comportement moyen des cellules MES-SA. Afin d'assurer une sensibilité suffisante à chacun d'entre eux, une optimisation multispectre est effectuée sur des points de fonctionnement appartenant aux zones de forts potentiels, potentiels intermédiaires et de faibles potentiels. Les résultats présentés ici concernent uniquement la cellule n°8 qui correspond au comportement moyen de l'ensemble des autres cellules (ni plus dégradée ni plus performante). Les mesures sont celles présentées à la section 2.1.2 du présent chapitre.

La méthode d'optimisation est celle décrite précédemment, une première étude avec l'algorithme PSO suivi d'une méthode du simplexe (algorithme *fminsearch* de Matlab®). Les paramètres identifiés sont présentés dans le Tableau 3.4.

Remarque

La résistance de membrane R_m ne peut être gardée constante pour les trois points de fonctionnement, elle sera déterminée à partir de la partie réelle de l'impédance à 1 kHz. Ce choix a été fait afin d'éviter l'identification de trois paramètres supplémentaires (une résistance par point de fonctionnement). A partir des valeurs de R_m , la résistance protonique dans l'électrode R_e est calculée comme suit : $R_e = K_e \cdot R_m$, où K_e est un paramètre à identifier. Ainsi la résistance de l'électrode varie également avec le courant. Le coefficient K_e modélise simplement le fait qu'il y ait plus ou moins de polymère dans l'électrode par rapport à la membrane. Ce fait étant indépendant du courant, il est normal de considérer une simple dépendance linéaire entre les deux résistances.

Les valeurs présentées dans le Tableau 3.4 peuvent déjà être comparées à la littérature. Les coefficients de diffusion GDL D_g et électrode D_e (qui peuvent être déduits de R_{dg} et R_{de}) sont respectivement

de $4 \cdot 10^{-6}$ m²/s et de $5 \cdot 10^{-8}$ m²/s. Ceci correspond à une électrode ayant une porosité environ cent fois plus faible que celle de la GDL. Ces valeurs sont dans les ordres de grandeurs annoncés par le Tableau 2.3. Le même constat peut être effectué concernant la capacité double couche (proche de 200 F/m²) et la pente de Tafel qui est dans la gamme de 0,06 à 0,26 V. Seul le courant d'échange apparaît sur-dimensionné. Sa valeur provient de l'écriture des équations de transfert de charge dans l'électrode : le facteur de surface effective A_r (m²/m³) n'apparaît pas comme chez certains auteurs [86, 125]. Dans notre cas, la densité de courant d'échange a simplement été considérée comme répartie de manière homogène dans toute l'épaisseur et donc avec une surface effective sûrement plus faible qu'elle ne l'est en réalité, d'où un courant d'échange surdimensionné. Mise à part cette différence notable, le modèle fournit des valeurs de paramètres en accord avec ce qui est habituellement rencontré dans le domaine des PàC. De plus, le diagnostic basé sur cette modélisation ne s'intéresse pas de manière directe aux valeurs des paramètres. Cette différence d'écriture dans les équations n'impacte donc pas les résultats qui sont présentés par la suite.

Nom	i_c	R_{dg}	R_{de}	C_{DL}	K_e	b
Valeur	958	61	297	175	1	0,19
Unités	A/m ²	s/m	s/m	F/m ²	-	V

TABLE 3.4: Valeurs des paramètres identifiés à l'issue de l'optimisation multispectre.

Les résultats en terme de spectres d'impédance obtenus avec le jeu de paramètres précédents sont présentés Figure 3.17. Globalement le modèle permet de reproduire les bonnes tendances du comportement fréquentiel d'une PàC, ceci avec un seul jeu de paramètres pour les trois points de fonctionnement. Des résultats similaires ont également été obtenus au LAPLACE avec des modèles basés circuits électriques équivalents [76].

n'avaient encore jamais été présentés dans la littérature si ce n'est avec le modèle 2D éléments finis précédemment décrit.

Néanmoins, les résultats concernant le calcul du courant, synthétisés par le Tableau 3.5, présentent des écarts plus notables comparés aux spectres d'impédance, jusqu'à 50% pour le calcul à 10 A. Les hypothèses suivantes sont avancées pour expliquer ces déviations modèle/mesure :

- la production d'eau aux forts courants peut avoir un effet non négligeable sur les valeurs des paramètres. Les garder constantes à tous les points de fonctionnement est certainement trop restrictif.
- les mesures comportent également un biais : effet d'histoire de la pile (accumulation d'eau), temps de stabilisation trop courts, perturbations extérieures...

Tension mesurée(V)	0,70	0,60	0,51
Courant mesuré (A)	10	30	50
Courant calculé (A)	14,4	19,2	37,5

TABLE 3.5: Comparaison entre la valeur des courants mesurés et ceux obtenus par le modèle après optimisation des paramètres.

Malgré tout, les tendances des résultats numériques sont suffisamment proches de la réalité pour considérer que le modèle et le jeu de paramètres du Tableau 3.4 sont représentatifs du comportement moyen d'une cellule. Ces résultats sont utilisés pour effectuer une étude de sensibilisé autour de ces

valeurs. A partir de celle-ci, il va être possible de définir des paramètres à identifier en cas d'optimisation sur un unique point de fonctionnement.

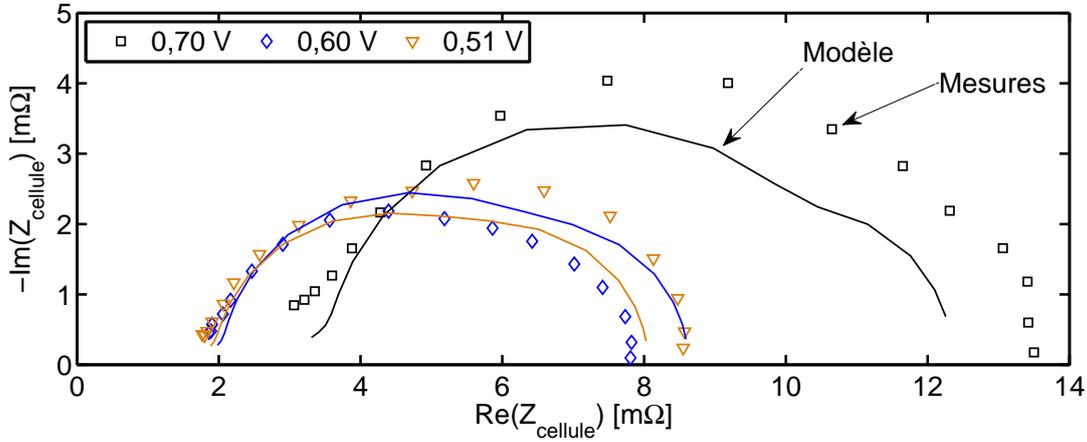


FIGURE 3.17: Résultats d'optimisation multispectre. Un seul jeu de paramètre permet le calcul des trois points de fonctionnement.

3.2.2 Études de sensibilité

La seconde étape consiste à obtenir les paramètres du modèle pour différents points de fonctionnement. Malheureusement, il est impossible de garantir une sensibilité suffisante pour tous les paramètres via une optimisation monospectre. La seule solution repose sur la réduction du nombre de paramètres. Cette étape est effectuée via une étude de sensibilité autour des valeurs des paramètres obtenus précédemment que l'on considère représentatives du comportement global. D'après le critère 3.7, les sensibilités de chacun des paramètres se définissent comme suit :

$$S_{\beta} = \left\| \frac{\nabla_{\beta} Z(\beta)}{Z(\beta)} \right\| \cdot \beta + \left\| \frac{\nabla_{\beta} I(\beta)}{I(\beta)} \right\| \cdot \beta \quad (3.9)$$

où $\nabla_{\beta} Z(\beta)$ est le gradient de l'impédance par rapport au vecteur β . Elles sont calculées de manière adimensionnée de façon à pouvoir comparer les résultats entre les différents paramètres. Ce calcul est effectué sur l'ensemble de la gamme de fréquences pour chaque potentiel puis le résultat est moyenné en fréquence pour n'obtenir qu'une seule valeur de sensibilité par potentiel. Ce choix a été fait afin d'améliorer la clarté l'information. La Figure 3.18 donne les évolutions de sensibilité des six paramètres du Tableau 3.4 en fonction du potentiel de pile.

Les trois zones traditionnelles de fonctionnement sont visibles sur cette figure. Dans la zone de forts potentiels (1 - 0,7 V), les paramètres électrochimiques (b , i_c , C_{DL} et R_e) sont majoritairement les plus sensibles. En dessous de 0,7 V, nous entrons dans la zone des potentiels intermédiaires avec une forte augmentation de la sensibilité de la résistance de diffusion GDL (R_{dg}). Celle de l'électrode R_{de} reste néanmoins un ordre de grandeur en dessous des autres. A noter également que les paramètres électrochimiques voient leur sensibilité décroître jusqu'à 0,15 V environ. Dans cette dernière zone, de diffusion, l'ensemble des sensibilités augmentent à nouveau. Ceci est dû à la croissance de l'impédance aux forts potentiels.

Ainsi, de cette étude découle le choix des paramètres à identifier en fonction du potentiel de fonctionnement.

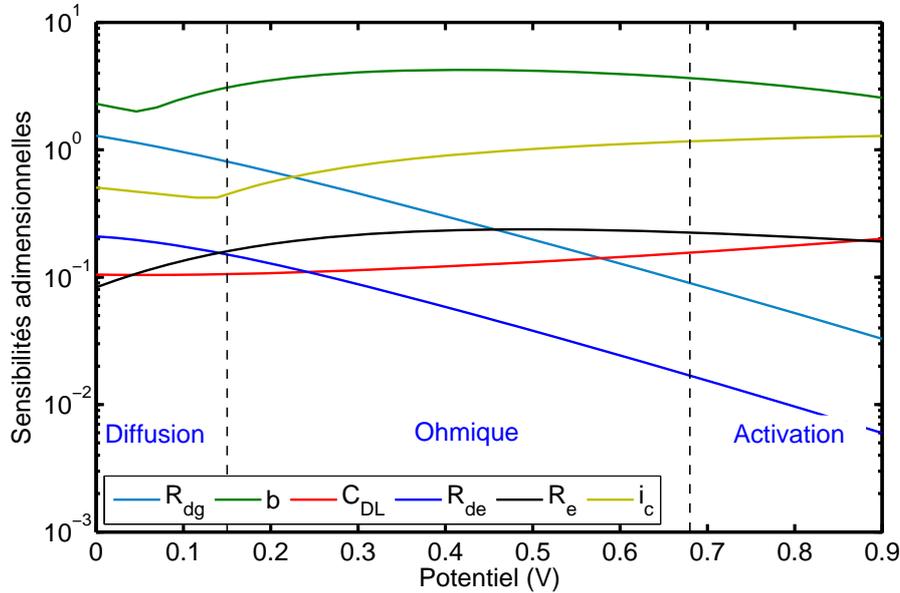


FIGURE 3.18: Évolution des sensibilités en fonction du potentiel. Pour chacun des points, celle-ci est issue de la moyenne sur l'ensemble des fréquences.

3.2.3 Critères de sélection des paramètres du modèle en vue d'une optimisation monospectre

Comme nous l'avons déjà dit, six paramètres pour le calcul d'un unique spectre et du courant d'une PàC peut être critiquable. En effet, deux des critères concernant les problèmes d'optimisation dits "bien posés" sont de garantir d'une part une sensibilité suffisante pour chacun des paramètres, et d'autre part qu'ils ne soient pas corrélés entre eux. La corrélation entre deux paramètres β_1 et β_2 est mathématiquement définie comme :

$$R(S_{\beta_1}, S_{\beta_2}) = \frac{\text{cov}(S_{\beta_1}, S_{\beta_2})}{\sigma_{S_{\beta_1}} \cdot \sigma_{S_{\beta_2}}} \quad (3.10)$$

où $\text{cov}(S_{\beta_1}, S_{\beta_2})$ est la matrice de covariance des sensibilités S_{β_1} et S_{β_2} et $\sigma_{S_{\beta_1,2}}$ leur écart type sur l'ensemble des fréquences. Ces corrélations sont calculées pour un point de fonctionnement (un courant) et sur l'ensemble des fréquences.

Tous calculs fait, les conclusions suivantes sont avancées :

1. la zone forts potentiels (1-0,7 V) ne présente pas de sensibilité suffisante pour identifier les paramètres de diffusion R_{dg} et R_{de} . Ils sont gardés constants ici.
2. la zone de potentiels intermédiaires une sensibilité suffisante pour l'ensemble des paramètres excepté R_{de} . Celui-ci n'est pas identifié à part entière, c.f. l'encadré remarque.
3. les paramètres i_c et b apparaissent corrélés pour tous les potentiels, ce qui s'explique par le fait qu'ils sont liés au même phénomène : le transfert électrochimique (c.f. eq. 2.10).

4. le paramètre K_e (relié à la résistance d'électrode R_{de}) est corrélé aux autres paramètres dans la zone des potentiels intermédiaires.

De ces quatre conclusions, le Tableau 3.6 compile les choix de paramètres à identifier en fonction du point de fonctionnement. Les valeurs des autres paramètres sont gardées constantes et prises égales à celles obtenues par l'optimisation multispectre, c.f. Tableau 3.4.

Zone	Paramètres identifiés
Forts potentiels (1-0,7 V)	K_e, i_c, b et C_{DL}
Potentiels intermédiaires (0,7-0,2 V)	R_{dg}, i_c, b et C_{DL}

TABLE 3.6: *Choix des paramètres identifiés en fonction des zones de fonctionnement.*

Remarque

Quelques remarques peuvent néanmoins nuancer les choix fait dans le Tableau 3.6 :

- bien que les paramètres i_c et b apparaissent corrélés, il n'a pas été possible de trouver une valeur constante à l'un d'entre eux sans dégrader de manière significative les résultats d'optimisation. Ils continuent donc à être identifiés à part entière dans un premier temps
- la résistance de diffusion de l'électrode R_{de} est calculée à partir de celle de la GDL : $R_{de} = 3,33.R_{dg}$. Cette valeur de 3,33 provient d'une porosité de l'électrode cent fois plus faible que la GDL (pondérée par leur épaisseur respective).
- l'identification de K_e peut être effectuée en zone des potentiels intermédiaires pour certaines cellules présentant un spectre avec une pente H.F. à 45° significative.

4 Validation du modèle pseudo 2D sur plusieurs points de fonctionnement

Cette dernière section présente les résultats de la procédure d'identification mise en place au cours de ce chapitre. L'optimisation est conduite sur un seul spectre et un seul courant, et les paramètres à identifier sont ceux présentés au Tableau 3.6. L'étude est conduite sur les mêmes mesures : celles de la cellule n°8 pour les courants 10, 30 et 50 A.

4.1 Résultats d'optimisation monospectre

Trois procédures d'optimisation sont donc effectuées, une par courant. La Figure 3.19 présente une comparaison entre les spectres d'impédance mesurés et ceux calculés par le modèle pseudo 2D. Les résultats numériques reproduisent très fidèlement les mesures dans tous les domaines du spectre : la pente à 45° à 10 A aux hautes fréquences est bien prise en compte, puis le lobe cinétique aux fréquences intermédiaires et enfin le lobe diffusif aux basses fréquences à 30 et 50 A. Ainsi, bien que le nombre de paramètres à identifier ait été réduit (cinq au lieu de sept initialement), cela n'a pas affecté la qualité de l'optimisation, le modèle pseudo 2D reproduit très bien le comportement fréquentiel sur plusieurs courants.

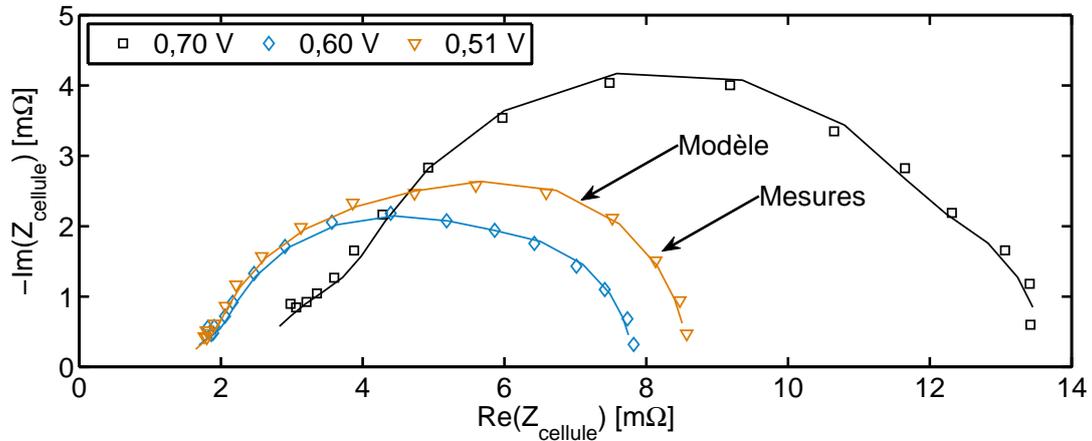


FIGURE 3.19: Résultats d'optimisation monospectre. Un jeu de paramètre par point de fonctionnement a été identifié.

La Figure 3.20 présente les mêmes résultats mais dans le diagramme de Bode (phase et module). A chaque point des courbes correspond une fréquence sur laquelle la procédure d'optimisation a été effectuée : entre 1 Hz et 2 kHz avec 5 points par décade. Concernant tout d'abord le module, les résultats convergent de manière satisfaisante pour toutes les fréquences. Nous retrouvons bien les points basses et hautes fréquences visibles sur le diagramme de Nyquist : respectivement 13 et 3 mΩ pour les courbes à 0,70 V. Concernant la phase, le déphasage maximum est de $-32,5^\circ$ environ entre 40 et 50 Hz. Il varie peu avec le potentiel. Globalement les résultats convergent, mais une légère déviation est visible aux hautes fréquences. Elle est attribuée à des effets parasites lors de la mesure.

Ces résultats sur une seule cellule valident donc notre modèle pseudo 2D et la sélection des paramètres à identifier en fonction du point de fonctionnement assure que chaque paramètre est identifié avec une bonne sensibilité sans pour autant dégrader les résultats obtenus. Les mêmes commentaires peuvent être effectués concernant le Tableau 3.7 qui présente les résultats obtenus concernant les valeurs du courant identifiées par le modèle numérique. Les écarts avec les mesures sont inférieurs à 1%. Ce résultat valide également le bon calcul des champs permanents effectué par le modèle.

Tension mesurée(V)	0,70	0,60	0,51
Courant mesuré (A)	10	30	50
Courant calculé (A)	10,02	29,98	49,84

TABLE 3.7: Comparaison entre la valeur des courants mesurés et ceux obtenus par le modèle après optimisation des paramètres (procédure monospectre).

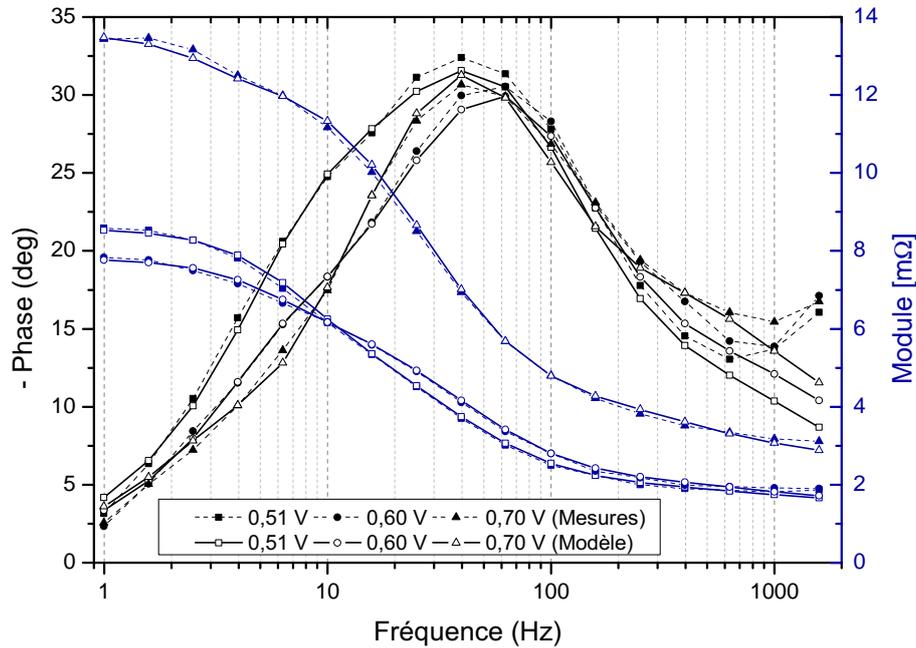


FIGURE 3.20: Comparaison entre les mesures et le modèle dans le diagramme de Bode. Chacun des points correspond aux fréquences sur lesquelles l'optimisation a été effectuée.

4.2 Paramètres identifiés

Le Tableau 3.8 présente les trois jeux de paramètres obtenus pour les trois identifications. A 10 A, la résistance de diffusion dans la GDL R_{dg} est prise constante à 61 s/m comme identifiée par la procédure multispectre. Les cinq autres paramètres identifiés sont dans la gamme de la littérature et sont globalement assez proches de ceux obtenus par l'optimisation multispectre, cf. Tableau 3.4.

Le même constat est effectué pour les paramètres des courants 30 et 50 A. Ces courants étant dans la zone de potentiels intermédiaires, le paramètre K_e est gardé constant à 1 et R_{dg} est identifiée. Les résultats montrent assez peu de changement concernant les paramètres b , R_{dg} et C_{DL} . Finalement seuls le courant d'échange i_c et la résistance de membrane semblent être très fortement dépendant du point de fonctionnement.

Courant (A)	i_c (A/m ²)	R_{dg} (s/m)	C_{DL} (F/m ²)	K_e (-)	b (V)	R_m (Ω.m ²)
10	552	61	131	2,31	0,17	$1,35 \cdot 10^{-5}$
30	2284	66	177	1	0,16	$8,24 \cdot 10^{-6}$
50	12520	62	242	1	0,17	$8,37 \cdot 10^{-6}$

TABLE 3.8: Valeurs des paramètres identifiés pour une seule cellule (n°8) à l'aide d'une optimisation monospectre.

Afin de vérifier si les mêmes constats peuvent être extrapolés à toutes les cellules du stack, la même procédure d'optimisation monospectre est donc exécutée sur l'ensemble de ces cellules. Une analyse

plus approfondie des évolutions des paramètres est ensuite fournie. Ces résultats sont présentés au Chapitre suivant.

5 Conclusion

Les travaux présentés au cours de ce chapitre se sont d'abord concentrés sur la description du banc MEDISIS. Celui-ci permet la mesure des impédances et des courbes de polarisation du stack MES-SA et de l'ensemble de ses cellules. L'ensemble des conditions opératoires étant contrôlées via une interface Labview[®], chacun des points de fonctionnement du stack a donc pu être caractérisé dans les mêmes conditions. Enfin, la littérature recense encore très peu de données concernant la caractérisation électrochimique d'un stack et de toutes ses cellules simultanément. Le banc MEDISIS va donc contribuer à enrichir la littérature de manière significative.

Afin de valider le modèle pseudo 2D sur les mesures du banc MEDISIS, une procédure d'identification des paramètres du modèle est proposée. Puis, plusieurs optimisations reposant à la fois sur les mesures des impédances et des courants sont effectuées. Dans un premier temps, nous cherchons un jeu de paramètre unique permettant de reproduire le comportement expérimental sur plusieurs points de fonctionnement. A partir de là, il a été possible de réaliser une étude de sensibilité autour de ces valeurs représentatives de toute la gamme de courant (10 à 50 A).

Ainsi, il est apparu que la résistance de la GDL ne pouvait être identifiée dans la zone de forts potentiels. La pente à 45° s'atténuant aux forts courants, le paramètre K_e n'est plus identifié dans la zone de potentiels intermédiaires. Enfin il a été décidé de relier la résistance des gaz dans l'électrode R_{de} à celle de la GDL vu sa faible sensibilité sur l'impédance et le courant. Ainsi, la réduction du nombre de paramètres permet non seulement de ne garder que ceux présentant une sensibilité suffisante, au point de fonctionnement considéré, et de plus elle diminue le risque d'obtenir un jeu de paramètres issu d'un minimum local lors des optimisations.

Finalement, cette procédure est utilisée pour valider le modèle pseudo 2D sur trois points de fonctionnement. Les résultats numériques obtenus présentent un très bon accord avec les mesures d'impédance et de courants. De cette procédure, il est alors être possible de construire un outil de diagnostic. En effet, à partir des valeurs des paramètres identifiées sur chacune des cellules, leur état de santé au sein du stack va pouvoir être diagnostiqué en fonction de différentes conditions opératoires. Ces résultats font l'objet du dernier chapitre.

Caractérisation des performances d'un stack sous différentes conditions opératoires

Sommaire

1	Caractérisation des performances du stack et de ses cellules	108
1.1	Identification des paramètres des seize cellules	108
1.2	Méthodologie de calcul des pertes de potentiel	112
1.3	Histogrammes des pertes de potentiel par cellule	115
1.4	Utilisation du modèle pseudo 2D pour la caractérisation des performances et le diagnostic de dégradations des cellules	118
2	Caractérisation de l'impact de l'eau sur les performances du stack	118
2.1	Mesures de la tension et de l'impédance du stack sous différentes humidités relatives de l'air	119
2.2	Évolution des performances en fonction de l'humidité relative de l'air	121
2.3	Effet d'hystérésis montée/descente de la courbe de polarisation	124
2.4	Conclusions	126
3	Mise en place d'une procédure de détection d'un engorgement en eau des canaux	127
3.1	Réponse du stack à un changement de stœchiométrie	128
3.2	Caractérisation des performances du stack lors de la mesure m_0	130
3.3	Estimation de la stœchiométrie en air cellule par cellule	136
3.4	Conclusions	139
4	Effet de l'anode en mode bouchée sur l'impédance des cellules	140
4.1	Mesures de l'impédance dans la configuration anode bouchée	140
4.2	Analyse des paramètres identifiés	142
4.3	Conclusions	144
5	Synthèse	144

DANS ce dernier chapitre, la procédure d'identification des paramètres utilisée à la fin du Chapitre 3, section 4 sur une seule cellule est étendue à toutes les cellules du stack. Une méthodologie de calcul originale, basée sur les surtensions calculées par le modèle pseudo 2D, permet la caractérisation des pertes de potentiel phénomène par phénomène. La section 1 présente l'ensemble de ces résultats.

Les trois sections suivantes interviennent ensuite de manière indépendante les unes des autres. La section 2 présente une étude de l'eau en cœur de pile. Aidée de la méthodologie de caractérisation des performances, décrite en section 1, une stratégie d'humification du stack est proposée. La section 3 présente une analyse de l'impact de la stœchiométrie en air sur les mesures d'impédance du stack et de ces cellules. La prise en compte de cet effet par le modèle pseudo 2D montre ensuite qu'il est possible d'estimer la stœchiométrie cellule par cellule simplement à partir de la mesure de l'impédance. Enfin, la dernière section vient en perspectives des travaux présentés au cours de ce chapitre. Une étude prospective montre une limitation de la modélisation uniquement basée sur les phénomènes de la cathode : le fonctionnement du stack sous anode bouchée.

1 Caractérisation des performances du stack et de ses cellules

Cette section est divisée en deux parties. La procédure d'identification présentée en fin de Chapitre 3 est appliquée à toutes les cellules du stack. Les valeurs des paramètres sont présentées. Puis, à partir de ces derniers, il va être possible de déduire les pertes de potentiel associées à chacun des phénomènes (charges, espèces ou électrochimiques). Une caractérisation de l'état de santé des cellules est enfin présentée.

1.1 Identification des paramètres des seize cellules

1.1.1 Valeurs des paramètres identifiés

La procédure d'optimisation pour un unique spectre d'impédance est maintenant appliquée : les valeurs des paramètres sont recherchées pour chacun des courants. Les résultats d'optimisation sont tout d'abord présentés Figure 4.1, où sont comparés les mesures d'impédance du stack et le modèle, toujours pour le cas de référence défini au Tableau 3.2. Les spectres présentés ici ont été obtenus à partir de la somme des seize impédances de cellule sur chacun des courants. Globalement, les résultats sont satisfaisants, les points suivant méritent d'être soulignés :

- le modèle est capable de reproduire fidèlement les différents comportements de cellule.
- le choix des paramètres à identifier selon le fonctionnement a été le bon puisque cela ne nuit pas à la qualité de l'optimisation.
- les résultats d'optimisation ont été obtenus avec un critère moyen inférieur à 0,01 ; c'est à dire qu'il y a moins de 1% d'erreur en moyenne entre la théorie et les mesures (permanente et fréquentielle).

Les valeurs des paramètres sont présentées Figure 4.2. L'évolution de six d'entre eux est proposée, la résistance de diffusion de l'électrode R_{de} étant liée à celle de la GDL, elle suit la même évolution à un facteur 3,33 près et n'est donc pas présentée. Par ailleurs, le choix a été fait de présenter la résistance d'électrode R_e plutôt que le paramètre K_e identifié. Ces deux paramètres suivent les mêmes évolutions (cf. l'encadré *Remarque* au paragraphe 3.2.3), mais les interprétations physiques sont plus aisées en traçant le paramètre R_e .

Par ailleurs, vu la quantité importante de résultats (six paramètres pour seize cellules sur cinq courants !), nous avons fait le choix de ne présenter que la valeur moyenne. Celle-ci est encadrée par l'écart-type obtenu sur les seize valeurs, la zone hachurée contient donc deux tiers des valeurs identifiées.

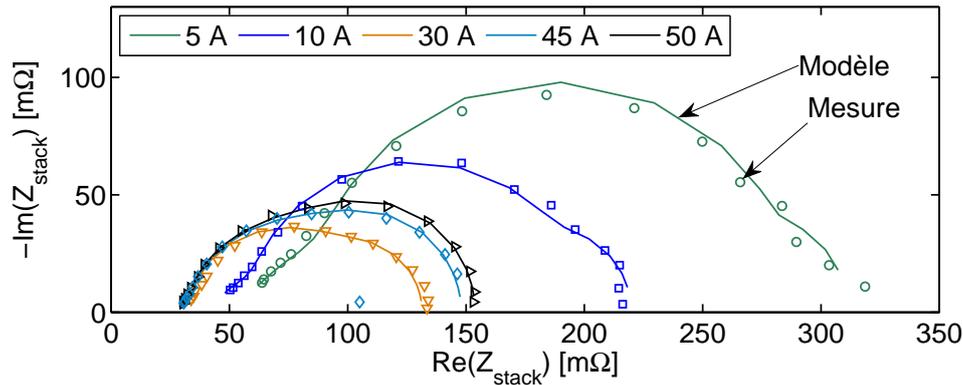


FIGURE 4.1: Comparaison des résultats numériques avec les mesures d'impédance du stack pour cinq courants. Les spectres du modèle ont été obtenus à partir de la somme des impédances des seize cellules alors que ceux mesurés correspondent à la mesure directe de l'impédance du stack.

Concernant les résistances du transport des charges dans l'électrode et la membrane, elles suivent un profil exponentiel décroissant en fonction du courant. Pour expliquer ces évolutions, il est possible de conjecturer que l'eau produite par la réaction reste stockée en majeure partie dans l'AME. Ainsi, plus il y a de courant produit, plus le cœur de pile est humidifié. Or la littérature relie habituellement une augmentation la teneur en eau de la membrane à une diminution de la valeur de sa résistance [34, 105, 36]. Il semble donc qu'ici, l'augmentation du courant permettent une meilleure humidification de l'AME d'où une diminution de la résistance de transport de charges. Les paramètres électrochimiques, la pente de Tafel b et la capacité double couche C_{DL} notamment sont eux aussi dans les gammes de valeur référencées par le Tableau 2.1. De plus, l'ensemble des valeurs identifiées pour chacune des cellules se situe dans une fourchette relativement restreinte ($\pm 20\%$ de la valeur moyenne). Quelques auteurs [112], font habituellement l'hypothèse que ces coefficients sont indépendants du potentiel (ou du courant), fait qui n'est pas observé ici. En effet, leur valeur ont tendance à augmenter de manière significative avec le courant. Ce phénomène est particulièrement visible pour le courant d'échange i_c . Parmi les hypothèses possibles expliquant ce phénomène, nous pouvons citer l'augmentation de la surface active de la cellule. Celle-ci fonctionnant à isopotential, le courant peut être produit dans une zone restreinte, par exemple exclusivement sous les canaux. Puis, petit à petit cette zone s'étant plus en profondeur dans l'électrode, ainsi que sous les dents pour satisfaire une plus grande demande en courant. Cet effet a été observé expérimentalement par Gerteisen et al. [126] très récemment. Par ailleurs, une amélioration du modèle électrochimique pourrait également mieux rendre compte des phénomènes, puisque la plus simple des lois de transferts de charge est utilisée ici.

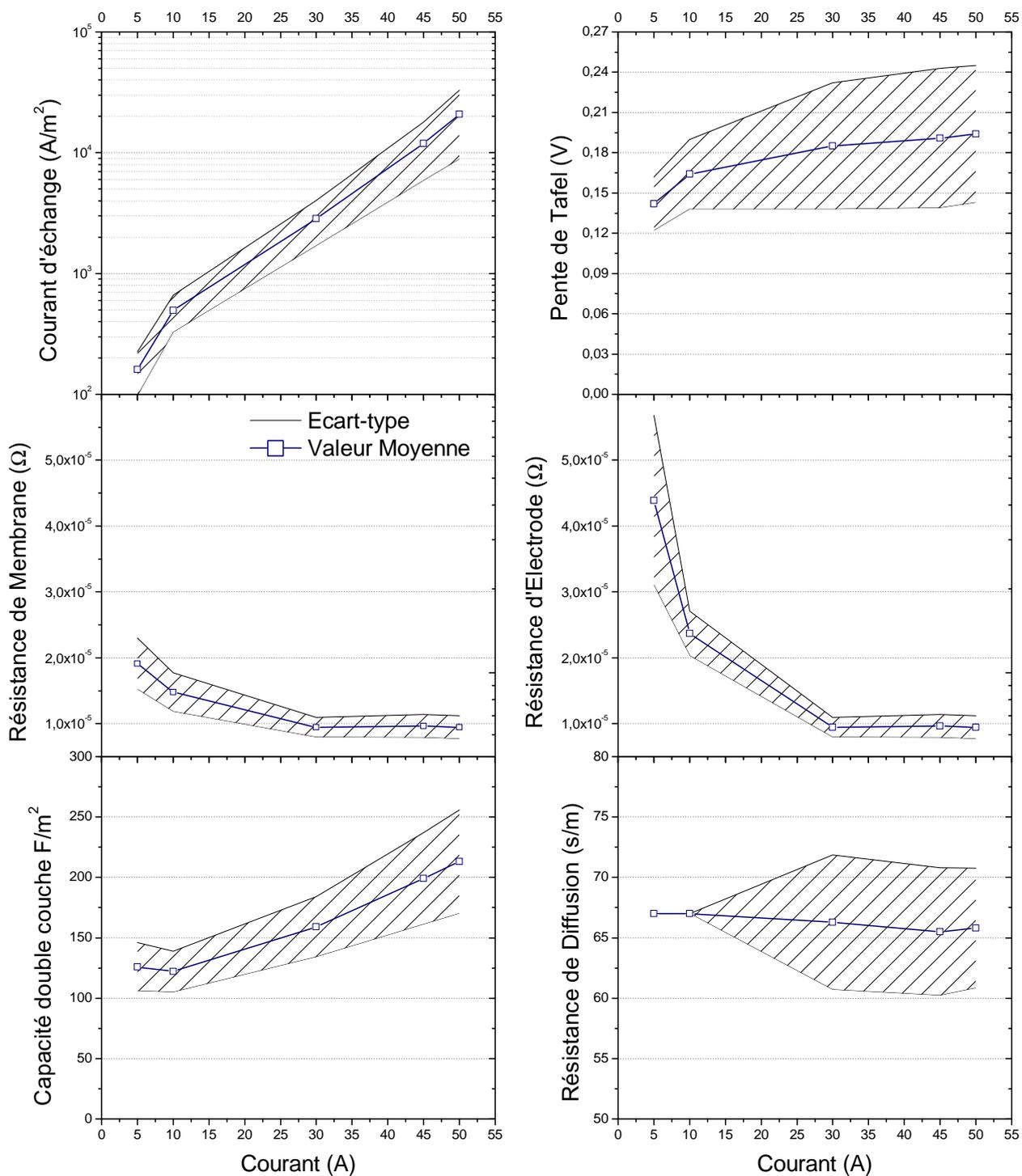


FIGURE 4.2: Résultats de l'identification des valeurs des paramètres. Ils sont fournis pour plusieurs courants.

Enfin, le dernier paramètre concerne la résistance de diffusion des gaz dans la GDL R_{dg} . Sa valeur correspond à un coefficient de diffusion de l'ordre de $6 \cdot 10^{-6}$ m²/s soit tout à fait dans la gamme attendue. Celle-ci est remarquablement stable pour tous les courants, preuve que dans ces conditions de mesure aucun engorgement de la GDL n'est à signaler. L'écart-type nul pour 5 et 10 A vient du fait qu'elle est fixée à 68 s/m pour la zone de forts potentiels, c.f. section 3.2.3.

1.1.2 Fréquences caractéristiques

Pour finir de caractériser complètement le comportement du stack, il est intéressant de calculer les évolutions des fréquences caractéristiques propres à chacun des phénomènes. Elles sont obtenues à partir des relations données au Chapitre 2 section 4.2.1, encadré Remarque. La Figure 4.3 présente leur évolution en fonction du courant.

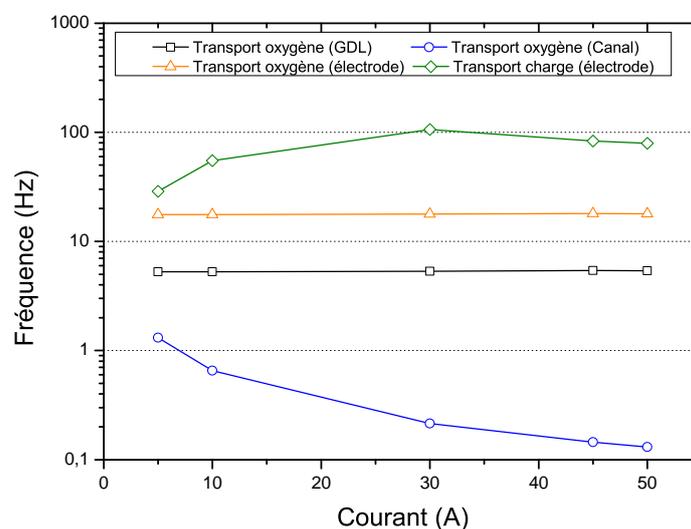


FIGURE 4.3: Évolution des différentes fréquences caractéristiques, elles sont calculées à partir des valeurs moyennes des paramètres présentées Figure 4.2.

Chacune d'entre elle a un ordre de grandeur propre, des hautes vers les basses fréquence nous avons :

- en dessous de 1 Hz nous trouvons le transport de l'oxygène dans le canal. Plus le courant augmente, plus sa fréquence caractéristique diminue. Elle est inversement proportionnelle à la vitesse des réactifs qui augmente avec le courant (à stœchiométrie constante).
- à 5 Hz le transport de l'oxygène dans la GDL. Cette fréquence est pilotée par le paramètre R_{dg} qui est quasiment constant sur la gamme de courant étudiée, ceci explique pourquoi elle ne varie pas avec le courant.
- à 20 Hz le transport de l'oxygène dans l'électrode. Cette fréquence est constante quelque soit le courant pour les mêmes raisons que le transport de la GDL (R_{de} est proportionnel à R_{dg}) dans notre modèle.
- entre 30 et 100 Hz le transport des charges dans l'électrode. Sa fréquence caractéristique augmente via l'augmentation de la capacité double couche.

Ces résultats montrent qu'entre 30 et 50 A, les fréquences caractéristiques de chacun des phénomènes se répartissent sur des ordres de grandeur suffisamment différents. Ceci est un bon argument en faveur d'une identification fiable et a priori sans corrélation entre les paramètres. Par contre entre 5 et 10 A, la fréquence caractéristique des charges se rapproche de celle du transport de l'oxygène dans l'électrode et la GDL. Ce constat justifie de ne pas avoir identifié les paramètres de transport d'espèces à ces courants-ci car ils se retrouveraient corrélés au transport des charges.

1.2 Méthodologie de calcul des pertes de potentiel

La résolution physique du comportement fréquentiel d'une cellule permet d'identifier les différents paramètres du modèle. Une fois cette étape terminée, le modèle peut également calculer le point de fonctionnement : surtensions locales, concentrations molaires dans les différents domaines, densités de courant... L'analyse de ces champs nous renseigne ensuite sur les performances de la pile.

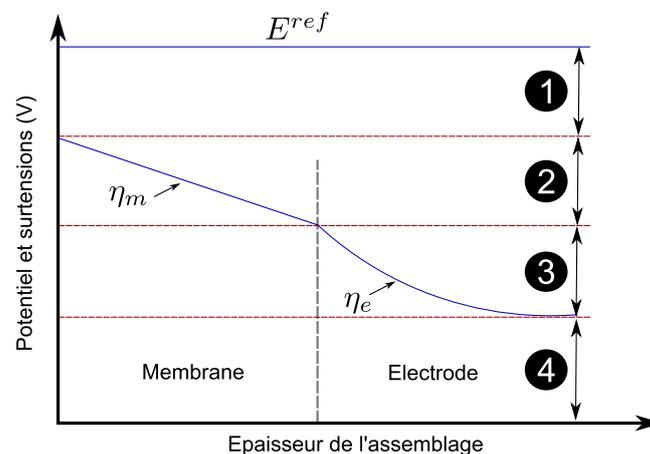


FIGURE 4.4: Schéma de la distribution de surtension dans l'électrode et la membrane. La zone n°1 représente le potentiel de pile tandis que les trois autres représentent les différentes surtensions.

Les pertes de potentiel sont directement calculées à partir des surtensions de cellule dans la membrane et l'électrode. La Figure 4.4, présente schématiquement la distribution de surtension le long d'une tranche 1D de cellule. Celle-ci est divisée en quatre zones :

1. la différence de potentiel entre le potentiel de référence et la surtension à l'interface membrane/anode correspond à la tension de cellule.
2. la chute ohmique dans la membrane. Elle quantifie les pertes de potentiel dues au transport des protons dans la membrane uniquement.
3. la chute ohmique dans l'électrode. Celle-ci prend à la fois en compte le transport des protons mais aussi celui de l'oxygène dans l'électrode. En effet, le couplage des processus électrochimiques (équations 2.50b et 2.50c) conduit à une chute ohmique plus grande si les réactifs diffusent non efficacement dans l'électrode. Plus de détails sont donnés section 1.2.2.
4. les irréversibilités électrochimiques. Elles représentent la quantité d'énergie qu'il a fallu pour produire la réaction (formation de l'eau) et pour amener l'oxygène jusqu'aux sites catalytiques. Cette

énergie se traduit sous la forme d'une surtension dans le cas des PàC.

De cette première analyse qualitative, il va être possible de déduire quelques relations permettant le calcul des performances. Elles sont détaillées dans les sections suivantes.

1.2.1 Transport de charge dans la membrane

C'est la plus simple des pertes à quantifier puisqu'elle est due à un unique phénomène : la circulation des protons dans la membrane. Une analyse par circuit électrique équivalent peut également apporter le même résultat. Nous appellerons la perte de potentiel dans la membrane v_m , pour une cellule donnée elle est égale à la chute ohmique dans celle-ci moyennée le long du canal.

$$v_m = \int_0^1 (\eta_m(0, \xi_c) - \eta_m(1, \xi_c)) . d\xi_c \quad (4.1)$$

avec $\eta_m(0, \xi_c)$ la surtension à l'interface membrane/anode et $\eta_m(1, \xi_c)$ celle à l'interface membrane/électrode.

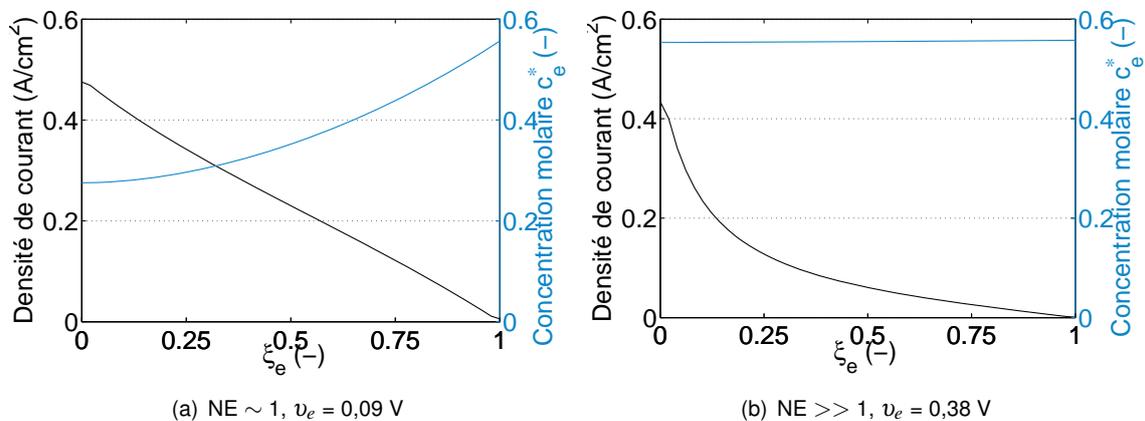
1.2.2 Transport de charges et d'espèces dans l'électrode

De même que pour la membrane la chute ohmique dans l'électrode s'écrit ainsi :

$$v_e = \int_0^1 (\eta_e(0, \xi_c) - \eta_e(1, \xi_c)) . d\xi_c \quad (4.2)$$

Néanmoins son interprétation est plus délicate, puisque deux phénomènes couplés sont à l'origine de cette chute ohmique. Pour bien comprendre comment le transport d'espèce peut influencer celui des charges, il est possible de définir trois cas de fonctionnement : (i) homogène, (ii) transport de charges limitant et (iii) transport d'espèces limitant. Ces trois cas peuvent être définis grâce à un Nombre d'Électrode (NE) adimensionnel :

$$NE = \frac{4.F.c^{ref}.R_e}{b.R_{de}} \quad (4.3)$$



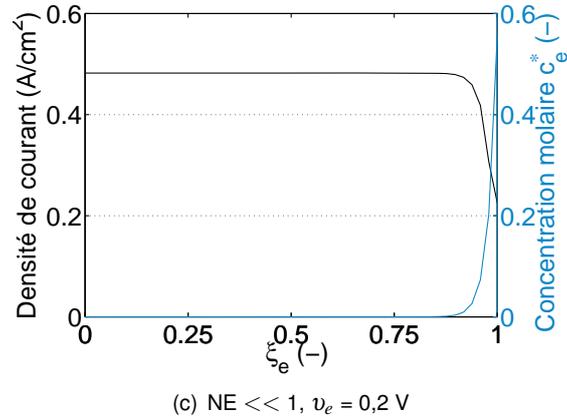


FIGURE 4.5: Représentation des densités de courant en fonction de différents nombres d'électrode NE . Résultats calculés à partir du modèle pseudo 2D.

Ce nombre s'inspire de celui proposé par Eikerling et Kornyshev [112] au cours de leur travaux sur la modélisation des performances d'une électrode. Ainsi, selon la valeur de ce nombre, les cas précédemment cités sont représentés sur la Figure 4.5. Pour un Nombre d'Électrode de 1 (Figure 4.5(a)), aucun des phénomènes n'est limitant, la distribution des densités de courant est linéaire, peu de pertes ohmiques sont présentes : c'est le cas homogène. Si la résistance protonique augmente significativement, le Nombre d'Électrode devient très supérieur à 1 et une importante surtension est calculée, Figure 4.5(b). Dans ce cas les protons sont consommés proches de la membrane. Enfin dernier cas où $NE \ll 1$, les réactifs diffusent très peu dans l'électrode, les protons ont ainsi "l'obligation" de la traverser presque entièrement pour venir réagir avec l'oxygène. Ce phénomène se traduit également par une plus grande surtension, Figure 4.5(c).

Bien que ces deux phénomènes soient à l'origine de la même chute de potentiel, il est impossible de quantifier la part de l'un par rapport à l'autre à cause du couplage non linéaire qui existe entre eux. Seul le calcul de ce Nombre d'Électrode peut fournir une indication qualitative sur le phénomène limitant.

1.2.3 Irréversibilités électrochimiques et transport d'espèces dans la GDL et le canal

De la surtension à l'interface électrode/GDL, $\eta_e(1, \xi_c)$, résultent des irréversibilités de réaction pures et des pertes dues au transport des réactifs. En effet, pour que cette surtension soit nulle, il faut qu'à la fois il n'y ait pas de diminution de la concentration le long de l'électrode et que la réaction électrochimique soit parfaite. Afin de les quantifier à part entière, il est nécessaire de dissocier leur contribution respective à la surtension $\eta_e(1, \xi_c)$.

D'après la loi de Tafel 2.10, la production du courant Faradique dépend des caractéristiques de l'électrode (i_c et b) et de la concentration en oxygène (c_e^*). Ces deux paramètres étant liés de manière linéaire, il est donc possible de calculer quelles seraient les surtensions de réaction $\eta_r(1, \xi_c)$ s'il n'y avait aucune limitation en réactif, autrement dit $c_e^*(1) = 1$, tout en produisant le même courant avec les mêmes caractéristiques d'électrode. Traduit mathématiquement, nous obtenons l'égalité suivante pour toute abscisse

ξ_c :

$$c_e^*(1) \cdot \exp\left(\frac{\eta_e(1, \xi_c)}{b}\right) = 1 \cdot \exp\left(\frac{\eta_r(1, \xi_c)}{b}\right) \quad (4.4)$$

Avec η_r la surtension due à la réaction électrochimique uniquement. A partir de celle-ci, il est alors possible de calculer les pertes électrochimiques seules v_r comme étant égales à la moyenne de η_r le long du canal :

$$v_r = \int_0^1 [\eta_e(1, \xi_c) + b \cdot \ln(c_e^*(1, \xi_c))] \cdot d\xi_c \quad (4.5)$$

Nous pouvons enfin définir les pertes de potentiel dues aux gaz seuls, v_g :

$$v_g = \int_0^1 \eta_e(1, \xi_c) \cdot d\xi_c - v_r \quad (4.6)$$

Ces dernières prennent évidemment en compte l'ensemble du transport des gaz de l'entrée du canal jusqu'à l'électrode en passant par la GDL. Ainsi, les pertes de chacun des domaines de notre modèle de cathode sont quantifiées.

1.3 Histogrammes des pertes de potentiel par cellule

A partir des relations présentées précédemment, les pertes cellule par cellule et courant par courant sont calculées à partir des valeurs des paramètres qui ont été identifiées, section 1.1. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes sur la Figure 4.6. Chacune des barres représente une cellule à l'intérieur du stack, c.f. Figure 3.4. Chaque barre est divisée en quatre zones représentant les pertes en Volt liées aux phénomènes décrits précédemment section 1.2. La tension de cellule se retrouve à partir du potentiel de référence (1,23 V) moins la somme des pertes, qui est égale à la taille de chacune des barres de l'histogramme.

D'un point de vue général tout d'abord, les évolutions des pertes en fonction du courant sont similaires pour toutes les cellules. Nous retrouvons les caractéristiques propres à chacune des zones :

- dans la zone de faibles potentiels (5 et 10 A sur la Figure 4.6), les pertes électrochimiques (zone en jaune) sont largement prépondérantes. Les gaz semblent n'avoir aucune difficulté à rejoindre les sites catalytiques et les faibles courants qui traversent le polymère ne suffisent pas à produire de fortes chutes ohmiques.
- les trois autres courants peuvent être considérés comme appartenant à la zone ohmique. En effet, seules les chutes ohmiques dans la membrane et l'électrode deviennent prépondérantes. Bien que le transport des gaz se fasse avec plus de difficultés (augmentation de la zone orange), les performances des cellules ne sont pas impactées de manière significative. Ainsi à 50 A, ce sont bien les résistances protoniques qui sont responsables de la chute de potentiel jusqu'à 40% environ (somme des zones bleue et grise).
- la zone grise, représentant les pertes ohmiques dues au transport de charges et d'espèces dans l'électrode est loin d'être négligeable devant celle de la membrane (en bleue). Pour rappel, la résistance d'électrode était déjà clairement visible sur les spectres d'impédance du stack (voir la pente à 45° aux hautes fréquences). Plusieurs raisons à cela : la faible humidification des gaz (8%) d'une part mais surtout une résistance de membrane plutôt faible. En effet, d'après les données MESSA, l'épaisseur de cette dernière est identique à celle de l'électrode. Ces deux résistances sont donc du même ordre de grandeur, elles génèrent donc la même quantité de perte. Ces résultats

sont visibles sur les histogrammes.

Concernant maintenant les hétérogénéités entre les cellules du stack, peu de différences sont visibles. Les performances sont plutôt bonnes puisqu'un rendement électrochimique (cf. eq. 2.4) de 43% est atteint en moyenne à 50 A. Elles sont à mettre en relation avec les conditions opératoires de laboratoire : réactifs préchauffés, fortes stœchiométries en air et anode ouverte.

Parmi toutes les cellules, la n°5 présente le moins de pertes avec quelques dizaines de millivolt en dessous des autres. A contrario, mais comme attendu, la cellule n°15 est celle fonctionnant le moins bien. Ses performances dégradées proviennent principalement des résistances de membrane et d'électrode, il y a donc un problème de transport de charges. Cette cellule présente également plus de difficultés que les autres concernant le transport des réactifs. Seules les irréversibilités électrochimiques semblent être dans la moyenne. Ces différents indicateurs peuvent conduire à deux scénarios différents pour expliquer la dégradation :

1. une destruction partielle de l'électrode (catalyseur ou polymère ou les deux) est responsable d'une diminution de la surface active de cette cellule. Ainsi, localement de très fortes densités de courant sont induites entraînant une augmentation des pertes ohmiques. De même, la diminution de la surface active augmente les densités de flux molaire là où la réaction peut se produire, d'où des pertes de transport d'espèces en augmentation par rapport à la moyenne.
2. une perforation de la membrane permettant la diffusion de l'hydrogène du côté cathodique. La rencontre des deux réactifs entraîne une combustion exothermique qui vient dégrader le catalyseur [15]. Dans ce cas il y a également une diminution de la surface active de la cellule, d'où une augmentation des densités de courant et du flux molaire dans les zones encore saines, d'où des pertes dues au transport de charges et d'espèce en augmentation.

Au final, notre outil de diagnostic permet de faire l'état des lieux à un instant t , mais il reste très délicat d'identifier le ou les scénarios de dégradation des performances. Pour se faire, il est nécessaire soit d'effectuer un suivi régulier des performances des cellules, soit de combiner différentes méthodes de diagnostic [32].

Un autre résultat peut être difficile à interpréter. Il concerne les pertes électrochimiques qui tendent à diminuer avec le courant. A priori, nous pourrions nous attendre à ce qu'elles augmentent ou a minima qu'elles restent stables. Là aussi, même s'il est difficile d'établir un scénario quant à l'origine de ce résultat, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- comme pour le transport des charges, il n'est pas exclu que l'humification de l'AME aux forts courants permettent une cinétique électrochimique plus efficace d'où des pertes électrochimiques moindre à ces courants là.
- une augmentation de la surface active. Gerteisen et al. [126] ont montré qu'aux forts potentiels, seule une partie de la surface active produisait le courant de la cellule.
- au modèle lui-même. L'impédance de l'anode peut dans certains cas être non négligeable et ainsi venir perturber les calculs des pertes. Ce point va être détaillé en fin de chapitre.

De plus, la prépondérance d'un des quatre phénomènes limitant diminue la sensibilité des autres. Par exemple, la cellule n°4 qui présente une dégradation au niveau du transport des charges, ne possède quasiment pas de pertes électrochimiques à 50 A. En réalité, elles sont plus importantes mais leur signature électrochimique est "noyée" dans celle du transport des charges, ce qui rend son identification

plus délicate.

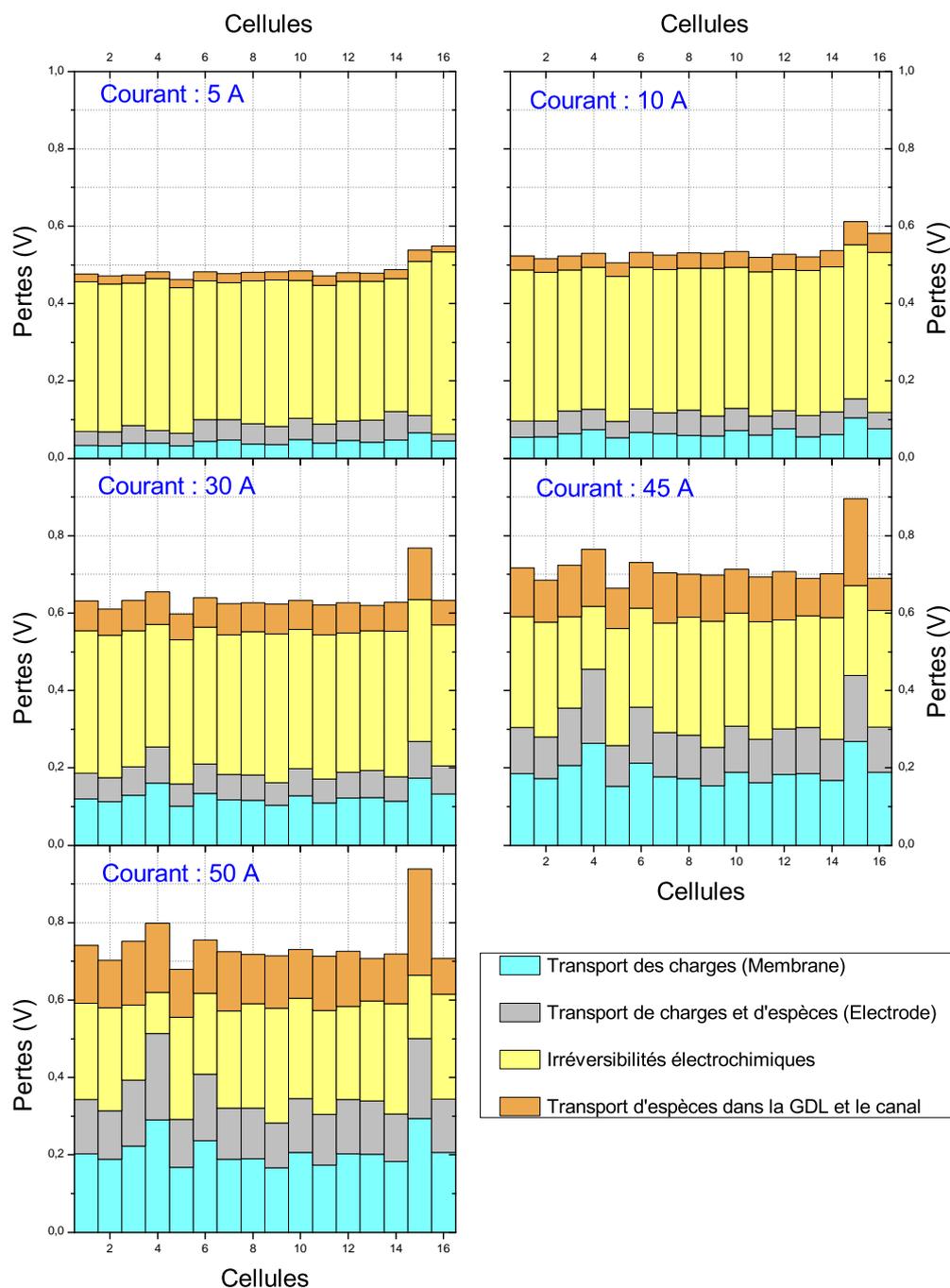


FIGURE 4.6: Synthèse des pertes de potentiel en fonction du domaine, de la position des cellules et pour plusieurs courants.

Ces travaux nécessitent donc d'être encore muris pour gagner en fiabilité. Par exemple, il va être nécessaire de vérifier l'hypothèse d'une anode négligeable quelque soit le courant. De plus, un travail de fond reste à effectuer pour améliorer l'identification des paramètres : couplage avec d'autres méthodes de diagnostic, adaptation des conditions opératoires pour l'identification d'un phénomène en particulier, suivi des performances dans le temps... Ceci afin d'augmenter la sensibilité des paramètres à identifier et d'éviter toutes corrélations entre eux.

Néanmoins, ces calculs de pertes de potentiel cellule par cellule au sein du stack montre toute la richesse d'information qu'il est possible d'extraire des modèles physiques. Une quantification des différents phénomènes est effectuée permettant à l'utilisateur de caractériser l'état de santé de chaque cellule et d'établir un ou des scénarios probables sur les causes de dysfonctionnement.

1.4 Utilisation du modèle pseudo 2D pour la caractérisation des performances et le diagnostic de dégradations des cellules

Deux exemples d'utilisation de cet outil de diagnostic vont être présentés dans la suite de ce chapitre : la caractérisation des performances pour une optimisation des conditions opératoires puis la détection de dégradations des cellules.

La première application permet la caractérisation des performances (telle qu'elle a été présentée dans cette section) à un instant donné de chacune des cellules. Elle va permettre d'une part de quantifier l'impact de l'eau sur les performances pour comprendre où celle-ci agit (sur quels phénomènes) et d'autre part de définir une stratégie d'humidification du stack MES-SA.

La seconde application concerne la détection de dégradations et notamment la détection d'engorgement en eau des canaux grâce au modèle pseudo 2D qui prend en compte le débit d'air circulant dans les canaux. Une procédure de diagnostic est ainsi mise en place où la stœchiométrie propre à chacune des cellules est estimée.

Ces deux exemples d'application de notre outil de diagnostic sont présentés de manière séparée et indépendante, sections 2 et 3.

2 Caractérisation de l'impact de l'eau sur les performances du stack

L'état d'hydratation des PEMFC peut être modifié par deux méthodes, l'une externe en venant jouer sur l'humidité relative de l'air, l'autre interne par l'eau produite par la réaction. Cette dernière est généralement subie car pilotée par l'application, mais nous n'en tiendrons pas compte dans un premier temps, en considérant que la réaction interne est un moyen comme un autre d'humidifier la pile. Ainsi, l'impact de l'eau sur les performances du stack et des cellules est étudié ici par notre outil de diagnostic. Le but étant de pouvoir comparer l'efficacité de l'une des méthodes par rapport à l'autre, et ainsi de conclure quant à leur pertinence pour améliorer les performances du stack.

Premièrement, une étude de sensibilité des conditions d'humidité relative de l'air est présentée. Les mesures sont basées sur le protocole de caractérisation présenté au Chapitre 3 d'après les standards européens de l'IEC. Pour rappel, le stack subit d'abord une mise en régime, puis sa tension à vide est mesurée, et enfin un cycle montée/descente du courant est réalisé. Des mesures d'impédance interviennent

aux courants 5, 10, 20, 30 et 40 A dans les deux sens de mesure. Les évolutions des performances en fonction de l'humidité relative de l'air et du courant sont ensuite calculées.

Deuxièmement, en gardant l'hypothèse que l'effet d'hystérésis observé sur la courbe de polarisation présentée Figure 3.11 est attribué à une variation de la teneur en eau en cœur de pile, il va être possible d'étudier l'effet d'une hydratation interne de la pile sur les performances. Les évolutions des pertes de potentiel entre les mesures en montée et celles en descente sont analysées.

2.1 Mesures de la tension et de l'impédance du stack sous différentes humidités relatives de l'air

Cinq campagnes de mesures sont menées avec pour chacune un taux d'humidité relative de l'air différents. Ces cinq taux ont été choisis entre 0% et 100%, les autres conditions opératoires sont gardées constantes. Elles sont présentées dans le Tableau 4.1. Afin d'assurer un débit d'eau liquide permettant 100% d'humidité sur toute la gamme de courant, la stœchiométrie en air a été abaissée à 6 et le courant limité à 40 A (par rapport aux mesures de référence qui allait jusqu'à 50 A).

Bien que les mesures aient été réalisées sur l'ensemble des cellules, les résultats expérimentaux présentés ici ne portent que sur quelques cellules choisies au sein du stack, ceci afin d'éviter la surcharge d'information à présenter. Trois d'entre elles sont choisies, la cellule 2 à l'entrée de stack, la cellule 8 au milieu et la cellule 15 à la sortie. Les deux types de résultats concernent leurs courbes de polarisation (Figure 4.7) et leurs spectres d'impédance (Figure 4.8) à différents degrés d'humidité. Néanmoins, l'analyse des résultats est effectuée sur dix cellules représentatives du comportement moyen, dont la n°2 et n°8 présentées ici.

Nom	λ_{air}	λ_{H_2}	HR_{H_2}	T_{stack}	P_{air}	P_{H_2}
Valeur	6	2,5	0	40	1	1,5
Unité	-	%	%	°C	bar	bar

TABLE 4.1: Conditions opératoires des mesures de sensibilité de l'humidité relative de l'air sur les performances.

2.1.1 Courbes de polarisation à différentes hygrométries d'air

Concernant tout d'abord les courbes de polarisation, elles sont présentées pour chacune des trois cellules à des taux d'humidité relative en air différents. Le comportement des cellules 2 et 8 est globalement semblable, elles présentent les mêmes performances bien qu'elles soient à des emplacements différents dans le stack. Ceci est un bon argument en faveur d'un état de santé sain, puisque peu d'hétérogénéités de comportement sont visibles. La relation entre états dégradés et hétérogénéités de comportement est approfondie à la section 3.

Néanmoins, ce constat n'est pas valable pour la cellule 15. Elle possède une tension à vide faible (0,7 V), puis celle-ci décroît très rapidement pour atteindre quasiment 0 V à 40 A. Ce comportement avait déjà été reporté précédemment. Concernant maintenant la sensibilité des performances à l'hygrométrie de l'air, aucune différence significative n'est visible. Seules les courbes à 0% se distinguent légèrement des autres et ceci quelles que soient les cellules, même la n°15.

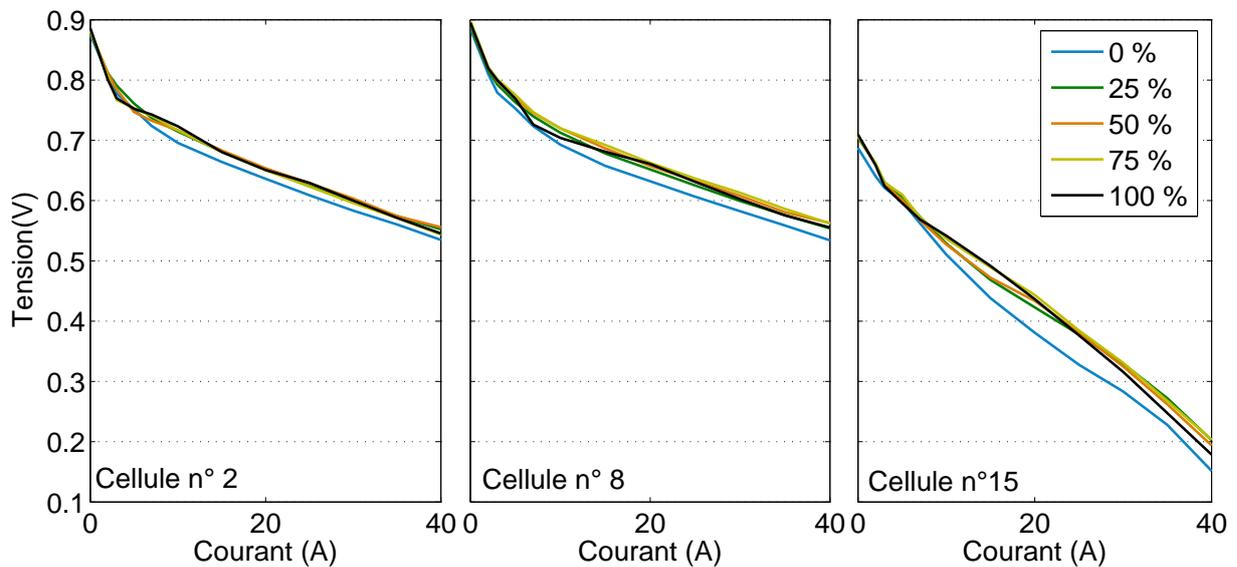


FIGURE 4.7: Courbes de polarisation de trois cellules obtenues à partir de cinq degrés d'humidité différents. Résultats issus de la montée en courant.

2.1.2 Spectres d'impédance à différentes hygrométries d'air

La Figure 4.8 synthétise 75 spectres d'impédance. Chacune des sous-figures présente l'impédance en fonction du degré d'humidité de l'air, chaque colonne correspond ensuite à une cellule différente. Enfin, chaque ligne présente un courant différent : 5, 10, 20, 30 et 40 A. A contrario des courbes de polarisation, les signatures fréquentielles montrent des comportements plus variés entre les différents degrés d'humidité même si, ici aussi, les impédances avec de l'air sec se distinguent plus particulièrement des quatre autres. Il apparaît également que la plus grande sensibilité à l'humidité relative est mesurée à 40 A.

Par ailleurs, l'impédance de la cellule n°15 est là encore plus importante que ses voisines, notamment à partir de 20 A. Les impédances à 5 et 10 A présentent un comportement similaire aux deux autres. L'analyse par le modèle numérique de cette étude de sensibilité de l'humidité relative sur les performances est présentée aux paragraphes suivants. Elle va porter sur dix cellules prises au sein du stack, dont la 2 et la 8 présentées ici. Les cellules ayant un comportement dégradé comme la 15 ou la 4 ont été exclues afin de ne pas biaiser les interprétations qui vont être effectuées.

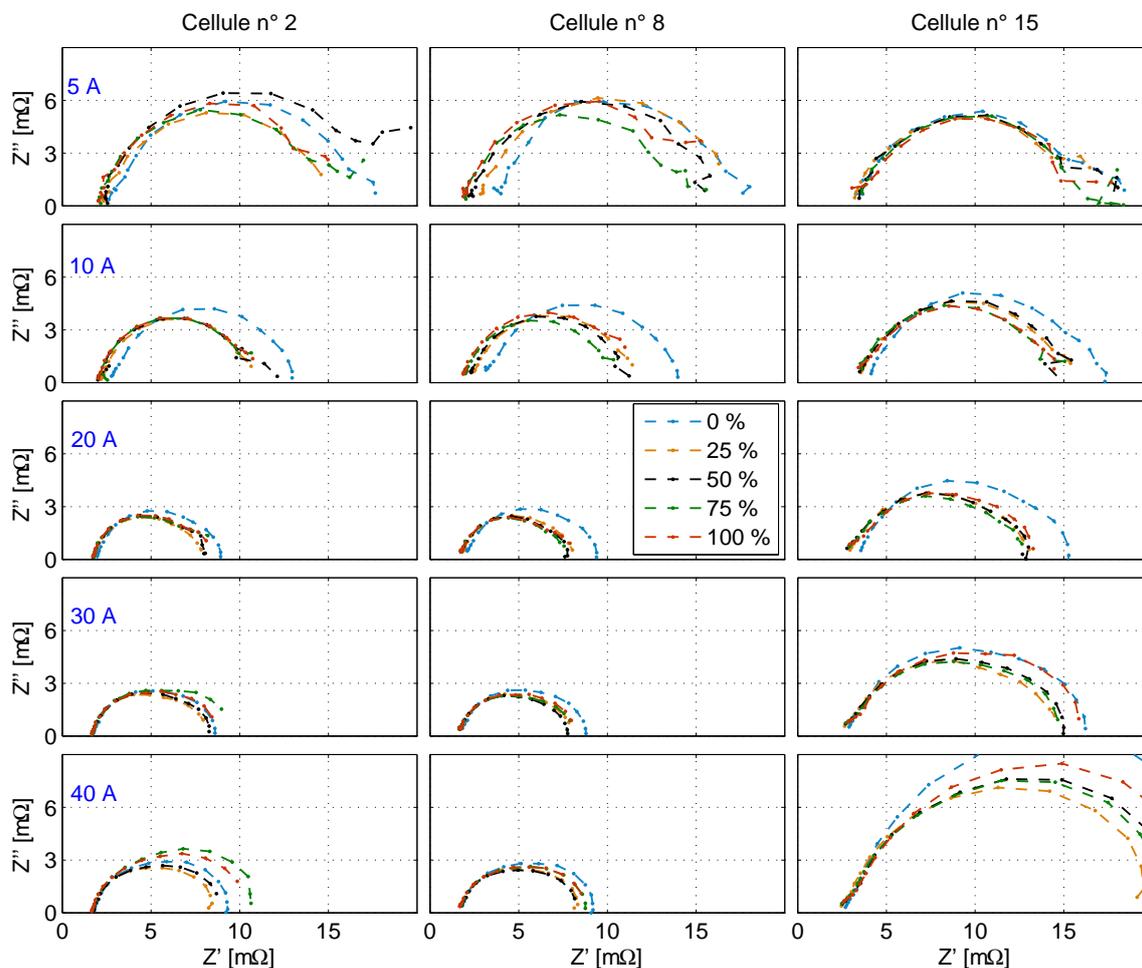


FIGURE 4.8: Impédances des cellules 2, 8 et 15 pour cinq courants différents et cinq degrés d'humidité de l'air.

2.2 Évolution des performances en fonction de l'humidité relative de l'air

La série de mesures faites pour les cinq degrés d'humidité relative de l'air (de 0% à 100%) n'a été effectuée qu'une seule fois. La répétabilité des résultats concernant le comportement du stack ne peut être vérifiée. Néanmoins, les résultats présentés ci-après portent sur la moyenne des performances de dix des cellules du stack, ce qui peut être considéré comme une répétabilité dans le comportement de différentes cellules. L'écart-type calculé permet d'apprécier la dispersion des résultats.

2.2.1 Tensions de cellule moyennes

Avant d'entrer plus en détail dans l'analyse des performances, l'impact de l'humidité relative sur la tension moyenne est d'abord présentée. La Figure 4.9 regroupe les mesures faites à cinq degrés humidité relative différents et pour cinq courants. Les barres d'erreur associées à chaque point montrent une faible

dispersion des résultats, moins de 1% au maximum.

Globalement, quelque soit le courant, l'humidité relative de l'air agit de la même manière sur la tension. Les plus mauvaises performances sont obtenues à 0% d'humidité quelque soit le courant, puis restent globalement stables entre 25 et 100% d'humidité. Une légère diminution de la tension peut cependant être visible à 100% d'humidité aux faibles courants (5 et 10 A). Néanmoins, toutes les variations de tension restent inférieures à 5%, ce qui montre a priori le peu d'effet de l'humidité de l'air sur les performances des cellules. Ces premières constatations sont analysées plus en détails grâce aux calculs des pertes de potentiel.

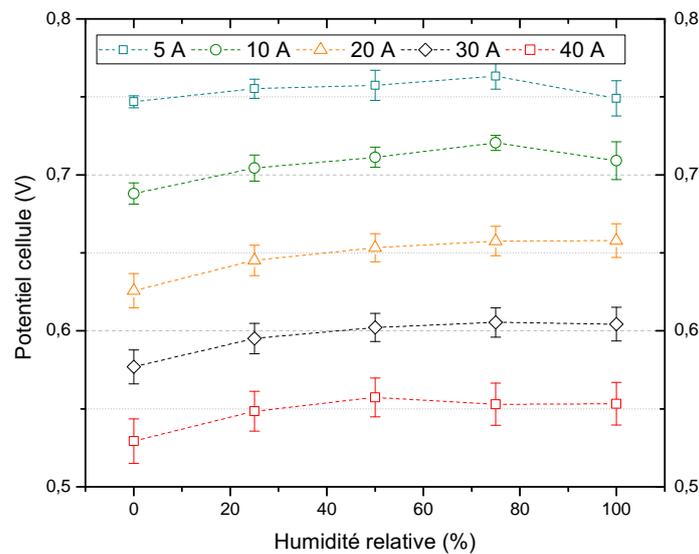


FIGURE 4.9: Évolution de la tension moyenne des cellules en fonction du degré d'humidité relative de l'air. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type calculé sur ces dix cellules.

2.2.2 Analyses des performances par le modèle pseudo 2D

Comme au chapitre précédent, section 3, un jeu de paramètres par cellule est identifié. A partir de celui-ci, les performances phénomène par phénomène sont calculées puis moyennées pour plusieurs cellules. Ces résultats ne sont pas présentés sous forme d'histogramme, ceci afin d'obtenir une meilleure visibilité de l'évolution des performances en fonction de l'humidité relative de l'air, et de permettre l'ajout de barres d'erreur. La Figure 4.10 synthétise les résultats pour les cinq courants différents. Les barres d'erreurs présentées sur cette figure sont reliées à l'écart-type sur la série de dix cellules prises au sein du stack. Elles apparaissent relativement faibles (moins de 5% de la valeur moyenne) pour les courants jusqu'à 30 A. Ce résultat montre que la plupart des cellules ont un comportement similaire ce qui était déjà visible sur les résultats expérimentaux (courbes de polarisation et impédances) de la Figure 4.8, cellule 2 et 8. Les écart-types importants à 40 A s'expliquent par l'apparition d'hétérogénéités lors de conditions plus "difficiles", comme de plus fortes densités de courant par exemple.

L'évolution des pertes de potentiel en fonction du courant, présentée sur la Figure 4.10, est similaire

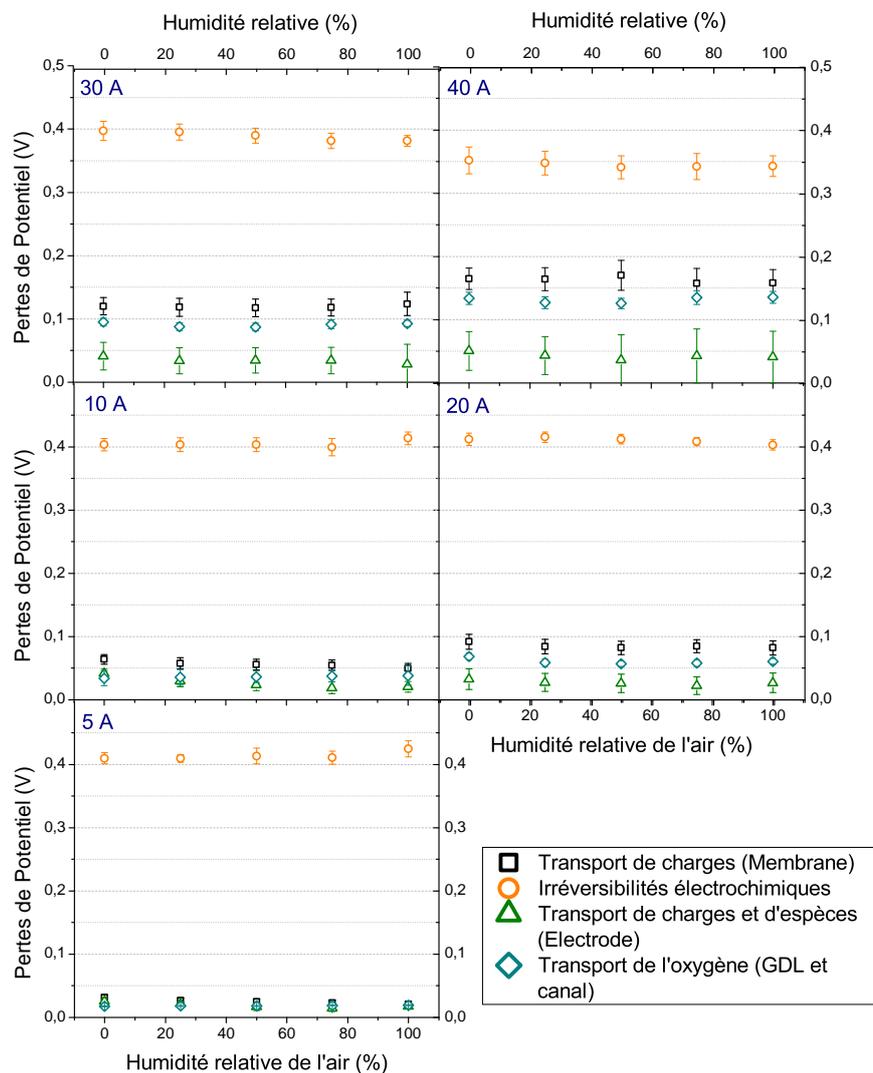


FIGURE 4.10: Impact de l'humidité relative de l'air sur les performances pour plusieurs points de fonctionnement

à ce qui avait déjà été conclu pour le cas de référence, section 1.3 du présent chapitre. A savoir une prédominance des irréversibilités électrochimiques notamment aux petits courants (5 - 20 A), puis une augmentation progressive des pertes ohmiques et de transport des gaz avec le courant. Concernant maintenant leurs évolutions en fonction de l'humidité relative de l'air, il apparaît clairement que celles-ci n'ont pas ou peu d'influence sur les performances. Ces résultats sont en accord avec les évolutions de tension analysées au paragraphe précédent. Malgré tout, une légère diminution des irréversibilités électrochimiques avec l'augmentation de l'humidité de l'air est visible pour les courants 20 - 40 A. Mais, ce n'est pas le cas pour les courants à 5 et 10 A qui voient leur pertes électrochimiques être stables sur toute la gamme d'humidité relative, voir légèrement augmenter à 100% d'hygrométrie. Résultats en corrélation avec la chute de tension visible sur la Figure 4.9.

Ces observations sont en contradictions avec celles de nombreuses autres études. Les équipes de Yuan et al. [27] et de Yan et al. [28], qui ont testé des stacks de plusieurs cellules par E.I.S. montrent une sensibilité importante de l'impédance vis à vis du taux d'humidité de la cathode. De même, les tests conduits en mono-cellule par Ciureanu et al. [68] ou Abe et al. [127] par exemple, présentent des conclusions identiques. Cette divergence entre nos mesures et ce qui généralement admis par la littérature peut trouver son explication grâce aux résultats obtenus par l'équipe brésilienne de Freire et al. [128]. Ils montrent que la sensibilité de certaines conditions opératoires, telle que l'humidité relative de l'air, sur l'impédance de cellule dépend entre autre de l'épaisseur de la membrane. Plus celle-ci est fine moins l'humidité relative n'a d'effet sur les performances. Or dans les quatre études précédemment citées, toutes les cellules présentent des membranes d'épaisseurs comprises entre 100 et 200 μm et une humidification des gaz entre 70 et 90°C. La technologie MES-SA diffère sur ces deux points :

1. l'épaisseur de la membrane est équivalente à celle de l'électrode, soit bien inférieure à 100 μm , épaisseur moyenne des membranes utilisées dans la littérature.
2. la plage de température de fonctionnement de nos cellules est comprise entre 40 et 50°C, au-delà de 60°C il y a un risque de dégradation de la membrane (recommandation de la société MES-SA elle-même).

Ainsi, comme l'indique les résultats de Freire et al. [128], la faible épaisseur de la membrane des PàC MES-SA explique que leurs cellules soient peu sensibles à l'humidité relative de l'air. Les pertes liées au transport des charges (pilotées par l'épaisseur de la membrane entre autre) sont déjà réduites à leur minimum, même si un ajout d'eau dans l'assemblage peut dans l'absolu avoir une influence, ce ne sera que très peu visible sur les performances. Ce choix technologique est légitime, leurs cellules étant conçues pour fonctionner dans des conditions ambiantes : faible pression et faible hygrométrie donc dans des conditions où très peu d'eau est amenée par les réactifs.

2.3 Effet d'hystérésis montée/descente de la courbe de polarisation

Les résultats expérimentaux du chapitre précédent ont montré un effet d'hystérésis sur les mesures de la courbe de polarisation. En effet, les mesures faites en montée (courant croissant) présentent une tension plus faible par rapport à celles faites en descente (courant décroissant), d'où un gain de performances.

Une analyse des pertes de potentiel est effectuée sur ces mêmes dix cellules du stack. Les mesures sont celles du cas de référence présentées Figure 3.11. Les résultats sont synthétisés sur la Figure 4.11 pour les quatre types de pertes en fonction du courant lors des mesures en montée et descente. Nous nous intéressons qu'aux courants 5, 10, 30 et 45 A, où l'effet est le plus prononcé. Encore une fois, les résultats obtenus présentent une faible dispersion puisque les écart-types sont globalement inférieurs à 10% de la valeur moyenne.

L'effet d'hystérésis n'affecte pas les pertes de manière identique :

1. les pertes liées au transport de l'oxygène dans la GDL et le canal restent inchangées quel que soit le sens de la mesure. Le même constat peut être fait concernant le transport des charges dans l'électrode.

2. les pertes ohmiques dans la membrane sont mesurées légèrement plus faibles lors de la descente, particulièrement à 45 A.
3. les pertes dues aux irréversibilités électrochimiques sont les plus sensibles au sens de la mesure de la courbe de polarisation. Une diminution de 10% est obtenue lors de la descente à 10 A.

Basé sur ces constatations, il semble donc que l'effet d'hystérésis mesuré sur la courbe de polarisation soit en majorité dû à une meilleure efficacité de la réaction électrochimique. La diminution des pertes dans la membrane est trop faible pour expliquer les écarts de tensions entre la mesure en montée et celle en descente (jusqu'à 100 mV/cellule).

Plusieurs études recensées dans la littérature [67, 129, 130] attribuent cet effet à l'hydratation de la membrane aux fortes densités de courant. Leurs hypothèses sont attestées par la mesure de la résistance de membrane qui présente elle aussi un effet d'hystérésis en fonction du sens de la mesure. Nos résultats ne sont pas en accord avec ces résultats, mais peuvent néanmoins s'expliquer. Springer et al. [86] et Ciureanu et al. [68] ont montré que l'effet de l'hydratation de l'eau du cœur de pile peut également jouer un rôle sur la cinétique électrochimique en diminuant les irréversibilités. Ils ont mesuré cet effet au travers de la diminution de la résistance de transfert de charge d'une part et l'augmentation des courants d'échange d'autre part.

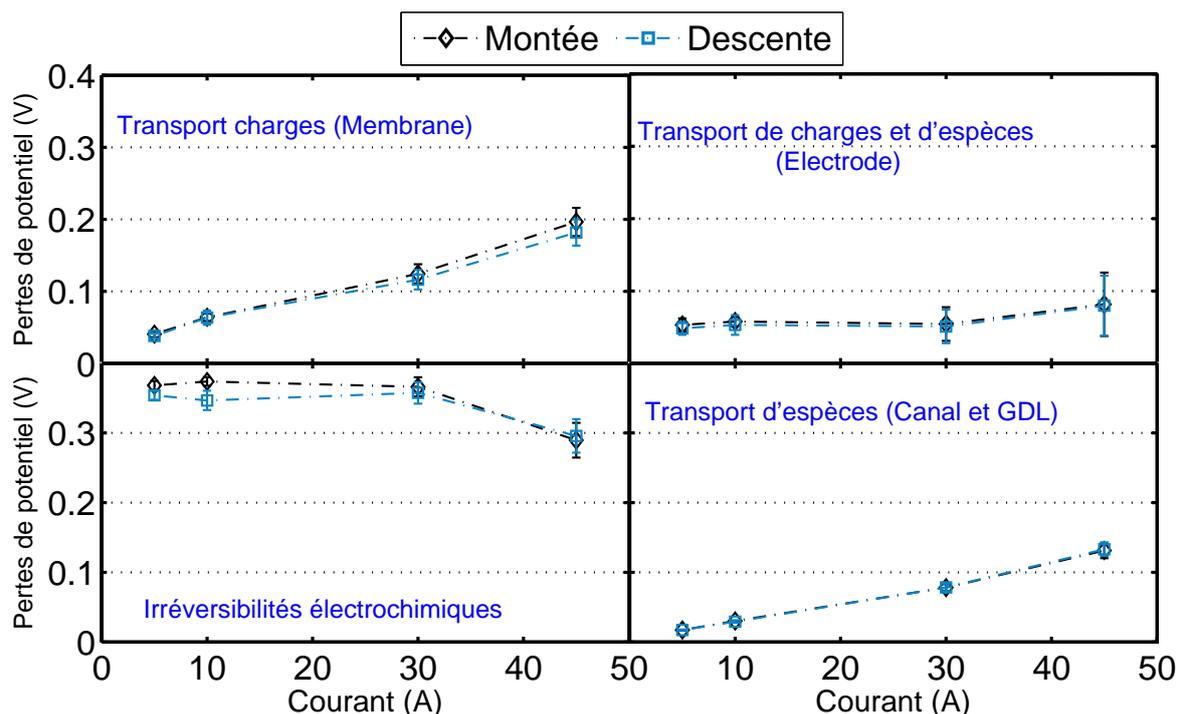


FIGURE 4.11: Comparaisons des pertes de potentiel en montée et en descente. Chaque valeur correspond à la moyenne et les barres d'erreur à l'écart-type sur dix cellules.

Ainsi, les résultats présentés sur la Figure 4.11, associés à ceux de la littérature, permettent d'établir le scénario suivant. Lors de la montée en courant, l'assemblage membrane électrode voit sa teneur en eau augmenter. Les temps d'évacuation de celle-ci vers la GDL puis vers les canaux sont supérieurs à

ceux de la mesure de la courbe de polarisation, cette eau produite reste dans l'AME de la cellule. En effet, le transport des gaz dans la GDL n'est pas affecté lors de la descente, indiquant une absence d'eau dans celle-ci. L'eau produite reste donc dans le cœur de pile le temps de la mesure puisqu'elle ne semble pas être évacuée vers la GDL. Elle permet alors de favoriser le transport des charges dans la membrane ainsi que la cinétique électrochimique.

2.4 Conclusions

Cette première section a présenté l'étude de l'impact de l'eau sur les performances du stack MES-SA sur deux niveaux :

1. l'humidification de l'air entrant dans le stack entre 0 et 100% d'humidité relative de l'air à 40°C.
2. l'effet d'hystérésis lors de la mesure de la courbe de polarisation qui est attribué à une accumulation d'eau dans l'AME lors de la production de forts courants (40 - 50 A).

Premièrement, il apparaît que la seconde méthode est plus efficace pour l'humidification de l'AME de la cellule, et donc l'amélioration des performances. Ceci s'explique bien sûr par le design spécifique des cellules MES-SA, mais aussi par le ratio débit d'eau produite (eq. 2.6c) sur débit d'eau convectée par l'air d'alimentation du stack (eq. 3.4) qui s'écrit, pour 100% d'humidité relative :

$$\frac{\dot{m}_{prod}}{\dot{m}_{conv}} = \frac{2 \cdot (P_{air} - P_{sat})}{\lambda_{air} \cdot P_{sat}} \quad (4.7)$$

Dans les conditions de fonctionnement de la station MEDISIS (qui sont aussi celles préconisées par MES-SA pour ses cellules), l'air est à 40°C et avec une stœchiométrie de 6. Ainsi, quel que soit le courant, pratiquement quatre fois plus d'eau est produite en cœur de pile que ce qui est amené par l'air extérieur, chargé à 100% d'humidité. De plus, alors que l'eau issue de la réaction est directement présente dans l'assemblage, celle provenant de l'air doit traverser les canaux et la GDL qui est généralement hydrophobe [41]. Ainsi, le besoin en eau des cellules MES-SA trouvera plus facilement sa réponse via une hydratation issue de la réaction électrochimique. Ce qui, d'un point de vue énergétique, est bien plus économe et efficace qu'une hydratation via l'humidification de l'air d'alimentation. Il faudra néanmoins veiller à ce que l'application visée soit compatible avec des pics de courant plus ou moins longs nécessaires à une forte production d'eau. Par exemple, il peut être envisagé d'effectuer des créneaux ou de hacher le courant tout en garantissant une valeur moyenne de courant sur une durée d'utilisation. Cette spécificité peut être prise en compte dès le dimensionnement de l'application.

Deuxièmement, nous avons vu que l'eau (quelle que soit son origine) n'agit que faiblement sur le transport des charges que ce soit dans la membrane ou dans l'électrode. En effet, même dans la zone de fonctionnement dite ohmique (20 - 50 A), ce n'est pas le transport des charges mais bien les irréversibilités électrochimiques qui sont les phénomènes limitant. L'eau a donc un impact plus significatif sur les performances de la pile lorsqu'elle agit sur les phénomènes électrochimiques plutôt que sur la résistance de membrane par exemple. A partir de ce constat, il apparaît donc que la valeur de la résistance de membrane ne soit pas un bon indicateur de la teneur en eau des cellules MES-SA bien que ce soit l'un des plus couramment utilisés dans la littérature [117, 45, 21]. Ainsi, le diagnostic de l'état d'hydratation de ce type de cellule devra se faire préférentiellement via la mesure des irréversibilités électrochimiques.

Troisièmement, ces résultats sont à mettre en perspectives les mesures réalisées. Bien que basée sur des standards européens, la mesure de la courbe de polarisation reste une "photo" des performances sur un temps limité. En effet, les temps caractéristiques de certains phénomènes, comme la diffusion de l'eau, peuvent être supérieurs aux temps de mesures. Ainsi, aucun critère (si ce n'est la stabilité de la tension) ne garantit que le régime permanent est atteint par la pile. C'est pourtant l'hypothèse fondamentale de cette mesure.

Enfin, aucune étude n'a été faite concernant la stabilité des performances sur des temps plus longs, plusieurs heures par exemple. Bien que l'effet de l'humidité relative de l'air ne semble pas avoir eu d'effet notable sur les performances à court terme, rien n'indique que des conclusions similaires peuvent être admises sur le long terme, il en va de même concernant le vieillissement des cellules. L'influence des conditions opératoires, notamment l'hygrométrie de l'air, a été montrée sur la cinétique de dégradation des PàC [14]. Ces interrogations sont développées plus longuement en fin de manuscrit.

3 Mise en place d'une procédure de détection d'un engorgement en eau des canaux

La dégradation des performances dans des conditions de faibles stœchiométries en air est maintenant étudiée. Récemment, une fine étude expérimentale, menée par Schneider et al. [72, 73] en 2007 sur une mono-cellule a pu montrer l'apparition d'oscillations de la concentration en air dans le canal cathodique directement induite par les mesures de spectroscopie d'impédance. Le phénomène identifié est schématisé sur la Figure 4.12. La variation sinusoïdale du courant, et par voie de conséquence de la concentration en air dans l'électrode se propage à travers la GDL jusque dans le canal, point n°1 sur le schéma. Cette onde de concentration vient "exciter" le flux d'air entrant dans le canal qui se met lui-même à osciller. Ces oscillations de concentration s'amplifient à mesure que l'air avance dans le canal. Ce phénomène vient ensuite interférer avec les oscillations de la concentration de l'air dans l'électrode, mais avec un certain déphasage. Ce dernier est dû à un effet de filtrage inhérent à tout système capacitif, tel que celui décrit par l'équation du transport de l'air dans le canal (eq. 2.50e).

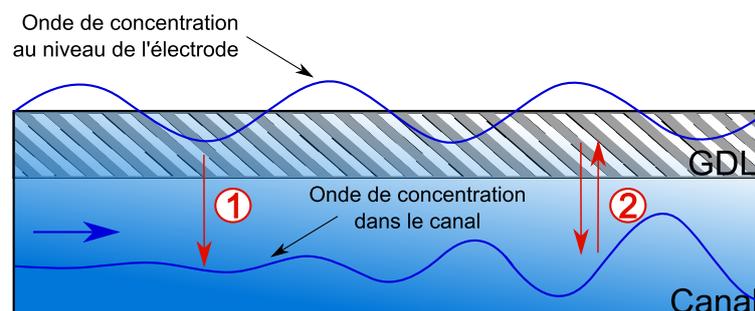


FIGURE 4.12: Schéma du phénomène d'oscillation de la concentration en air dans le long d'un canal d'une cellule.

Finalement, cette "onde de canal" vient alors impacter la production de courant, point n°2. Cette perturbation se traduit par la mesure d'un biais sur la mesure du courant et par voie de conséquence sur

l'impédance. C'est ce phénomène qui a pu être mis en évidence par Schneider et son équipe au Paul Sherrer Institute.

Ce phénomène commence maintenant à être bien cerné, plusieurs études sont recensées dans la littérature. Du point de théorique, plusieurs travaux ont permis sa modélisation : principalement ceux de Kulikovsky [91] et de J. Mainka durant sa thèse [90]. Ils ont pu mettre en avant la déviation entre la pente de la courbe de polarisation et l'impédance basse fréquence, provoquée par ce phénomène dans le canal. Afin de pouvoir qualifier l'impact de ces oscillations d'air dans le canal sur l'impédance de la pile, Maranzana et al. [92] proposent également un nombre adimensionnel basé sur la géométrie des canaux et des conditions opératoires. Tous ces travaux ont été réalisés avec des géométries de canaux en parallèle, mais Zamel et al. [74] viennent très récemment d'identifier l'apparition de ce phénomène sur des géométries de canaux en serpentins.

Bien que les études théoriques reproduisent qualitativement les observations de Schneider et al., jusqu'à présent il n'y a pas eu de comparaison modèle/mesures rigoureuse. Son impact sur le diagnostic n'a pas non plus été quantifié. Les résultats présentés dans la suite de cette section amènent de premiers éléments de réponse sur ces deux aspects.

3.1 Réponse du stack à un changement de stœchiométrie

Le stack est soumis à un échelon de stœchiométrie de l'air (de 7 à 3,5) au cours duquel plusieurs mesures d'impédance sont réalisées. L'objectif est de vérifier que toutes les variations du spectre causées par une diminution de la stœchiométrie mesurées expérimentalement, sont bien reproduites par notre modélisation.

3.1.1 Description du protocole de mesure

Le mesure est effectuée à 30 A, zone de fonctionnement dans laquelle l'ensemble des phénomènes est sensible, d'où une identification de l'ensemble des paramètres a priori plus aisé. Les autres conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau 4.2. La stœchiométrie de départ est choisie à 7 avant d'être diminuée à 3,5 où le stack se trouve dans des conditions de noyage, puisque le "*Flooding Number*" [131] associé à ces conditions opératoires est inférieur à 1. Enfin, un manomètre différentiel est ajouté aux bornes du stack afin de mesurer l'évolution de la perte de charge, c.f. Figure 3.2. Comme il a été démontré expérimentalement (voir la section 1.3.4 du Chapitre 3), toute augmentation de la pression est reliée à un engorgement en eau des canaux d'alimentation des cellules.

Nous effectuons tout d'abord deux mesures d'impédance successives avec entre temps, une diminution de moitié de la stœchiométrie. Ainsi, nous faisons l'hypothèse qu'entre ces deux instants, l'état de santé du stack ne varie pas. Les résultats de mesures sont présentés sur la Figure 4.13.

Nom	λ_{air}	λ_{H_2}	HR _{air}	HR _{H₂}	T_{stack}	P_{air}	P_{H_2}
Valeur	7 - 3,5	2,5	0	0,5	40	1	1,5
Unité	-	%	%	%	°C	bar	bar

TABLE 4.2: Conditions opératoires.

Trois variables sont représentées sur ce graphique. Tout d'abord concernant le courant, qui reste

constant à 30 A, il est possible de distinguer les six mesures d'impédance effectuées. Les deux premières (m_0) correspondent aux mesures à $\lambda_{air} = 7$ puis 3,5 respectivement. La diminution de la stœchiométrie est visible sur la courbe de pression, puisqu'elle chute de 16 hPa à environ 6 hPa. Les deux mesures d'impédance sont séparées d'une minute environ. A partir de cet instant là (1500 secondes environ), le stack est en condition de noyage, les pertes de charge augmentent de manière significative après les mesures m_0 . L'accumulation d'eau entraîne une baisse des performances, la tension chute peu à peu. Jusqu'à 3200 secondes environ, où une purge à la cathode est effectuée (par augmentation brève du débit d'air). La tension du stack retrouve ensuite son niveau de performances initial, puis une dernière mesure d'impédance est effectuée, m_4 .

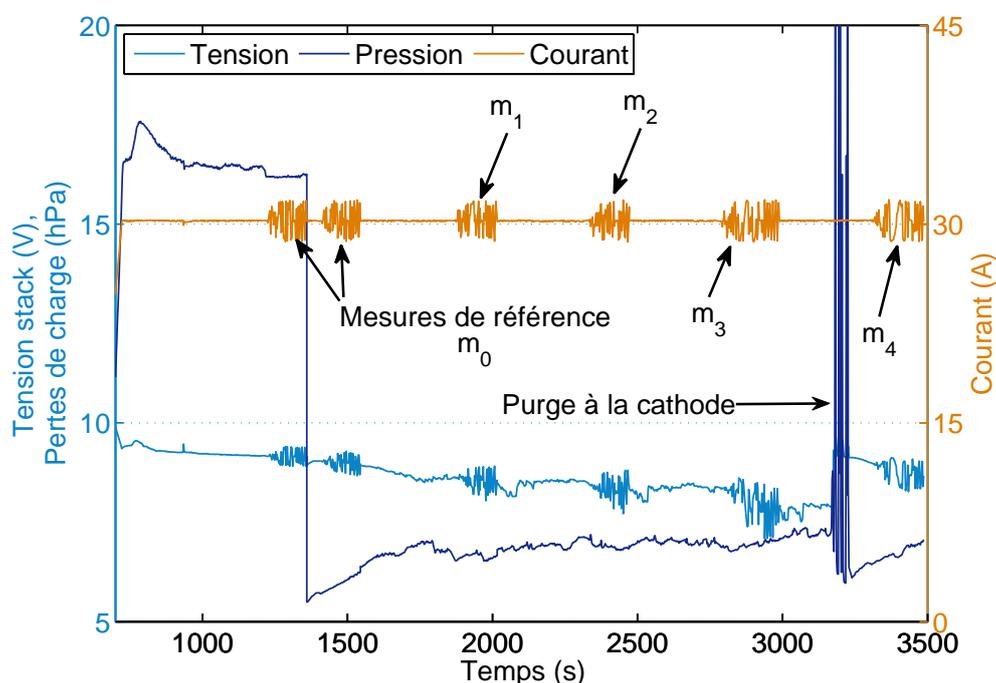


FIGURE 4.13: Résultats de mesures du courant, de la pression et de la tension stack au cours du temps. L'échelon de stœchiométrie se situe entre les deux mesures m_0 .

3.1.2 Résultats expérimentaux

Sur les mesures présentées Figure 4.13, trois étapes sont visibles :

1. la mesure de référence m_0 qui va permettre d'étudier l'influence du changement de stœchiométrie par le modèle. Tout au long de cette section, nous faisons l'hypothèse que seul le changement de la stœchiométrie explique la différences entre les spectres à $\lambda_{air} = 7$ et $\lambda_{air} = 3,5$.
2. l'évolution de l'état de santé en conditions dégradantes, mesures m_1 à m_3 .
3. le retour aux performances initiales après une purge à la cathode, mesure m_4 .

Les premiers résultats d'impédance de la mesure de référence m_0 sont tracés sur la Figure 4.14. Les impédances des seize cellules sont représentées pour les deux stœchiométries. C'est sur ces don-

nées que les paramètres du modèle sont identifiés. D'une manière générale, l'effet de la stœchiométrie n'est visible qu'aux basses fréquences, résultats déjà maintes fois observés [28]. Les impédances aux hautes fréquences ne varient pas d'une stœchiométrie à l'autre, ainsi nous pouvons supposer que le changement de la stœchiométrie n'a pas eu le temps d'impacter les phénomènes électrochimiques et de transport des charges. C'est le but recherché par les deux mesures E.I.S. successives.

Par ailleurs, des hétérogénéités de réponses entre les différentes cellules sont visibles au sein du stack. Le changement de stœchiométrie semble affecter certaines cellules plus que d'autres : celles de 1 à 7, puis la 15 et la 16. Ces deux dernières possèdent une nouvelle fois des impédances plus importantes que la moyenne. Globalement il est possible de conclure que les cellules à l'entrée du stack sont les plus affectées par la diminution du débit d'air. Ce constat est analysé plus en détail section 3.3 via les résultats d'impédance concernant les mesures m_1 à m_4 . Un scénario quant aux origines de leur dégradation est proposé.

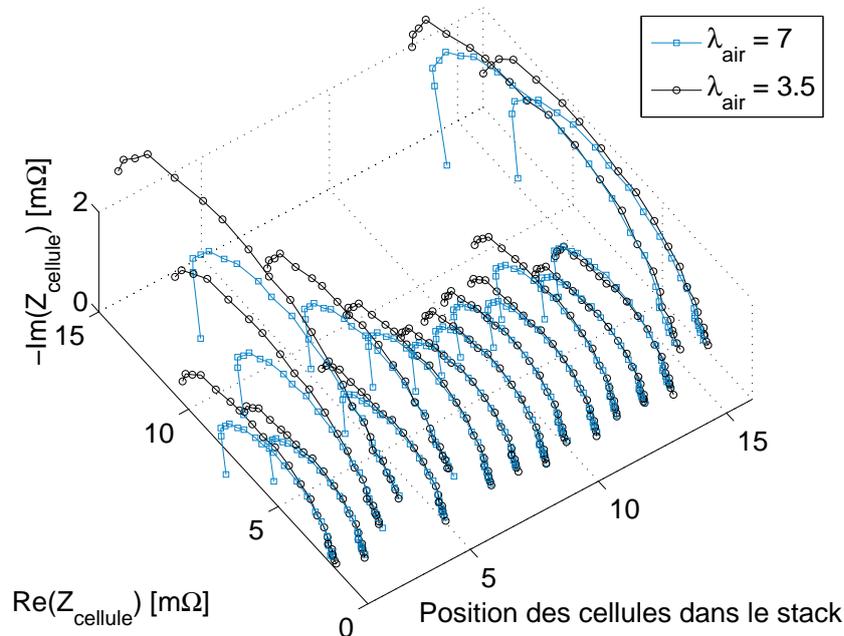


FIGURE 4.14: Spectres d'impédance des seize cellules du stack. Résultats présentés pour la mesure m_0 à deux stœchiométries différentes.

3.2 Caractérisation des performances du stack lors de la mesure m_0

3.2.1 Résultats d'optimisation

L'identification des paramètres du modèle pour chacune des cellules est effectuée à partir des deux mesures m_0 . La méthode d'optimisation multispectre est utilisée ici, avec un seul jeu de paramètres recherché pour satisfaire les mesures d'impédance à $\lambda_{air} = 7$ et $3,5$. Le courant d'échange i_c est fixé à 3000 A/m^2 pour toutes les cellules. Cette valeur est dans la gamme identifiée précédemment pour 30 A ,

voir Figure 4.2. Ce choix a été fait afin d'éviter les corrélations entre ce paramètre et la pente de Tafel b . Les valeurs moyennes des cinq paramètres sont présentées dans le Tableau 4.3, ainsi que les valeurs minimales et maximales et le numéro de la cellule associée. Nous les retrouvons dans le même ordre de grandeur que pour les identifications précédentes bien que la contrainte d'optimisation soit plus forte (le modèle doit satisfaire deux impédances au lieu d'une seule comme au Chapitre 3, section 4, toujours avec un seul jeu de paramètres). Les maxima de résistance de membrane sont une nouvelle fois obtenus pour la cellule 15, qui est toujours dans un état de vieillissement prématuré. De même, la cellule 4 présente toujours la plus forte résistance d'électrode. Ces résultats sont en cohérence avec ceux précédemment obtenus lors de l'étude de caractérisation du stack.

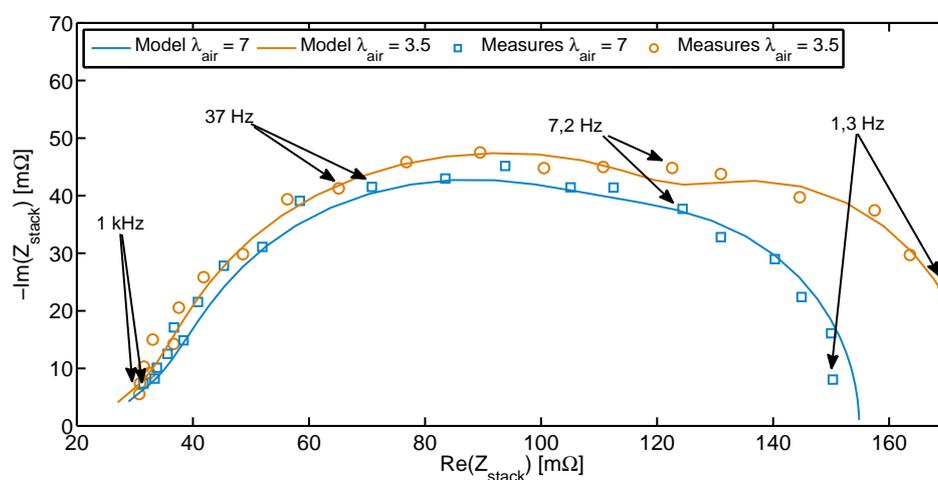


FIGURE 4.15: Comparaison entre le modèle et les mesures pour deux stœchiométries. Les spectres d'impédance sont ceux du stack obtenus pour un seul jeu de paramètres par cellule.

A partir de ces paramètres calculés, les seize spectres de cellule sont calculés par le modèle, puis sommés pour obtenir celui du stack complet. Ces résultats numériques sont comparés aux mesures de l'impédance du stack, Figure 4.15. Il apparaît alors que le modèle est capable de reproduire fidèlement le comportement du stack lors d'un échelon de stœchiométrie avec un seul jeu de paramètres par cellule. La diminution du débit d'air dans les canaux est visible grâce à l'augmentation du lobe basses fréquences, effet qui est pris en compte par notre modélisation. Ceci valide la bonne prédiction de notre modèle pour le calcul de la stœchiométrie à partir de l'impédance de cellule. A notre connaissance, la littérature n'a pas recensé de modèles physiques ou électriques permettant une prise en compte de la stœchiométrie suivie d'une validation sur l'ensemble des cellules d'un stack.

3.2.2 Effet de la stœchiométrie sur la répartition des densités de courant

Les résultats du calcul des distributions de densités de courant le long du canal sont présentés Figure 4.16 pour la cellule 8 uniquement. Ils sont effectués à partir des valeurs des paramètres identifiés précédemment. La valeur moyenne des densités de courant, imposée lors du calcul d'optimisation, est de $0,48 \text{ A/cm}^2$, correspondant à 30 A . La distribution à $\lambda_{air} = 7$ est obtenue relativement bien centrée autour de cette moyenne. Ce n'est pas le cas de la distribution $\lambda_{air} = 3,5$ qui apparaît avec des écarts plus

Paramètres	R_{dg} (s/m)	b (V)	C_{DL} (F/m ²)	R_e (Ω .m ²)	R_{m_7} (Ω .m ²)	$R_{m_{3,5}}$ (Ω .m ²)
Valeur Moyenne	71	0,17	164	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$8,66 \cdot 10^{-6}$	$6,84 \cdot 10^{-6}$
Minimum	56 (14)	0,11 (4)	114 (15)	$5,05 \cdot 10^{-6}$ (5)	$7,95 \cdot 10^{-6}$ (9)	$7,35 \cdot 10^{-6}$ (5)
Maximum	112 (16)	0,21 (14)	228 (3)	$9,97 \cdot 10^{-5}$ (4)	$1,29 \cdot 10^{-5}$ (15)	$1,15 \cdot 10^{-5}$ (15)

TABLE 4.3: Paramètres identifiés sur les mesures m_0 . Les chiffres entre parenthèse indiquent le numéro de cellules. Les résistances R_{m_7} et $R_{m_{3,5}}$ sont les résistances de membrane pour les stœchiométries respectives.

marqués, de 0,55 à 0,43 A/cm². La diminution de la stœchiométrie implique une plus faible concentration en air proche de la sortie ($\xi_c = 1$), et donc une plus faible production de courant. Afin de garantir les 0,48 A/cm² en moyenne sur la longueur de la cellule, les segments à l'entrée du canal se doivent de produire plus pour compenser les mauvais rendements de ceux placés à la sortie. D'où des hétérogénéités de densités de courant en condition de faible stœchiométrie. A l'inverse, en cas de forte stœchiométrie, la distribution des densités de courant a tendance à s'homogénéiser, comme pour $\lambda_{air} = 7$. Les mêmes conclusions ont été obtenues expérimentalement par Yoon et al. [132] lors de la mesure des densités de courant avec différentes stœchiométries ou réactifs (air ou oxygène pur).

Remarque

Le fonctionnement sous faible stœchiométrie conduit à l'apparition d'hétérogénéités dans la distribution des densités de courant. Ceci se traduit par deux types de dégradations lors du calcul des performances :

1. augmentation des pertes de potentiel due à un transport des gaz limitant en fin de canal.
2. augmentation de la chute ohmique dans la membrane et l'électrode due aux plus fortes densités de courant à l'entrée du canal. Ces résultats sont visibles sur les histogrammes de pertes présentés section 3.2.4 suivante.

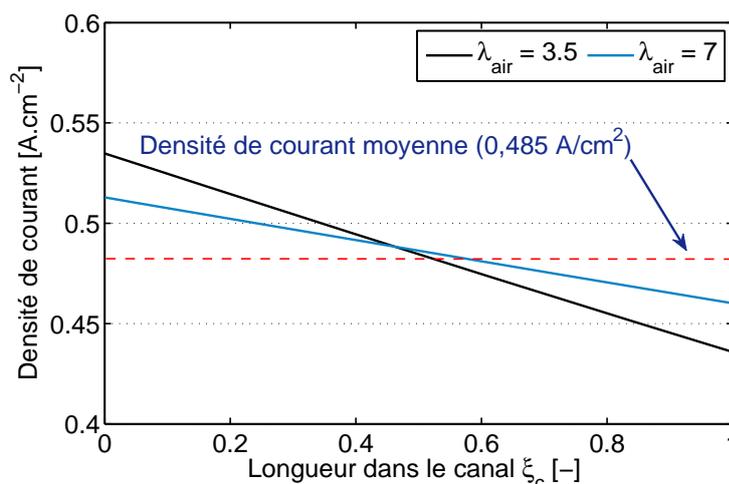


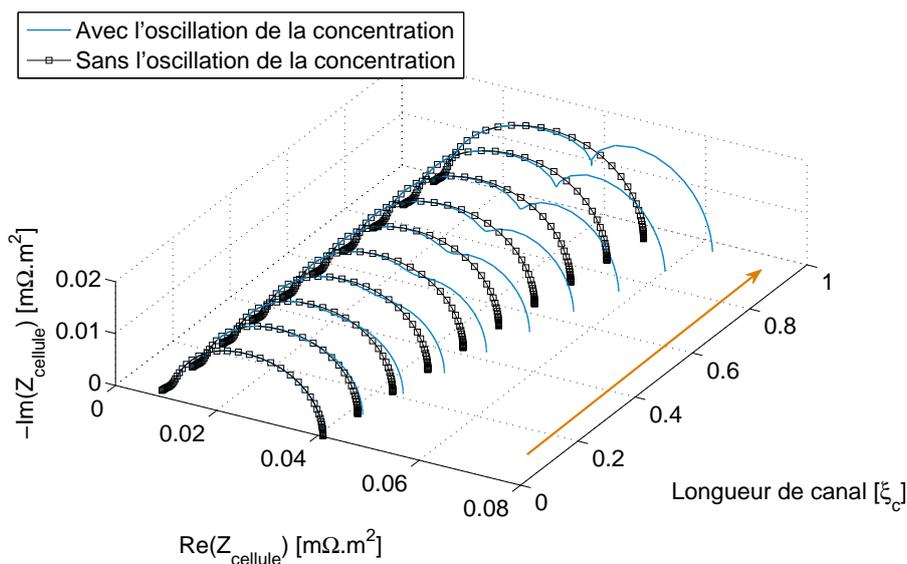
FIGURE 4.16: Distribution des densités de courant pour deux stœchiométries. Elles sont obtenues pour la cellule n°8, considérée comme représentative du comportement moyen.

3.2.3 Analyses des oscillations de concentrations dans le canal

Le calcul des champs locaux permet maintenant de mesurer l'impact des oscillations de la concentration en air dans le canal sur la forme du spectre. A titre d'exemple, les impédances locales de la cellule n°8 sont tracées le long du canal, pour la stœchiométrie la plus faible : 3,5. Les résultats entre un calcul avec oscillations de concentration et un autre sans, sont représentés sur la Figure 4.17(a). L'absence d'oscillations de concentration est générée numériquement en imposant $\delta c_c^* = 0$ sur toute la longueur du canal. Le reste du calcul et des paramètres sont identiques au cas avec oscillations. La différence entre les deux spectres permet de visualiser l'apparition de l'impédance de canal.

Elle impacte le spectre de façon non négligeable en sortie de canal, il y a un écart de 20% entre la partie réelle basses fréquences de l'impédance due à la diffusion seule et celle avec l'impédance de canal. Ainsi, les modèles classiques qui considèrent uniquement les phénomènes de diffusion de l'air dans la GDL sans prendre en compte l'impact de son oscillation dans le canal, risquent de surestimer les effets de diffusion. Ce qui, en terme de diagnostic, peut conduire à un état de santé biaisé.

Les distributions de concentration en air en fonction de la fréquence et de la position dans le canal sont également étudiées. Sur la Figure 4.17(b) est tracée l'amplitude des oscillations ($\|\delta c_c^*\|$), la valeur de 0,01 par exemple, correspond à une amplitude de 1% de la concentration de référence c^{ref} prise à l'entrée du canal. Comme précédemment, ces oscillations s'amplifient à mesure que l'air "progresses" dans le canal. Ainsi une variation de seulement 3% de la concentration (en sortie de canal) entraîne un biais de plus de 20% sur la partie réelle du spectre, Figure 4.17(a).



(a)

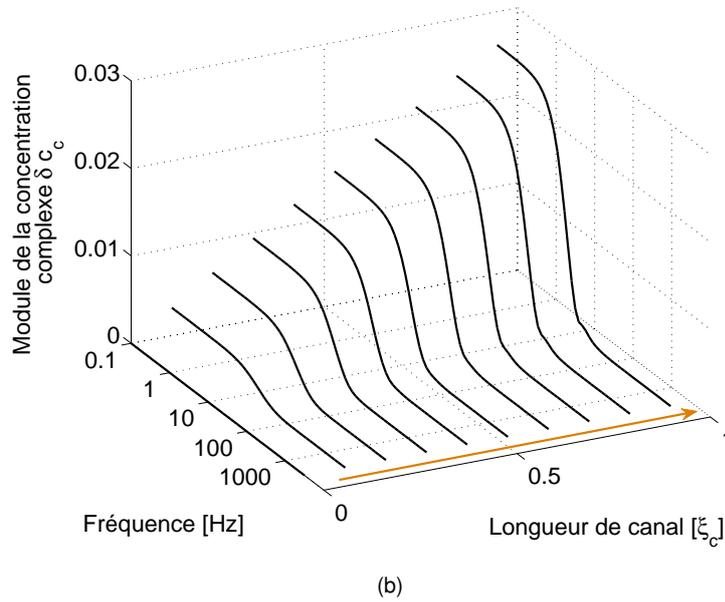


FIGURE 4.17: (a) Impédances segmentées le long du canal. (b) Distribution du module de concentration le long du canal en fonction de la fréquence. Résultats obtenus pour une $\lambda_{air} = 3,5$. La flèche orange indique le sens de l'écoulement.

Les non-linéarités de la physique des PàC contribuent largement à amplifier ce phénomène. Enfin, nous constatons une fois encore que ces oscillations sont maximales en-dessous d'un Hertz, ce qui est en accord avec le calcul de la fréquence caractéristique du canal, Figure 4.3. Néanmoins, les résultats montrent que les gaz se mettent à osciller dès lors que la fréquence de mesure est inférieure à 10 Hz, ce qui laisse déjà présager un impact non négligeable sur le spectre à ces fréquences.

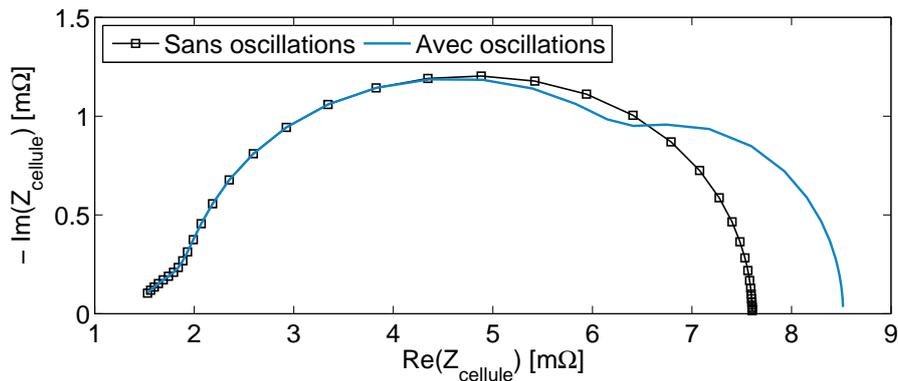


FIGURE 4.18: Comparaison des spectres d'impédance globaux de la cellule 8 entre deux calculs différents. Dans le premier, les oscillations dans le canal ont été prises en compte alors qu'elles ont été négligées dans le second.

Pour conclure, ce phénomène d'oscillation de l'air dans le canal apparaît moins marginal qu'attendu. En effet, notre modèle montre qu'il est non négligeable dans les gammes de stœchiométrie et de fréquences usuellement rencontrées dans la littérature. L'augmentation du nombre de publications récentes sur ce sujet montrent également l'intérêt croissant de la communauté concernant la caractérisation de son impact sur le diagnostic par E.I.S.. Enfin comme nous l'avons dit au début de ce paragraphe, la non prise en compte de ce phénomène peut conduire à une mauvaise identification des paramètres électrochimiques, notamment en ce qui concerne les phénomènes de diffusion. La Figure 4.18 montre l'écart qui existe (environ 10%) entre le spectre global d'une cellule avec et sans oscillation de l'air dans le canal.

3.2.4 Analyses des performances

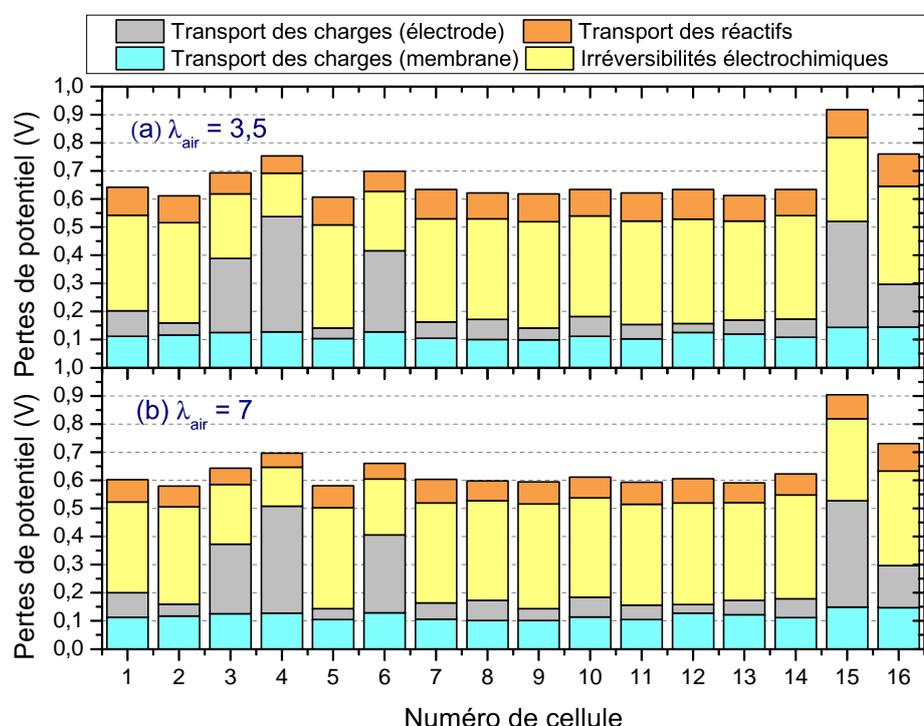


FIGURE 4.19: Histogrammes des pertes de potentiel cellule par cellule pour deux stœchiométries : (a) $\lambda_{air} = 3,5$ et (b) $\lambda_{air} = 7$.

Les histogrammes décrivant les pertes de potentiel cellule par cellule sont présentés ici pour les deux stœchiométries. Ils sont calculés à partir des paramètres identifiés précédemment. Globalement, il y a peu de différence entre les deux résultats (mesures m_0), ce qui s'explique par le fait que l'état de santé a peu varié entre les deux mesures. C'était l'un des objectifs de cette mesure de référence, les calculs montrent qu'il a été atteint. Néanmoins, il est possible de faire les commentaires suivants :

- les hétérogénéités de fonctionnement entre les cellules sont plus marquées à 3,5 qu'à 7. Elles sont visibles par la hauteur totale des barres de pertes de potentiel. Des conditions de fonctionnement plus défavorables exacerbent les différences entre les cellules.

- les pertes dues au transport des réactifs et des charges sont les plus affectées par la baisse de stœchiométrie. Ce phénomène est bien visible sur la cellule n°4. Cette constatation rejoint les conclusions faites précédemment avec les distributions de densités de courant.

A priori, la stœchiométrie de 3,5 ne dégrade pas significativement les performances du stack. Ce constat est lié au fait que les mesures ont été réalisées alors que le régime permanent à $\lambda_{air} = 3,5$ n'était pas établi. La suite des mesures (m_1 à m_3) montre maintenant que ces conditions opératoires ne garantissent pas la stabilité des performances dans le temps. La cinétique de dégradations et l'apparition des hétérogénéités de fonctionnement entre les cellules font l'objet du paragraphe suivant.

3.3 Estimation de la stœchiométrie en air cellule par cellule

3.3.1 Analyse des dégradations des performances

La stœchiométrie en air de 3,5 à 40°C et avec 50% d'humidité relative possède un *Flooding Number* inférieur à 1, c'est-à-dire que l'air circulant dans le stack ne peut évacuer toute l'eau produite par la réaction. Ainsi, l'eau va s'accumuler dans les cellules au point de venir modifier leur état de santé, ce qui est visible directement par la mesure de la tension en régime galvanostatique, c.f. Figure 4.20. Ces résultats correspondent à la même expérience présentée au début de cette section, ils sont simplement focalisés sur quatre cellules dans le stack. Celles-ci présentent trois comportements différents :

- la cellule 10 n'est pas affectée par le changement de la stœchiométrie. Sa tension est stable tout au long de l'expérience.
- la cellule 3 est très rapidement affectée par la diminution du débit d'air. Malgré tout sa tension se stabilise 100 mV en dessous de celle mesurée à $\lambda_{air} = 7$.
- les cellules 7 et 12 mettent une dizaine de minutes avant de voir leur tension s'effondrer de manière drastique. Elles ne retrouvent leurs performances initiales qu'après une purge à la cathode (avant la mesure m_4).

Dans le même temps, la mesure des pertes de charges sur la Figure 4.13 montre une augmentation de la pression aux bornes du stack de 300 hPa environ, après la baisse de la stœchiométrie à 3,5. Elles sont le signe que les canaux de certaines cellules se trouvent engorgés en eau, créant une résistance supplémentaire au passage de l'air. Lors d'une alimentation en parallèle des cellules, le stack peut être vu comme un réseau hydraulique où chaque cellule est une résistance en parallèle. Ainsi, si un dés-équilibre des résistances hydrauliques apparaît, le débit d'air diminue là où les résistances sont les plus grandes. Le schéma de la Figure 4.21 illustre ce phénomène. Ainsi, plus une cellule est engorgée en eau, plus elle voit sa stœchiométrie réelle diminuée. Mais, le débit global entrant dans le stack se conservant, d'autres cellules voient alors leur stœchiométrie augmentée. Ce qui est certainement le cas de la cellule 10 qui se retrouve avec une stœchiométrie suffisante pour garder des performances stables sur la durée de mesure. Ainsi, lors d'un fonctionnement en stack, nous pouvons conjecturer que lors d'un noyage de certaines cellules, d'autres dans le stack se retrouvent en conditions asséchantes.

Afin de valider cette hypothèse, nous allons utiliser la propriété étudiée précédemment : l'oscillation de l'air dans les canaux induite par la mesure par EIS sous de faible stœchiométrie, qui se traduit par l'apparition d'un troisième lobe sur le spectre d'impédance. Celui-ci est d'une certaine manière proportionnel à la stœchiométrie réelle traversant la cellule et peut donc devenir un indicateur pour la mesurer [73]. C'est l'objet du paragraphe suivant.

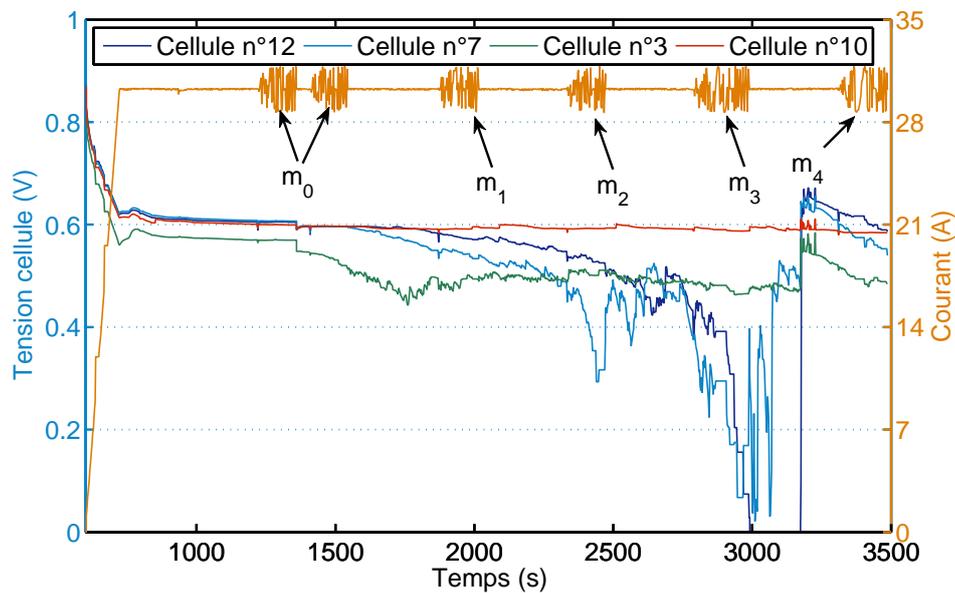


FIGURE 4.20: Évolution des tensions de quatre cellules du stack en fonction du temps.

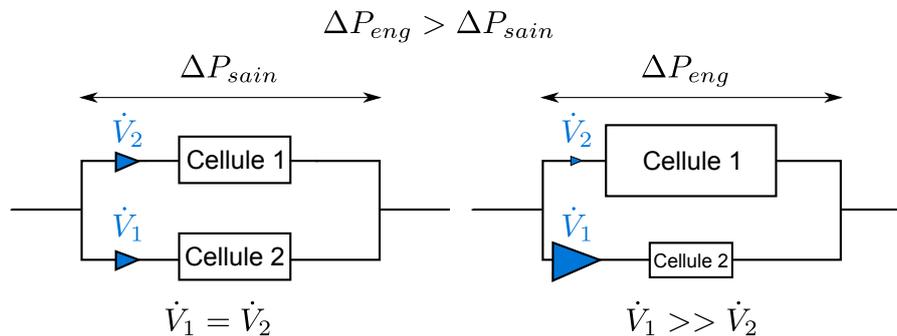


FIGURE 4.21: Effet de l'augmentation de la résistance hydraulique sur les débits d'un circuit d'alimentation en parallèle. La taille de la cellule est schématisée proportionnelle à sa résistance hydraulique.

3.3.2 Caractérisation des hétérogénéités de performances des cellules au sein du stack

Les mesures m_1 à m_4 sont maintenant étudiées via notre outil de diagnostic. Plus précisément, la stœchiométrie en air (révélatrice d'un engorgement des canaux) est identifiée par le modèle, au même titre que les autres paramètres de fonctionnement. Un jeu de paramètres est obtenu pour chaque cellule et chaque mesure. L'état de santé variant d'une mesure à une autre, il n'est pas possible de rechercher un jeu de paramètres unique pour les quatre mesures.

Les calculs sont effectués sur les 16 cellules, les stœchiométries obtenues sont synthétisées dans le Tableau 4.4. Pour plus de détails concernant les autres paramètres obtenus, un tableau de leurs valeurs pour les trois mesures m_1 , m_2 et m_4 ainsi que leurs histogrammes de performances sont fournis en

Annexe E. Ils apparaissent tous dans les gammes de la littérature, aucune divergence du modèle n'est visible du point de vue de la valeur des paramètres.

Dans le Tableau 4.4, seules trois mesures sont présentées bien que les calculs aient été faits sur les quatre. En effet, la mesure m_3 a été réalisée à un moment où les performances du stack étaient trop dégradées et ne remplissaient pas les conditions de stabilité nécessaires à la mesure E.I.S.. Il a été jugé plus prudent de ne pas exploiter ces résultats. Concernant les autres mesures m_1 , m_2 et m_4 du Tableau 4.4, les observations suivantes sont faites :

- les cellules 3, 7 et 12 qui présentent des performances dégradées sur la Figure 4.20, possèdent des stœchiométries calculées inférieures à 3,5 par le modèle. Ce constat est visible dès la mesure m_1 , soit 25 minutes avant la chute de tension observée à m_3 pour la cellule 7 par exemple.
- pour la cellule 10 qui a des performances stables, les stœchiométries calculées sont toutes supérieures à 3,5. Le maximum est atteint à l'instant m_2 , avant de diminuer à l'instant m_4 .
- deux groupes de cellule semblent se dessiner au sein du stack, les premières à l'entrée (1 à 7) subissent des stœchiométries faibles, c'est-à-dire en dessous de 3,5. Alors que celles situées plutôt à la sortie (8 à 14) ont des stœchiométries supérieures à 3,5.
- la valeur moyenne (sur les 14 cellules) des stœchiométries est proche de 3,5. Bien que l'analyse sur une cellule soit faite indépendamment des autres, le bilan de masse global est respecté à moins de 10% près. Ceci est un argument en faveur de la bonne estimation des stœchiométries de l'air grâce à notre méthodologie.
- la purge à la cathode entre les mesures m_3 et m_4 a globalement tendance à rééquilibrer les stœchiométries. Les cellules 1, 5, 7 et 12 voient leur stœchiométrie augmenter alors qu'elle était inférieure à 3,5 au temps m_2 . A contrario, les cellules 8, 9, 10, 13 et 14 qui avait une stœchiométrie supérieure à 3,5 subissent une baisse. En évacuant l'eau accumulée dans les canaux, la purge cathodique rééquilibre le circuit hydraulique du stack.

Cell.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Moy.
m_1	2,06	2,60	2,60	2,61	2,52	2,98	2,74	3,96	4,25	5,84	3,32	2,84	3,50	3,97	3,27
m_2	1,86	2,20	2,66	3,26	2,77	3,52	1,55	4,47	4,52	7,01	4,44	2,60	3,69	4,98	3,54
m_4	2,00	2,23	2,17	3,22	2,92	3,91	1,92	4,15	4,00	6,27	3,64	2,27	3,00	4,65	3,31

TABLE 4.4: Valeurs des stœchiométries en air calculées par l'outil de diagnostic pour les cellules 1 à 14. Voir l'encadré Remarque pour l'explication concernant l'absence de résultats des cellules 15 et 16.

Ces observations viennent argumenter trois conclusions majeures à ces résultats.

- Premièrement, les dégradations observées par la mesure de la tension des cellules trouvent bien leur origine dans un déficit d'alimentation en air, lui même induit par un engorgement en eau des canaux, comme l'atteste la mesure de pression. Il semble qu'en dessous d'une stœchiométrie de 3, les cellules présentent des performances dégradées. Certaines retrouvent leur performance initiale après la purge cathodique, cet effet est visible avec une remontée de la valeur des stœchiométries à l'instant m_4 pour les cellules engorgées (1 à 7 principalement).
- Deuxièmement, le calcul des stœchiométries explique également la stabilité des performances de certaines cellules, comme pour la n°10 par exemple. En effet, la stœchiométrie est calculée supérieure à 3,5, il y a donc un débit suffisant d'air pour désengorger les canaux et ainsi garantir de

bonnes performances. Néanmoins à long terme, l'évacuation continue d'une grande quantité d'eau peut conduire à une déshydratation de la membrane, d'où une chute de sa conductivité entraînant localement des échauffements de l'AME et donc un vieillissement accéléré. Ainsi, comme nous l'avions supposé au paragraphe précédent, via le schéma 4.21, il y a bien concomitance des états de noyage et d'assèchement sur différentes cellules du stack. Les hétérogénéités ont tendance à s'atténuer après la purge. Cette dernière est un bon moyen d'action à court terme pour palier ce type de dégradations.

- Troisièmement si ce diagnostic avait été effectué en ligne, la baisse de la stœchiométrie de certaines cellules aurait pu être détectée avant la chute de la tension à 0 V à l'instant m_3 . Les dynamiques de dégradations observées sont de l'ordre de la demi-heure, soit suffisamment lentes pour effectuer une mesure d'impédance (environ cinq minutes) et le calcul de la stœchiométrie des 16 cellules (cinq minutes également). Un diagnostic aurait donc pu être effectué une vingtaine de minutes avant une dégradation critique des performances.

Ainsi, même s'il n'est pas possible de valider expérimentalement les résultats du Tableau 4.4 (cela nécessiterait la mesure du débit cellule par cellule), ils sont bien en adéquation avec les mesures de tensions et la mesure de pression. Ce sont de bons arguments en faveur de la validité de nos résultats.

Remarque

Les cellules 15 et 16 présentent des performances dégradées de manière irréversibles, c.f. Figure 4.19. Bien que les calculs de la stœchiométrie ont pu être effectués, la prépondérance d'autres facteurs limitant (notamment dans l'électrode) "masque" l'effet de la stœchiométrie sur la réponse fréquentielle. Leur impédance devient moins sensible aux oscillations de la concentration d'air, d'où un calcul des stœchiométries erronées, voir qui divergent vers des valeurs non physiques. C'est pourquoi le choix de ne pas les présenter a été fait. De plus les résultats obtenus sur des cellules déjà dégradées aurait rendu délicate toute interprétation.

3.4 Conclusions

Une utilisation originale de la modélisation multiphysique de l'impédance a permis le calcul, d'une part de l'impédance de canal aux basses fréquences, et d'autre part de la stœchiométrie réelle alimentant chacune des cellules du stack. L'oscillation de la concentration de l'air dans le canal est apparue comme étant un phénomène moins marginal qu'attendu, puisque qu'elle est mesurable avec des stœchiométries de l'ordre de 3 - 4 et sur des fréquences de l'ordre du Hertz. Néanmoins, alors qu'elle est parfois considérée comme un biais [111] sur la mesure d'impédance, ce phénomène rend possible la mesure de la stœchiométrie cellule par cellule. C'est ainsi qu'il a été possible de quantifier les hétérogénéités de fonctionnement qui apparaissent au sein d'un même stack. Ces phénomènes de noyage et d'assèchement des cellules au sein du stack ont longtemps été hypothéqués par plusieurs auteurs, nos résultats apportent ici une confirmation quantitative de ces dégradations.

Les futurs travaux vont maintenant s'articuler autour de fiabilité de cette méthode. En effet, toutes les affirmations précédentes reposent essentiellement sur le fait qu'une mesure de pression aux bornes du stack indique bien une augmentation des pertes de charges, et donc un engorgement des canaux. La

calcul de la stœchiométrie via l'E.I.S. nécessite de gagner en maturité afin de pouvoir se passer de cette méthode de diagnostic supplémentaire.

4 Effet de l'anode en mode bouchée sur l'impédance des cellules

L'objectif de cette dernière section est d'ouvrir quelques perspectives à ces travaux. Les piles à combustible possèdent un excellent rendement de conversion de l'énergie chimique vers l'électrique. Néanmoins, celui-ci est uniquement basé sur la thermodynamique, comme il a été défini au Chapitre 1, eq. 2.4. Il est possible de considérer un second rendement Θ , comme celui proposé par Wasselynck et al. [3], qui tient compte de la consommation des réactifs. Il est défini par le ratio entre la puissance électrique du stack et la puissance calorifique de l'hydrogène, l'air étant considéré comme "gratuit", il n'apparaît pas dans cette définition :

$$\Theta = \frac{U_{stack} \cdot I_{stack}}{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}} \quad (4.8)$$

Ce rendement prend tout son sens lorsqu'il est question du coût de production de l'hydrogène. En effet, bien qu'il soit possible d'obtenir de très bons rendements thermodynamiques en fonctionnant avec une anode ouverte, du point de vue application, tout rejet d'hydrogène vers l'extérieur peut être considéré comme du "gaspillage", c'est donc une perte d'énergie. C'est ce point de vue qui est exprimé dans l'équation 4.8.

Ainsi, pour maîtriser la consommation d'hydrogène, et donc réduire les pertes d'énergie, il est nécessaire de fonctionner avec une anode bouchée ou avec un système de recirculation de l'hydrogène. D'ailleurs, le stack MES-SA, dans sa version industrielle d'origine, fonctionne avec une anode bouchée, un système électronique vient ensuite exécuter des purges à intervalle de temps régulier pour éviter un engorgement en eau de l'anode ou plus généralement une défaillance de celle-ci. Une équipe coréenne [22] a également montré sur plusieurs mono-cellules transparentes qu'un engorgement en eau à l'anode pouvait se produire, notamment aux faibles densités de courant et de manière plus sévère qu'à la cathode. Ces constatations argumentent la nécessité de dresser un état de santé de l'anode en plus de celui de la cathode.

4.1 Mesures de l'impédance dans la configuration anode bouchée

L'outil de diagnostic développé est entièrement basé sur un modèle de cathode. L'ensemble des mesures a donc été réalisé avec un débit d'hydrogène à l'anode en sur-stœchiométrie afin que celle-ci ait des performances optimales. Ainsi, les pertes engendrées par l'anode, et notamment son impédance devenait négligeable par rapport à la cathode. L'impédance de cellule mesurée a donc pu être supposée entièrement attribuable à la cathode.

Néanmoins, lors d'un fonctionnement plus typique d'une application, il est nécessaire de faire travailler le stack en anode bouchée, ou a minima avec une très faible sur-stœchiométrie (1,1 par exemple). Dans ces conditions, les performances de l'anode risquent de se dégrader au point d'avoir un impact non négligeable sur le spectre d'impédance. C'est cet effet qui est étudié dans les paragraphes suivants.

4.1.1 Protocole de mesures

Les mesures de tension et de courant retraçant le déroulement de l'expérience sont présentées Figure 4.22, les conditions expérimentales sont synthétisées dans le Tableau 4.5. Après une mise en régime du stack, celui-ci est amené à 5 A, puis deux mesures d'impédance successives sont effectuées avec l'anode ouverte, et une stœchiométrie d'hydrogène de 2,5. L'anode est ensuite bouchée, puis après 10 minutes, deux autres mesures d'impédance sont effectuées. Enfin, l'anode est réouverte, le stack est amené à 40 A et le même protocole est répété.

La mesure de la tension ne montre pas de variation majeure lors du fonctionnement à 5 A. Il ne semble pas a priori que le mode de fonctionnement de l'anode vienne perturber l'état de santé du stack. Par contre, une diminution de la tension est visible à 40 A lors du passage anode ouverte vers bouchée. Ce phénomène est étudié plus en détails au paragraphe suivant via les spectres d'impédance.

Nom	λ_{air}	λ_{H_2}	HR _{air}	HR _{H₂}	T _{stack}	P _{air}	P _{H₂}
Valeur	6	2,5*	0	0,5	40	1	1,5
Unité	-	%	%	%	°C	bar	bar

TABLE 4.5: Conditions opératoires de la mesure Figure 4.22. * La stœchiométrie de l'hydrogène est celle utilisée lorsque l'anode est ouverte.

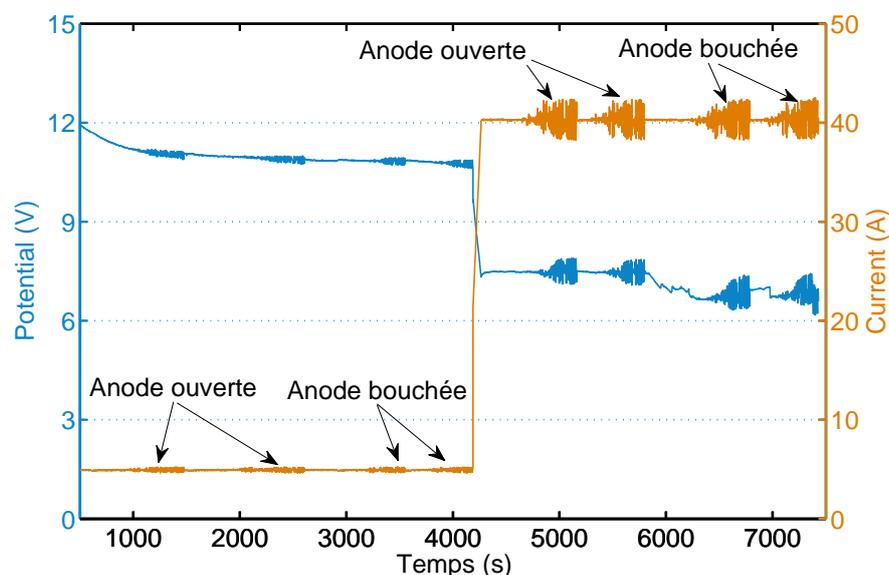


FIGURE 4.22: Tension et courant du stack en fonction du temps lors des mesures en anode ouverte et bouchée.

4.1.2 Résultats expérimentaux

La Figure 4.23 présente à la fois les résultats expérimentaux de l'impédance du stack entier et les résultats obtenus avec modèle pseudo 2D, après une identification des paramètres. Les mesures correspondent à la moyenne des deux spectres obtenus dans chacun des cas. Par exemple, le spectre à

5 A avec anode bouchée, est obtenu en moyennant les impédances des deux mesures faites à 5 A en anode bouchée. L'écart-type des parties réelles et imaginaires entre ces deux mesures est également représenté.

Concernant tout d'abord les mesures, l'impédance du stack est visiblement sensible au fonctionnement de l'anode. Celle-ci est mesurée plus importante lorsque l'anode est bouchée pour les deux courants. Cependant, l'écart est plus marqué à 40 A, comme ce fut le cas avec les mesures de tension. Par ailleurs, les déviations se remarquent principalement dans la gamme moyenne/basse fréquence, c'est à dire au niveau des phénomènes électrochimiques et diffusifs. Il ne semble pas que la résistance de membrane soit impactée par le fonctionnement de l'anode.

Le modèle quant à lui s'adapte plutôt bien aux différentes configurations mesurées. Un jeu de paramètres par cellule est recherché par chacun des quatre cas, ils sont résumés dans le Tableau 4.6. La procédure d'identification est identique à celle de la section 3, Chapitre 3. Enfin, chaque impédance de cellule calculée est ensuite sommée pour obtenir celle du stack, puis comparée aux mesures. Les résultats montrent un très bon accord entre le modèle et les mesures, particulièrement à 40 A.

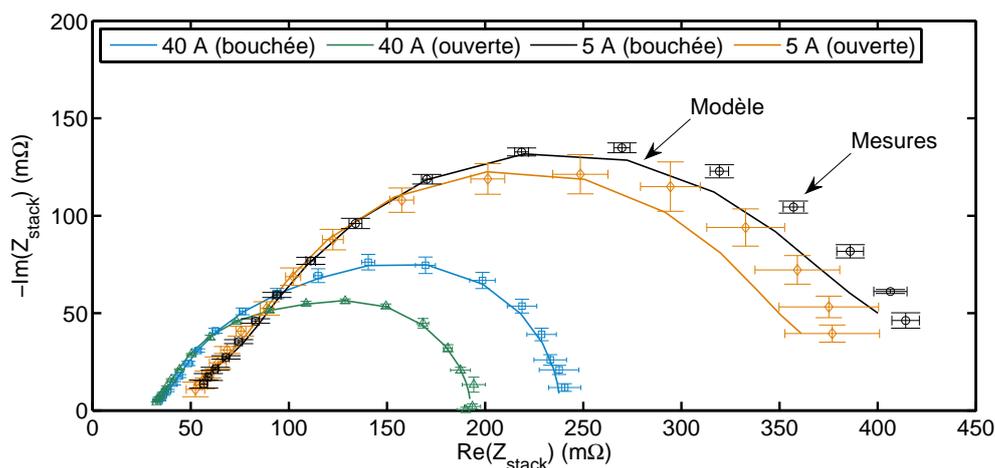


FIGURE 4.23: Comparaison des impédances calculées par le modèle aux mesures réalisées sur le stack. Les spectres du stack sont obtenus à partir de la somme des impédances des seize cellules.

4.2 Analyse des paramètres identifiés

Le Tableau 4.6 résume les paramètres du modèle pseudo 2D obtenus pour les quatre spectres précédents. A noter que dans cette identification, les valeurs du courant d'échange i_c sont fixées pour toutes les cellules à 150 A/m^2 et $10\,000 \text{ A/m}^2$ pour 5 et 40 A respectivement, ceci afin d'éviter les corrélations entre ce paramètre et la pente de Tafel b . De plus, dans le Tableau 4.6, seules les moyennes des paramètres des cellules 1 à 14 sont présentées, les cellules 15 et 16 ont été omises afin de ne pas engendrer de biais dans les interprétations. L'écart relatif montre l'évolution des valeurs du cas en anode bouchée par rapport au cas anode ouverte. Enfin, quel que soit le cas étudié, les valeurs sont toujours dans la gamme des paramètres identifiés sur la Figure 4.2.

Paramètres		R_{dg} (s/m)	b (V)	C_{DL} F/m ²	R_e (Ω)	R_m (Ω)
5 A	Ouverte	61	0,17	102	$4,50 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$
	Bouchée	61	0,17	92	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$
Écart relatif (%)		0,0	1,2	-9,7	3,3	6,0
40 A	Ouverte	62	0,21	192,31	$2,16 \cdot 10^{-5}$	$9,92 \cdot 10^{-6}$
	Bouchée	70	0,18	231,71	$3,78 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
Écart relatif (%)		15,4	-14,9	20,5	75,3	4,5

TABLE 4.6: Comparaison entre les valeurs de paramètres obtenues avec une anode ouverte puis bouchée à 5 et 40 A. Les valeurs ont été obtenues à partir de la moyenne des paramètres sur les cellules 1 à 14.

Concernant d'abord le cas à 5 A, la gamme de tension des cellules se situe dans la zone de forts potentiels (supérieure à la limite de 0,68 V déterminée au Chapitre 3, section 3). En conséquence, la résistance de diffusion de la GDL R_{dg} n'est pas estimée par le modèle, mais fixée à une valeur de 61 s/m, d'où son invariance entre les deux cas anode bouchée et ouverte. Bien que les quatre paramètres soient eux aussi identifiés, ils ne montrent que peu d'évolution. En effet, il n'y a que le coefficient C_{DL} qui diminue d'à peine 10 % lorsque l'anode est bouchée. A contrario, l'effet d'une anode bouchée à 40 A est beaucoup plus visible sur l'évolution des valeurs des paramètres. Tout d'abord, une augmentation de la résistance de transport des gaz dans la GDL R_{dg} de 15 % est visible à 40 A. L'ensemble des paramètres d'électrode (b , R_e et C_{DL}) voient leurs valeurs très fortement modifiées lorsque l'anode est bouchée.

Basé sur ces constats, les hypothèses suivantes sont proposées :

1. Cruz-Manzo et al. [120] proposent un montage trois électrodes pour la mesure séparée de la cellule entière et de la cathode seule. Les résultats d'impédance obtenus montrent une anode très négligeable devant la cathode, au moins jusqu'à 0,32 A/cm², c'est-à-dire 20 A sur notre cellule. Leurs observations accrédiateraient nos résultats à 5 A, l'anode peut bien être considérée comme négligeable dans les faibles gammes de courants.
2. Lee et al. [22] ont visualisé de forts noyages anodiques en dessous de 0,5 A/cm² dus à une accumulation d'eau à la cathode, qui diffuse ensuite vers l'anode ou elle ne peut être évacuée. Ils affirment qu'à ces densités de courant, l'effet d'électro-osmose n'est pas suffisant pour drainer l'eau de l'anode vers la cathode. Ainsi, il est possible qu'un tel scénario se soit produit à 40 A, puisque pendant les mesures en anode ouverte, de l'eau aurait pu s'accumuler à la cathode, avant de diffuser vers l'anode pour se retrouver bloquée lors des mesures en mode bouchée. De plus, Lee et al. affirment également qu'une dégradation des performances à l'anode peut avoir une assez forte sensibilité sur celles de la cellule, fait observé ici au travers la forte évolution de nos paramètres de cellule.
3. enfin un couplage entre la dégradation des performances à l'anode et celles à la cathode peut exister. En effet, le modèle complet 2D du Chapitre 2, section 3, avait déjà montré qu'un défaut à l'anode pouvait très bien être mesuré à la cathode. Ainsi, même si en mode bouchée l'anode possède toujours d'excellentes performances, il n'est pas à exclure que se soit la cathode qui se dégrade, du fait de ces couplages.

4.3 Conclusions

Cette étude de l'influence du fonctionnement de l'anode en mode bouchée, et plus généralement de son impact sur les performances globales de la cellule soulève plus de questions qu'elle n'amène de réponses. Néanmoins, elle a atteint son objectif sur plusieurs niveaux.

Tout d'abord, nous avons pu montrer qu'il y a un bien un impact de l'anode, au moins à 40 A. L'hypothèse de départ affirmant des performances de l'anode négligeables doit être vérifiée et ses limites décrites. D'autant plus si le modèle pseudo 2D se place dans une politique de métrologie concernant les caractéristiques des PàC, comme par exemple le calcul de la pente de Tafel et des courants d'échange. L'impact de l'anode doit pouvoir être connu afin d'éviter, ou a minima, de connaître le biais engendré.

Ensuite, d'un point de vue plus fondamental, la littérature recense assez peu de résultats sur des problématiques propres à l'anode. Elle est souvent considérée comme ayant un comportement idéal et non influent sur les performances de la cellule. Or, les résultats expérimentaux de Lee et al. [22], ainsi que ceux, numériques, obtenus par notre modèle 2D [113] montrent l'existence de couplages entre l'anode et la cathode. Un changement du régime de fonctionnement de l'anode peut amener la cathode dans un état dégradé ou vis-versa. Bien que constatés, ces mécanismes et leur conditions d'apparition n'ont pas encore été décrit finement.

Enfin, dans un contexte d'optimisation énergétique, le fonctionnement avec une anode bouchée semble inévitable. L'anode devient alors potentiellement une nouvelle source de dégradation des performances dont il va falloir diagnostiquer le fonctionnement. En effet, l'étude précédente a clairement montré une baisse de la tension du stack lors d'un fonctionnement avec anode bouchée, mais sans outil de diagnostic dédié à l'anode, il semble très difficile de trancher quant à la cause de ces dégradations. Mais le problème ne vient pas tant du développement d'un modèle d'anode en lui-même (il suffit de transposer les équations du modèle cathodique à l'anode), que de la difficulté d'identifier de nouveaux paramètres sans ambiguïté.

5 Synthèse

Les différentes phases d'une procédure menant à un diagnostic de l'état de santé d'un stack et de ses cellules ont pu être mises en place au cours de ce chapitre, comme synthétisé sur la Figure 4.24. Nous retrouvons le processus défini au Chapitre 1 qui comprend tout d'abord la phase d'acquisition et de traitement des données (mesure de l'impédance complexe), puis la phase d'analyse qui, via un modèle, aboutit aux calculs des pertes de potentiel, présentés à la section 1.2 de ce chapitre. C'est enfin à l'issue de toutes ces étapes qu'arrive le diagnostic de l'état de santé du stack qui peut prendre deux formes : l'optimisation des conditions opératoires via l'étude leur impact sur les performances ou alors plus classiquement la détection de dégradations en fonctionnement. Ces deux voies ont été illustrées aux sections 2 et 3.

Deux techniques d'humidification du stack ont été étudiées, la première via une humidification des gaz, la seconde via l'eau produite par la réaction. L'analyse des performances par notre outil de diagnostic a révélé que la seconde méthode est plus efficace. Vu les conditions de fonctionnement du stack MES-SA (faible température), il n'y a pas suffisamment d'eau transportée par l'air d'alimentation. De plus, l'eau de la réaction intervient directement en cœur de pile, là où elle a le plus d'impact. Cette analyse a également permis de conclure que l'effet de l'eau impacte plus les performances des processus électrochimiques que le transport des charges. Ces deux constats permettent les préconisations suivantes

1. l'humidification des cellules MES-SA passe par la réaction, l'application visée doit prendre en compte cette spécificité afin de pouvoir gérer l'eau en cœur de pile.
2. l'indicateur de la teneur en eau des cellules passe par le calcul des performances électrochimiques

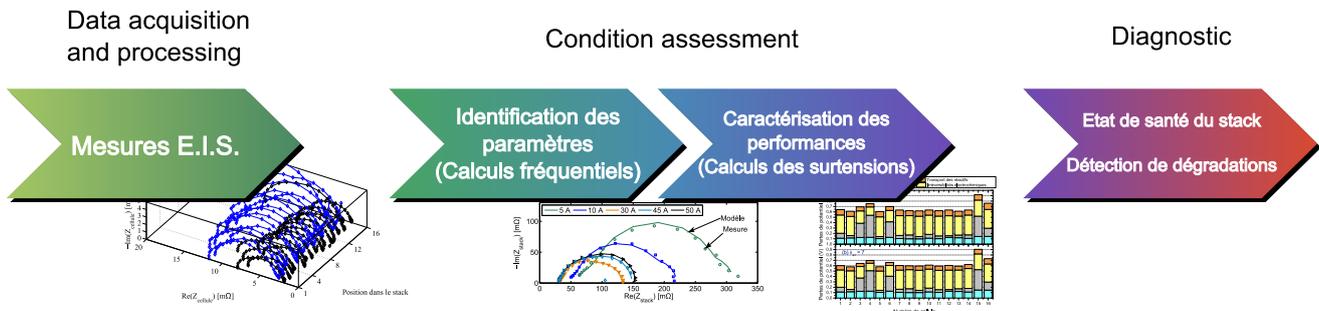


FIGURE 4.24: Étapes du processus de diagnostic de PàC par spectroscopie d'impédance.

La détection de dégradations des performances au cours du fonctionnement du stack avec de faibles stœchiométries a été réalisée. Pour le moment elle reste focalisée sur un unique défaut : l'engorgement en eau des canaux. Tout d'abord, le modèle pseudo 2D a pu démontrer sa capacité à prendre en compte l'impact de la stœchiométrie de l'air sur l'impédance grâce un protocole de mesure adapté (mesures m_0). Aidé de la mesure de la pression, qui révèle un engorgement des canaux de certaines cellules dans le stack sans préciser leur identité, la stœchiométrie de chacune des cellules a pu être estimée à partir de leur réponse fréquentielle. Les résultats obtenus ont pu montrer une corrélation entre l'état de santé des cellules et la valeur de la stœchiométrie estimée. En dessous d'une certaine valeur de la stœchiométrie, les cellules sont en conditions de noyage et leur performance chute. A contrario une trop forte stœchiométrie peut entraîner un assèchement du cœur de pile à long terme. Ainsi, le suivi de ce paramètre dans le temps est un bon indicateur de l'état de santé des cellules et montre qu'il est possible de détecter un noyage avant que celui n'arrive. Sous condition que les dynamiques de dégradations soient plus lentes que les temps de mesures et d'analyse du modèle cumulés, soit une quinzaine de minutes pour 16 cellules actuellement.

Conclusion générale

LES travaux de cette thèse s'inscrivent dans une démarche de caractérisation et d'optimisation des performances d'un stack PEM et de toutes ses cellules lors de son fonctionnement. Notre réponse à cette problématique fut l'utilisation d'une méthode de diagnostic basée sur l'exploitation des mesures d'impédance des cellules du stack à l'aide d'un modèle pseudo 2D multiphysique. Elle a permis à la fois de caractériser les pertes de potentiel que peut subir chacune des cellules et d'identifier l'origine des dégradations des performances.

De la mise en place d'un banc expérimental

Le besoin de mesures expérimentales a été satisfait via la mise en place du banc MEDISIS. Celui-ci permet la mesure des impédances et des courbes de polarisation d'un stack PEM (d'une puissance allant jusqu'à 2,4 kW) sur de l'ensemble de ses cellules. L'ensemble des conditions opératoires (pression, débit, température et hygrométrie des réactifs) étant contrôlé via une interface Labview®, chacun des points de fonctionnement du stack a donc pu être caractérisé dans les mêmes conditions. Jusqu'à présent, seul un stack MES-SA de 400 W a été testé, mais à l'avenir ce banc pourra accueillir des stacks de plus fortes puissances ayant un nombre plus élevé de cellules (jusqu'à 52 cellules instrumentées). Par ailleurs, le banc MEDISIS ne se limite pas uniquement à la caractérisation des performances, il est également capable d'émuler n'importe quel cycle de fonctionnement ayant une charge variable dans le temps, directement programmable via l'interface Labview®.

De la construction de modèles multiphysiques

Jusqu'à présent, les modélisations multiphysiques de l'impédance des PEMFC sont majoritairement réservées à la reproduction des phénomènes observés expérimentalement : calculs des fréquences caractéristiques, origine de la pente à 45° en hautes fréquences, études de l'impédance de canal. Cependant les résultats publiés ces dernières années montrent le potentiel de ces modèles en tant qu'outil pour le diagnostic. Nos premiers résultats obtenus sur un modèle multiphysique complet, anode et cathode, sont venus confirmer ce potentiel. Lors de la phase de développement des modèles, les résolutions numériques ont été systématiquement validées sous certaines hypothèses par une comparaison avec des solutions analytiques.

Nous avons ainsi pu prouver numériquement la faisabilité de détecter des dégradations au sein des PàC à partir d'une signature spectrale, d'un modèle physique et d'outils d'optimisation type gradient conjugué. A notre connaissance, ces travaux sont les premiers à utiliser cette approche pour le diagnostic de l'état de santé et ont fait l'objet d'une publication [113]. Basée sur ce premier constat, une nouvelle modélisation pseudo 2D est développée avec l'objectif de pouvoir s'insérer au sein d'outils d'optimisation pour l'analyse des mesures expérimentales. Une importante réflexion a été menée concernant sa rapidité de résolution, le choix des phénomènes à prendre en compte et le choix des paramètres nécessaires à la caractérisation de l'état de santé des PàC.

De l'utilisation d'un outil pour le diagnostic de l'état de santé d'un stack et de ses cellules

L'utilisation de cet outil de diagnostic a permis de caractériser finement les performances d'un stack de 400 W réalisé à partir des cellules commerciales MES-SA. Cet outil permet de présenter l'état de santé des cellules du stack sous forme de pertes réparties en quatre termes : pertes électrochimiques, transport de charges (membrane), transport de charges et d'espèces (électrode) et transport d'espèce dans la GDL et le canal. Il est apparu que les pertes électrochimiques prédominent quelque soit le point de fonctionnement, jusqu'à 0,9 A/cm² environ.

Une campagne de tests sur l'influence des conditions d'hygrométrie de l'air entrant sur les performances du stack, et l'état de santé des cellules a été menée. Elle a montré que l'eau produite au sein de l'électrode, par la réaction électrochimique, a un effet bénéfique beaucoup plus important que l'eau amenée par les gaz de réaction.

L'influence de la stœchiométrie en air a également été étudiée. Pour se faire, les mesures d'impédance ont été couplées à des mesures de pertes de charges à la traversée du stack. L'analyse de ces mesures effectuée à l'aide du modèle pseudo 2D, a montré qu'il est possible d'estimer la stœchiométrie en air de chacune des cellules composant le stack. Il a été mis en évidence que des conditions globales de sous-stœchiométrie pour le stack induisent des hétérogénéités de stœchiométries très fortes parmi les cellules. Certaines sont fortement sous-alimentées (conditions de noyage) alors que d'autres se retrouvent sur-alimentées en air (conditions d'assèchement). Ce constat milite donc pour une instrumentation de chaque cellule, puisque que le diagnostic de l'état de santé du stack seul n'est pas satisfaisant.

Des travaux à la croisée des chemins

De la même manière que ce travail de thèse a été réalisé dans deux laboratoires appartenant à deux communautés différentes, deux voies s'ouvrent à l'issue de ces travaux.

Du point de vue de l'application, il peut être envisagé d'intégrer cet outil de diagnostic dans un processus de maintenance prédictive, autrement dit développer les étapes qui suivent le diagnostic, décrites sur la Figure 1.10. Pour cela, il sera nécessaire d'optimiser le code de calcul (aussi bien au niveau des algorithmes d'optimisation que du modèle multiphysique lui-même), de sélectionner les fréquences auxquelles l'impédance est mesurée et enfin d'intégrer le tout dans un seul et unique outil afin d'augmenter la rapidité du diagnostic.

D'un point de vue plus fondamental, plusieurs perspectives à court terme peuvent être menées. L'étude des conditions opératoires sur les performances du stack, amorcée avec les études de la stœchiométrie et de l'humidité relative de l'air, peut être étendue à la température du stack et la pression d'alimentation des réactifs. Du point de vue du modèle, la prise en compte du fonctionnement des cellules en mode anode bouchée s'avère nécessaire dans une politique d'optimisation énergétique des PàC. Une réflexion sur l'écriture du modèle et des nouveaux paramètres à identifier doit donc être menée, tout en garantissant une sensibilité suffisante et une absence de corrélations entre les paramètres. Une des solutions peut venir de la combinaison de plusieurs méthodes expérimentales pour gagner en information.

Le calcul de la stœchiométrie en air a quant à lui besoin d'être fiabilisé. Nous n'avons parlé jusqu'à présent que d'une estimation de la stœchiométrie, faute de pouvoir vérifier que le calcul obtenu correspond bien à la réalité. Des études en mono-cellule, où la stœchiométrie est maîtrisée, sont donc nécessaires

afin de valider cette méthode de manière rigoureuse et définitive.

Enfin, un travail en collaboration avec des spécialistes de l'assemblage des cellules permettrait d'étudier l'influence de certains paramètres d'AME sur les sources de dégradations. Couplés à notre modèle multiphysique, ces travaux pourraient déboucher sur l'élaboration de lois semi-empiriques reliant les propriétés de conception (chargement en platine, porosité des GDL, ...) aux performances électriques des PàC. Il serait alors possible d'intégrer ces modèles au sein d'outils d'ingénierie pour le dimensionnement et le design des futures technologies de PàC.

Pour conclure, ces travaux contribueront, je l'espère, à l'amélioration de la fiabilité des piles à combustible dans un futur (peut-être pas si éloigné...) basé sur les technologies de l'hydrogène.

Simplification du transport des réactifs dans les canaux d'une PàC

Un nouveau modèle bidimensionnel du transport de l'air et de l'hydrogène dans les canaux est proposé. Il est basé sur une simplification des équations de Navier-Stokes dans le cas d'un mélange (air et vapeur d'eau ou hydrogène et vapeur d'eau). Nous faisons les hypothèses suivantes :

- l'écoulement dans les canaux est supposé laminaire et établi
- le transport dans la direction \vec{y} se fait principalement par diffusion
- la perte de charge est négligeable le long des canaux

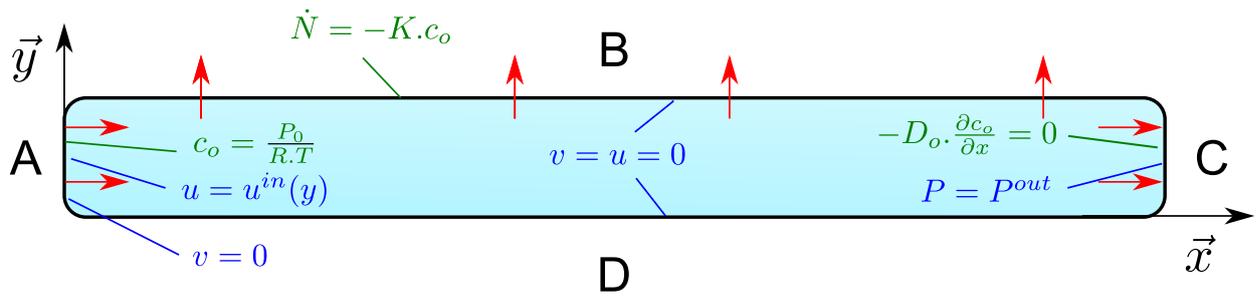


FIGURE A.1: Géométrie d'un canal. Les annotations correspondent aux conditions aux limites, en bleu celles relatives aux équation de Navier Stokes et en vert celles relatives à la diffusion de l'oxygène.

Prenons tout d'abord le transport de l'air dans un canal, comme schématisé sur la figure ci-dessus. L'air entre sur la frontière A, sort sur la frontière C et un flux d'oxygène est consommé sur la frontière B. Les équations suivantes modélisent l'ensemble des phénomènes de transport et de consommation :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} = \vec{f} + \vec{\nabla} P + \text{div}(\nu_m \cdot \vec{\nabla} \vec{u}) \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \text{div}(\rho_m \cdot \vec{u}) = 0 \quad (\text{A.1b})$$

$$\frac{\partial c_o}{\partial t} + u_m \vec{\nabla} c_o - \text{div}(D_o \cdot \vec{\nabla} c_o) = 0 \quad (\text{A.1c})$$

$$\rho_m = c_o \cdot (M_o - M_a) + \frac{P_o \cdot M_a}{R \cdot T} \quad (\text{A.1d})$$

Avec ρ_m la masse volumique de l'air sec, c_o la concentration en oxygène et $\vec{u} = (u, v)^T$ le vecteur des vitesses. Les équations aux limites de ce système sont directement indiquées sur la Figure A. Le terme

\dot{N} indique un débit d'oxygène proportionnel à la concentration en oxygène o_2 comme c'est le cas dans les équation modélisant le transfert électrochimique.

Vu les hypothèses précédemment évoquées, nous pouvons conclure aux simplification suivantes :

- $v = 0$ dans le cas d'un écoulement laminaire établi
- $\vec{\nabla}P = 0$ dû dans le cas de faibles pertes de charge

Ainsi le système A.1 devient :

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \text{div}(\rho_m \cdot u_m(x)) = -\dot{N}(x) \quad (\text{A.2a})$$

$$\frac{\partial c_o}{\partial t} + u_m(x) \frac{\partial c_o}{\partial x} - \text{div}(D_o \cdot \vec{\nabla} c_o) = 0 \quad (\text{A.2b})$$

$$\rho_m = c_o \cdot (M_o - M_a) + \frac{P_0 \cdot M_a}{R \cdot T} \quad (\text{A.2c})$$

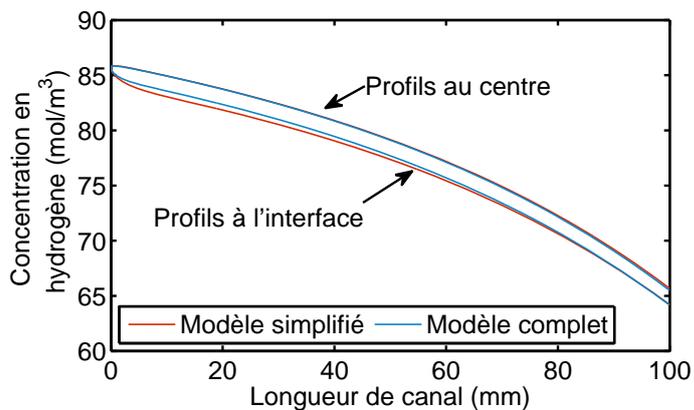
L'équation A.2a apparait à partir de l'équation de la continuité du système précédent à laquelle nous avons ajouté un terme puits afin de respecter le bilan de masse. Elle peut également s'obtenir par un bilan de masse sur à une abscisse dx du canal.

Une comparaison entre les deux systèmes de modélisation est effectuée sous COMSOL®. Les résultats sont présentés sur les figures A.2(a) et A.2(b) dans le cas d'un mélange d'air puis d'hydrogène et de vapeur d'eau. Les profils de concentration sont ceux à l'interface canal/GDL (frontière B) et au centre du canal.

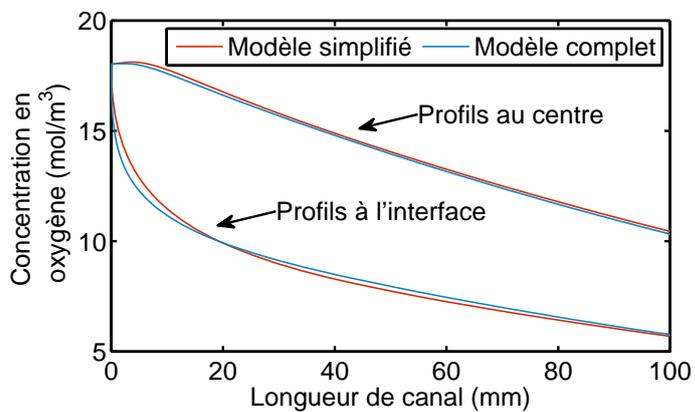
Nom	Valeur	Unité
Pression	1	bar
Longueur canal	0,1	m
Masse molaire O_2	32	g/mol
Masse molaire N_2	28	g/mol
Masse molaire H_2O	18	g/mol
Masse molaire H_2	2	g/mol
Température	353	K
Vitesse entrante air	0,2876	m/s
Vitesse entrante hydrogène	0,086	m/s
Fraction molaire d'eau (100% HR)	0,1606	-

TABLE A.1: Paramètres utilisés les calculs des figures A.2(a) et A.2(b)

Les deux modélisations convergent bien vers le même calcul de concentration. Les hypothèses de simplification n'enlèvent en rien la prédiction du modèle simplifié sur cet exemple. De plus, nous passons d'un système à inconnues vectorielles (champs de vitesse) à un autre avec des inconnues scalaires. Ce dernier peut facilement être transposé dans le domaine fréquentiel grâce à la transformée de Fourier, tel qu'il a été fait pour les autres variables (surtensions et concentrations molaires).



(a)



(b)

FIGURE A.2: Comparaison des résultats entre la concentration calculée par le modèle simplifié A.2 et le modèle complet A.1. (a) Concentration en hydrogène. (b) Concentration en oxygène. Ces résultats sont obtenus à partir des valeurs du Tableau A.1.

Optimisation des paramètres de Randles par une méthode de Gauss-Newton

Le modèle de Randles est défini par l'équation 2.32 du Chapitre 2. Celle-ci possède cinq paramètres à identifier à partir un spectre d'impédance. La méthode consiste à trouver les valeur qui minimise l'écart entre le mesure et le modèle d'après un critère des moindre carré J , tel que :

$$J = \frac{1}{2} \cdot \|Z_R(\beta) - Z_m\|^2 \quad (\text{B.1})$$

Avec Z_R l'impédance de Randles, $\beta = (R_m R_p C_{DL} R_d \tau)^T$ le vecteur paramètre à optimiser et Z_m l'impédance mesurée. L'optimum est obtenu pour :

$$\nabla_{\beta} J = (\nabla_{\beta} Z_R(\beta))^T \cdot |Z_R(\beta) - Z_m| = 0 \quad (\text{B.2})$$

Avec $\nabla_{\beta} Z_R(\beta)$ la matrice de sensibilité du modèle de Randles. Celles-ci sont calculées analytiquement (eq. B.5 à B.9).

Pour une impédance complexe, l'algorithme de Gauss Newton s'écrit :

$$\beta^{n+1} = \beta^n - H^{-1}(\beta^n) \cdot (\Re(\nabla_{\beta} Z_R(\beta^n)))^T \cdot \Re(Z_R(\beta^n) - Z_m) \quad (\text{B.3})$$

Où \Re désigne la partie réelle d'un nombre complexe. Dans cet algorithme la profondeur de descente est donnée par l'inverse de la hessienne et la direction de descente par la partie réelle du gradient du critère. La matrice hessienne H est approximée comme suit (dans le cas d'une matrice complexe) :

$$H = \Re(\nabla_{\beta} Z_R(\beta^n))^T \cdot \Re(\nabla_{\beta} Z_R(\beta^n)) + \Im(\nabla_{\beta} Z_R(\beta^n))^T \cdot \Im(\nabla_{\beta} Z_R(\beta^n)) \quad (\text{B.4})$$

Où \Im désigne la partie imaginaire d'un nombre complexe. Ce code est implémenté sous Matlab et permet une inversion en seulement une dizaine d'itération.

Le calcul des sensibilités du modèle de Randles fournit les expressions suivantes :

$$\frac{\partial Z_R}{\partial R_m} = 1 \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial Z_R}{\partial R_p} = \left[\left(R_p + \frac{R_d \cdot \tanh(\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau})}{\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau}} \right) \left(i \cdot \omega \cdot C_{DL} + \left(R_p + \frac{R_d \cdot \tanh(\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau})}{\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau}} \right)^{-1} \right) \right]^{-2} \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{\partial Z_R}{\partial C} = i \cdot \omega \cdot \left(i \cdot \omega \cdot C_{DL} + \left(R_p + \frac{R_d \cdot \tanh(\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau})}{\sqrt{i \cdot \omega \cdot \tau}} \right)^{-1} \right)^{-2} \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial Z_R}{\partial R_d} = \frac{\tanh(\sqrt{i\omega\tau})}{\sqrt{i\omega\tau}} \cdot \left[\left(R_p + \frac{R_d \cdot \tanh(\sqrt{i\omega\tau})}{\sqrt{i\omega\tau}} \right) \right. \quad (\text{B.8})$$

$$\left. \left(i\omega C_{DL} + \left(R_p + \frac{R_d \cdot \tanh(\sqrt{i\omega\tau})}{\sqrt{i\omega\tau}} \right)^{-1} \right) \right]^{-2}$$

$$\frac{\partial Z_R}{\partial \tau} = \left(\frac{R_d \cdot \text{sech}^2(\sqrt{i\omega\tau})}{2\tau} - \frac{i\omega R_d \cdot \tanh(\sqrt{i\omega\tau})}{2 \cdot (i\omega\tau)^{-1.5}} \right) \cdot \left[\left(R_p + \frac{R_d \cdot \tanh(\sqrt{i\omega\tau})}{\sqrt{i\omega\tau}} \right) \right. \quad (\text{B.9})$$

$$\left. \left(i\omega C_{DL} + \left(R_p + \frac{R_d \cdot \tanh(\sqrt{i\omega\tau})}{\sqrt{i\omega\tau}} \right)^{-1} \right) \right]^{-2}$$

La matrice de sensibilités se définit ensuite :

$$\nabla_{\beta} Z_R = \begin{bmatrix} \frac{\partial Z_R}{\partial R_m} & \frac{\partial Z_R}{\partial R_p} & \frac{\partial Z_R}{\partial C_{dl}} & \frac{\partial Z_R}{\partial R_d} & \frac{\partial Z_R}{\partial \tau} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (\text{B.10})$$

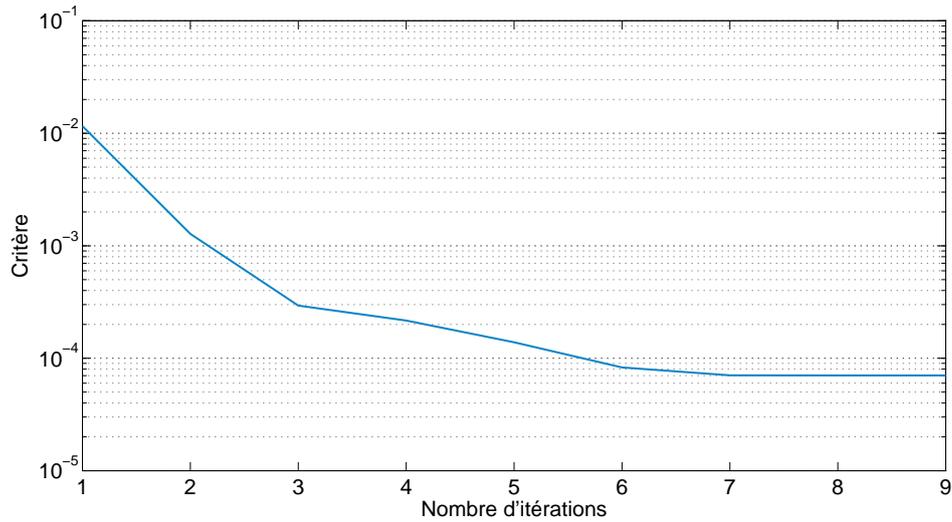


FIGURE B.1: courbe de convergence de l'algorithme, associée aux résultats de la Figure 2.7(a)

Résolution semi-analytique des transferts électrochimiques dans une PàC

Géométrie et description

Ce modèle mono-dimensionnel est basé sur le transport des charges dans les GDL (électrons) et la membrane (protons), le transport des espèces dans les GDL (hydrogène et oxygène). Les électrodes sont considérées planes avec une cinétique type Butler-Volmer simplifiée en sinus hyperbolique. La géométrie est schématisée ci-dessous.

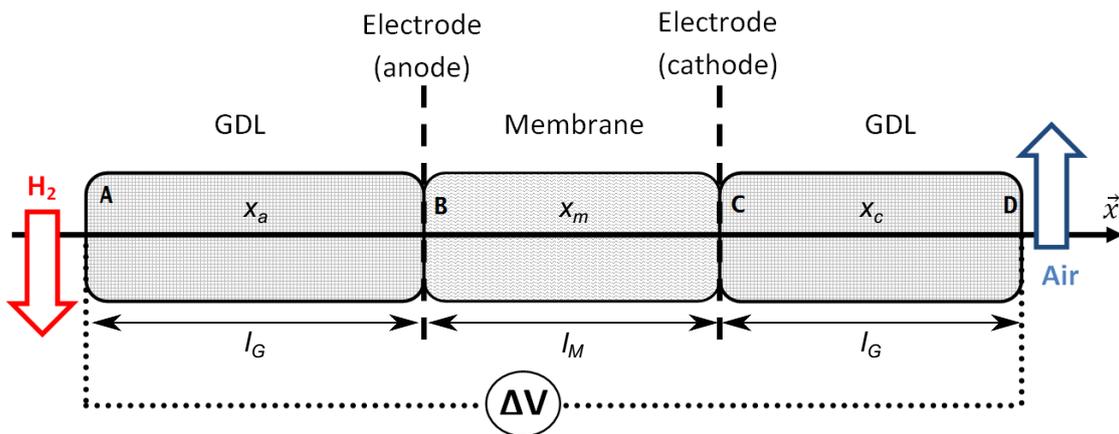


FIGURE C.1: Géométrie du modèle 1D

Résolution statique

Le transport des charges (électron et protons) et des réactifs (hydrogène et oxygène) s'écrit d'une manière générale en 1D :

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = 0 \quad (\text{C.2})$$

Ces deux lois permettent d'extraire les solutions analytiques des différentes distributions sur les trois domaines. Les conditions aux limites en $x_a = 0$ pour l'anode sont déjà intégrées aux équations (C.3a) et

(C.3d), à savoir 0[V] pour le potentiel et une concentration en hydrogène C_h^{ref} [mol/m³].

$$E_a(x) = K_1 \cdot x_a \quad (\text{C.3a})$$

$$E_m(x) = K_2 \cdot x_m + K_3 \quad (\text{C.3b})$$

$$E_c(x) = K_4 \cdot x_c + K_5 \quad (\text{C.3c})$$

$$c_h(x) = K_6 \cdot x_a + C_h^{ref} \quad (\text{C.3d})$$

$$c_o(x) = K_7 \cdot x_c + K_8 \quad (\text{C.3e})$$

Les coefficients K_i vont être déterminés grâce aux différentes conditions aux limites sur chacun des domaines. Nous obtenons cinq conditions de Neumann :

$$-\sigma_a \frac{dE_a}{dx} \Big|_{l_G} = j_F \quad (\text{C.4})$$

$$-\sigma_m \frac{dE_m}{dx} \Big|_0 = j_F \quad (\text{C.5})$$

$$-\sigma_c \frac{dE_c}{dx} \Big|_{l_G} = j_F \quad (\text{C.6})$$

$$-D_h \frac{dc_h}{dx} \Big|_{l_G} = \frac{j_F}{2.F} \quad (\text{C.7})$$

$$-D_o \frac{dc_o}{dx} \Big|_0 = -\frac{j_F}{4.F} \quad (\text{C.8})$$

Avec l_G et l_M respectivement les longueurs des deux GDL et de la membrane. Les deux conditions de Dirichlet suivantes sont ajoutées au système :

$$E_c(l_G) = E_{pile} \quad (\text{C.9})$$

$$c_o(l_G) = C_o^{ref} \quad (\text{C.10})$$

Nous obtenons alors un système de 9 inconnues (8 coefficient K_i et le courant faradique j_F) pour sept équations. Les deux dernières équations viennent avec les relations électrochimiques de Butler-Volmer :

$$j_F = 2.i_c \frac{c_o(0)}{C_o^{ref}} \sinh \left(\frac{E_c^{ref} + E_m(l_M) - E_c(0)}{b_c} \right) \quad (\text{C.11})$$

$$j_F = 2.i_a \frac{c_h(l_G)}{C_h^{ref}} \sinh \left(\frac{E_a(l_G) - E_m(0)}{b_a} \right) \quad (\text{C.12})$$

Celles-ci permettent de fermer le système qui ne possède alors qu'une seule et unique solution, mais sa résolution n'est pas directe du fait de la non-linéarités des équations électrochimiques. L'ensemble des équations C.4 à C.12 peut se mettre sous forme matricielle pour s'écrire :

$$[\mathbf{F}(K_i)] = 0 \quad (\text{C.13})$$

Ce système, dû aux non-linéarités électrochimiques, se résout par itération à l'aide de la méthode de Newton-Raphson, un bref détail de cette méthode est donnée à la fin de cette annexe. Une fois toutes les

inconnues déterminées, les champs de potentiel et de concentrations peuvent être reconstruits, résultats indiqués sur la Figure 2.13(b).

Résolution dynamique

Les distributions de charges de concentration en fréquentiel s'écrivent :

$$\frac{d^2}{dx^2}(\delta E) = 0 \quad (\text{C.14})$$

$$\frac{d^2}{dx^2}(\delta c) - i\frac{\omega}{D}\delta c = 0 \quad (\text{C.15})$$

Avec $i = \sqrt{-1}$ le nombre complexe. Par la suite, nous poserons $\alpha = \sqrt{i\frac{\omega}{D}}$. A noter que ces distributions, linéaires, ne dépendent pas du champs permanent calculé précédemment. Les solutions analytiques sont données par les cinq équations suivantes :

$$\delta E_a(x) = G_1 \cdot x_a \quad (\text{C.16a})$$

$$\delta E_m(x) = G_2 \cdot x_m + G_3 \quad (\text{C.16b})$$

$$\delta E_c(x) = G_4 \cdot x_c + G_5 \quad (\text{C.16c})$$

$$\delta c_h(x) = G_6 \sinh(\alpha \cdot x_a) \quad (\text{C.16d})$$

$$\delta c_o(x) = G_7 \cosh(\alpha \cdot x_c) + G_8 \sinh(\alpha \cdot x_c) \quad (\text{C.16e})$$

Afin de déterminer les 8 inconnues G_i , nous cherchons 8 relations indépendantes. Les cinq premières sont déterminées via les conditions aux limites du problème (transformées dans le domaine fréquentiel également). Soit cinq conditions de Neumann :

$$-\sigma_a \left. \frac{d(\delta E_a)}{dx} \right|_{l_G} = \delta j_F \quad (\text{C.17})$$

$$-\sigma_m \left. \frac{d(\delta E_m)}{dx} \right|_0 = \delta j_F \quad (\text{C.18})$$

$$-\sigma_c \left. \frac{d(\delta E_c)}{dx} \right|_{l_G} = \delta j_F \quad (\text{C.19})$$

$$-D_h \left. \frac{d(\delta c_h)}{dx} \right|_{l_G} = \frac{\delta j_F}{4.F} \quad (\text{C.20})$$

$$-D_o \left. \frac{d(\delta c_o)}{dx} \right|_0 = -\frac{\delta j_F}{4.F} \quad (\text{C.21})$$

Puis deux conditions de Dirichlet :

$$\delta E_c(l_G) = \delta E_{pile} \quad (\text{C.22})$$

$$\delta c_o(l_G) = 0 \quad (\text{C.23})$$

Avec δE_{pile} le potentiel d'excitation qui sera pris égal à 10% du potentiel de fonctionnement de la cellule. Enfin pour fermer le système, nous transformons les équations de Bulter-Volmer (C.12) et (C.11)

afin d'exprimer la perturbation de courant δj_F :

$$\delta j_F = \frac{c_o(0)[\delta E_m(l_M) - \delta E_c(0)]}{b} \cdot K_{cc} + \delta c_o(0) \cdot K_{cs} + i \cdot C \omega [\delta E_m(l_M) - \delta E_c(0)] \quad (\text{C.24})$$

$$\delta j_F = \frac{c_h(l_G)[\delta E_a(l_G) - \delta E_m(0)]}{b} \cdot K_{ac} + \delta c_h(l_G) \cdot K_{as} + i \cdot C \omega [\delta E_a(l_G) - \delta E_m(0)] \quad (\text{C.25})$$

Où la capacité C est celle des électrodes anodiques et cathodiques. Les coefficients suivants sont définis :

$$K_{cc} = \frac{2 \cdot i_c}{C_o^{ref}} \cosh\left(\frac{E_c^{ref} + E_m(l_M) - E_c(0)}{b}\right) \text{ et } K_{cs} = \frac{2 \cdot i_c}{C_o^{ref}} \sinh\left(\frac{E_c^{ref} + E_m(l_M) - E_c(0)}{b}\right)$$

$$K_{ac} = \frac{2 \cdot i_a}{C_h^{ref}} \cosh\left(\frac{E_a(l_G) - E_m(0)}{b}\right) \text{ et } K_{as} = \frac{2 \cdot i_a}{C_h^{ref}} \sinh\left(\frac{E_a(l_G) - E_m(0)}{b}\right)$$

Les équations (C.24) et (C.25) sont linéaires par rapport aux potentiels δE_i et aux concentration δc_i , l'expression de δj_F peut être injectée dans les équations (C.17) à (C.23). Un système matriciel de 8 équations à 8 inconnues indépendantes est obtenu qui contrairement à la résolution statique peut s'écrire sous la forme d'un système linéaire :

$$[\mathbf{A}] \cdot (\mathbf{G}_i) + (\mathbf{B}) = 0 \quad (\text{C.26})$$

Les distributions complexes de potentiel et de concentration sont ensuite déterminées à partir des coefficients G_i . Enfin la perturbation de courant est calculée à partir des relations (C.25) ou (C.24). Dans le cas d'un générateur l'impédance ne se calcule pas de la même manière que dans le cas d'un récepteur. En effet, la caractéristique courant/tension d'un générateur s'écrit :

$$E = E_0 - Z \cdot I \quad (\text{C.27})$$

Après dérivation l'impédance suivante est obtenue :

$$Z = -\frac{dE}{dI} = -\frac{\delta E_{pile}}{\delta j_F} \quad (\text{C.28})$$

Méthode Newton-Raphson

Le principe général de cette méthode est de calculer le zéro de n fonction f couplées entres elles. Elle repose sur le calcul de la matrice aux dérivée partielles dite de matrice de Jaccobi. Par itérations une solution approchée des inconnues est obtenue. Soit les fonction f_i ayant pour inconnues x_i

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{C.29})$$

$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{C.30})$$

$$\vdots \quad (\text{C.31})$$

$$f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{C.32})$$

La calcul des inconnues x_i sous forme matricielle s'obtient par itération sur le système suivant :

$$(\mathbf{X})^{n+1} = (\mathbf{X})^n - [\mathbf{J}]^{-1} \cdot (\mathbf{F}(X)^n) \quad (\text{C.33})$$

Avec (\mathbf{X}) le vecteur des inconnues contenant l'ensemble des valeurs x_i , (\mathbf{F}) le vecteur contenant les valeurs des fonctions $f_i = 0$ et $[\mathbf{J}]$ la matrice de Jaccobi pouvant être représenté comme les pentes des tangentes par rapport à chacune des inconnus x_i . Elle s'écrit :

$$[\mathbf{J}] = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (\text{C.34})$$

Résolution numérique des transferts électrochimiques dans une électrode

Volumes Finis

Soit une équation aux dérivées partielles suivantes :

$$\Delta u + g(u) = 0 \quad (\text{D.1})$$

où u est une inconnue, Δ le Laplacien et $g(u)$ une fonction quelconque de u . Il est possible d'intégrer la relation D.1 sur un domaine Ω tel que :

$$\int_{\Omega} \Delta u \cdot d\Omega + \int_{\Omega} g(u) d\Omega = 0 \quad (\text{D.2})$$

Le théorème de Stokes permet de transformer cette intégrale de volume sur l'opérateur de Laplace en N intégrales du gradient normal à la surface $\partial\Omega$ sur les N surfaces $\partial\Omega$ du domaine Ω , soit :

$$\sum_1^N \int_{\partial\Omega} \vec{\nabla} u \cdot \vec{n} \cdot d(\partial\Omega) + \int_{\Omega} g(u) d\Omega = 0 \quad (\text{D.3})$$

Cette relation sera utilisée pour construire le problème discret par volumes finis. Pour les résolutions 1D, il sera réduit à un bilan de flux entrée/sortie au sein d'une maille i , comme représenté sur la Figure ci-dessous.

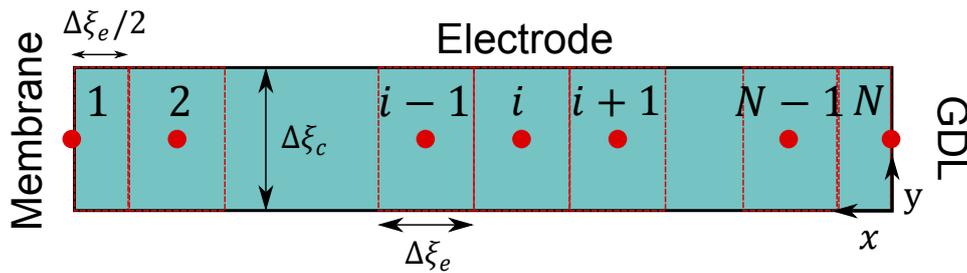


FIGURE D.1: Schéma de l'électrode discrétisée. L'épaisseur de la tranche 1D est définie par la discrétisation de canal de pas $\Delta\xi_c$.

Discrétisation du problème permanent

Les équations 2.53b et 2.53a sont non linéaires et couplées. Il advient donc de les résoudre simultanément et par itérations. Nous utiliserons pour cela un algorithme de Newton-Raphson afin de garantir une meilleure stabilité pour la convergence, ainsi qu'un nombre réduit d'itérations puisque ce type d'algorithme à une convergence quadratique. Ainsi, une fois discrétisé, les équations de transferts/transport

dans l'électrode se réduiront à résoudre le système suivant :

$$[\mathbf{F}(\mathbf{X})] = 0 \quad (\text{D.4})$$

où \mathbf{F} définit un système de N équations dépendantes des inconnus défini par le vecteur \mathbf{X} . Il est composé des surtension et des concentrations molaires comme suit :

$$\mathbf{X} = (\eta^1 \quad \eta^2 \quad \dots \quad \eta_N \quad (c_e^*)^1 \quad (c_e^*)^2 \quad \dots \quad (c_e^*)^N)^T \quad (\text{D.5})$$

où N est le nombre de maille et \mathbf{X}^T la transposée de \mathbf{X} . La matrice \mathbf{F} se compose donc de $2N$ lignes numérotées de $i = 1$ à $i = 2N$. Elles sont explicitées ci-après :

– $i = 1$: entrée du courant protonique dans l'électrode : condition de flux

$$\frac{\eta_e^2 - \eta_e^1}{\Delta \xi_e} - \frac{R_e}{R_m} \cdot (\eta_e^1 - E^{ref} - E_{pile}) - i_c \cdot R_e \cdot (c_e^*)^1 \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^1}{b}\right) \frac{\Delta \xi_e}{2} = 0 \quad (\text{D.6})$$

– $i = 2$ à $N - 1$: transport/transferts des protons dans l'ensemble de l'électrode :

$$\frac{\eta_e^{i+1} - \eta_e^i}{\Delta \xi_e} - \frac{\eta_e^i - \eta_e^{i-1}}{\Delta \xi_e} - i_c \cdot R_e \cdot (c_e^*)^i \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^i}{b}\right) \Delta \xi_e = 0 \quad (\text{D.7})$$

– $i = N$: aucun courant n'entre dans la GDL, condition de flux nul :

$$-\frac{\eta_e^N - \eta_e^{N-1}}{\Delta \xi_e} - i_c \cdot R_e \cdot (c_e^*)^N \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^N}{b}\right) \frac{\Delta \xi_e}{2} = 0 \quad (\text{D.8})$$

– $i = N + 1$: aucun flux d'oxygène n'entre dans la membrane, condition de flux nul :

$$\frac{(c_e^*)^2 - (c_e^*)^1}{\Delta \xi_e} - \frac{i_c \cdot R_{de}}{4 \cdot F \cdot c^{ref}} \cdot (c_e^*)^1 \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^1}{b}\right) \frac{\Delta \xi_e}{2} = 0 \quad (\text{D.9})$$

– $i = 2$ à $N - 1$: transport/transferts de l'oxygène dans l'ensemble de l'électrode :

$$\frac{(c_e^*)^{i+1} - (c_e^*)^i}{\Delta \xi_e} - \frac{(c_e^*)^i - (c_e^*)^{i-1}}{\Delta \xi_e} - \frac{i_c \cdot R_{de}}{4 \cdot F \cdot c^{ref}} \cdot (c_e^*)^i \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^i}{b}\right) \Delta \xi_e = 0 \quad (\text{D.10})$$

– $i = 2 \cdot N$: entrée du débit d'oxygène provenant de la GDL vers l'électrode

$$-\frac{(c_e^*)^N - (c_e^*)^{N-1}}{\Delta \xi_e} + \frac{R_{de}}{R_{dg}} \cdot (c_c^* - (c_e^*)^N) - \frac{i_c \cdot R_{de}}{4 \cdot F \cdot c^{ref}} \cdot (c_e^*)^1 \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^1}{b}\right) \frac{\Delta \xi_e}{2} = 0 \quad (\text{D.11})$$

Les inconnues du vecteur \mathbf{X} sont ensuite déterminées à partir des itérations suivantes

$$(\mathbf{X})^{n+1} = (\mathbf{X})^n - [\mathbf{J}]^{-1} \cdot (\mathbf{F}(\mathbf{X})^n) \quad (\text{D.12})$$

Il faut alors calculer analytiquement la matrice aux dérivées partielles $[\mathbf{J}]$, dites matrice de Jacobi. A titre d'exemple la première ligne s'écrit comme suit :

$$\mathbf{J}(1, 1 : 2 \cdot N) = \left| \begin{array}{cccccccc} \frac{\partial F^1}{\partial \eta_e^1} & \frac{\partial F^1}{\partial \eta_e^2} & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial F^1}{\partial (c_e^*)^1} & 0 & \dots & 0 \end{array} \right| \quad (\text{D.13})$$

où F^1 est la première ligne de la matrice \mathbf{F} . L'opération se répète sur l'ensemble des $2.N$ lignes, \mathbf{J} comporte alors $(2.N)^2$ éléments, nuls pour la plupart. Cette matrice est principalement creuse.

Modèle Fréquentiel

Ce modèle étant linéaire il pourra se résoudre sous la forme classique des systèmes linéaires, à savoir :

$$[\mathbf{A}].(\mathbf{X}) + (\mathbf{B}) = 0 \quad (\text{D.14})$$

où $[\mathbf{A}]$ est une matrice et (\mathbf{B}) le vecteur des conditions aux limites. Ils se construisent à partir des discrétisations du système 2.60. Le vecteur inconnu devient dans ce cas :

$$\mathbf{X} = (\delta\eta^1 \quad \delta\eta^2 \quad \dots \quad \delta\eta_N \quad (\delta c^*)^1 \quad (\delta c^*)^2 \quad \dots \quad (\delta c^*)^N)^T \quad (\text{D.15})$$

La discrétisation s'écrit :

- $i = 1$: entrée du courant protonique dans l'électrode : condition de flux

$$\frac{\delta\eta_e^2 - \delta\eta_e^1}{\Delta\xi_e} - R_e \cdot \delta j - \left(i_c \cdot R_e \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^1}{b}\right) \cdot \left((c_e^*)^1 \cdot \frac{\delta\eta_e^1}{b} + (\delta c e_e^*)^1 \right) + i \cdot \omega \cdot R_e \cdot C_{DL} \cdot L_e \cdot \delta\eta_e^1 \right) \frac{\Delta\xi_e}{2} = 0 \quad (\text{D.16})$$

- $i = 2$ à $N - 1$: transport/transferts des protons dans l'ensemble de l'électrode :

$$\frac{\delta\eta_e^{i+1} - \delta\eta_e^i}{\Delta\xi_e} - \frac{\delta\eta_e^i - \delta\eta_e^{i-1}}{\Delta\xi_e} - \left(i_c \cdot R_e \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^i}{b}\right) \cdot \left((c_e^*)^i \cdot \frac{\delta\eta_e^i}{b} + (\delta c e_e^*)^i \right) + i \cdot \omega \cdot R_e \cdot C_{DL} \cdot L_e \cdot \delta\eta_e^i \right) \Delta\xi_e = 0 \quad (\text{D.17})$$

- $i = N$: aucun courant n'entre dans la GDL, condition de flux nul :

$$-\frac{\delta\eta_e^N - \delta\eta_e^{N-1}}{\Delta\xi_e} - \left(i_c \cdot R_e \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^N}{b}\right) \cdot \left((c_e^*)^N \cdot \frac{\delta\eta_e^N}{b} + (\delta c e_e^*)^N \right) + i \cdot \omega \cdot R_e \cdot C_{DL} \cdot L_e \cdot \delta\eta_e^N \right) \frac{\Delta\xi_e}{2} = 0 \quad (\text{D.18})$$

- $i = N + 1$: aucun flux d'oxygène n'entre dans la membrane, condition de flux nul :

$$\frac{(\delta c_e^*)^2 - (\delta c_e^*)^1}{\Delta\xi_e} - \left(i_c \cdot R_e \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^1}{b}\right) \cdot \left((c_e^*)^1 \cdot \frac{\delta\eta_e^1}{b} + (\delta c e_e^*)^1 \right) + i \cdot \omega \cdot R_{de} \cdot L_e \cdot (\delta c_e^*)^1 \right) \frac{\Delta\xi_e}{2} = 0 \quad (\text{D.19})$$

- $i = 2$ à $N - 1$: transport/transferts de l'oxygène dans l'ensemble de l'électrode :

$$\frac{(\delta c_e^*)^{i+1} - (\delta c_e^*)^i}{\Delta\xi_e} - \frac{(\delta c_e^*)^i - (\delta c_e^*)^{i-1}}{\Delta\xi_e} - \left(i_c \cdot R_e \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^i}{b}\right) \cdot \left((c_e^*)^i \cdot \frac{\delta\eta_e^i}{b} + (\delta c e_e^*)^i \right) \right)$$

$$+ i \cdot \omega \cdot R_{de} \cdot L_e \cdot (\delta c_e^*)^i \Delta \xi_e = 0 \quad (D.20)$$

– $i = 2.N$: entrée du débit d'oxygène provenant de la GDL vers l'électrode

$$- \frac{(\delta c_e^*)^N - \delta (\delta c_e^*)^{N-1}}{\Delta \xi_e} - \left(i_c \cdot R_e \cdot \exp\left(\frac{\eta_e^N}{b}\right) \cdot \left((c_e^*)^N \cdot \frac{\delta \eta_e^N}{b} + (\delta c_e^*)^N \right) \right. \\ \left. + i \cdot \omega \cdot R_{de} \cdot L_e \cdot (\delta c_e^*)^N \right) \cdot \frac{\Delta \xi_e}{2} - \frac{R_{de} \cdot \tau}{R_{dg}} \left(\frac{\delta c_c^*(\xi_c)}{\sinh(\tau)} - \coth(\tau) \cdot (\delta c_e^*)^N \right) = 0 \quad (D.21)$$

Une fois les matrices **[A]** et **(B)** créées, il vient la solution **X** telle que :

$$\mathbf{X} = -(\mathbf{B}) \cdot [\mathbf{A}]^{-1} \quad (D.22)$$

Le vecteur inconnu **X** est ensuite calculé pour chacune des fréquences $f = 2 \cdot \pi \cdot \omega$.

Analyse des mesures m_1 à m_4 lors du fonctionnement du stack en conditions dégradantes.

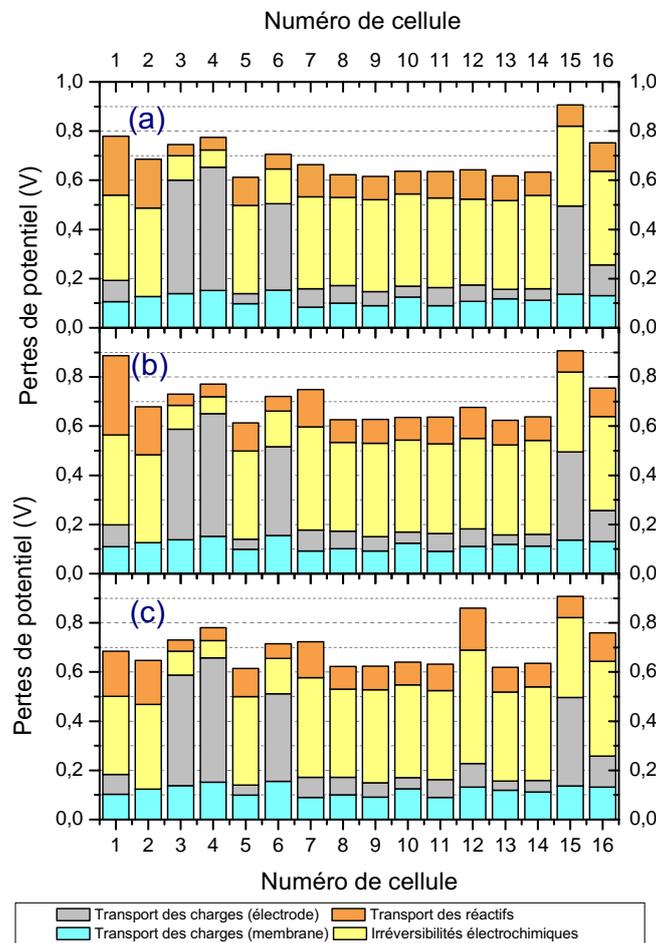


FIGURE E.1: Histogrammes de performances des trois mesures (a) m_1 , (b) m_2 et (c) m_4 . Ils sont calculés à partir du Tableau E.1

Les résultats synthétisés ici concernent l'analyse des mesures présentée au Chapitre 4, section 3. Les histogrammes de performances ainsi que les paramètres du modèle sont présentés ici pour les

mesures m_1 , m_2 et m_4 . Les mesures m_3 ne sont pas présentées à cause de la trop forte instabilité de la tension des cellules lors de la mesure.

Mesures	Cellule	R_{dg} (s/m)	b (V)	C_{dl} (F/m ²)	Re ($\Omega \cdot m^2$)	Rm ($\Omega \cdot m^2$)
m_1	1	199	0,07	185	7,56E-06	9,21E-06
	2	175	0,08	176	3,11E-12	9,86E-06
	3	68	0,07	638	6,90E-05	1,02E-05
	4	56	0,09	375	1,32E-04	1,17E-05
	5	68	0,16	188	5,08E-06	7,44E-06
	6	61	0,10	269	6,59E-05	1,17E-05
	7	126	0,16	207	9,87E-06	8,05E-06
	8	63	0,19	185	9,83E-06	7,74E-06
	9	65	0,19	165	7,67E-06	6,88E-06
	10	77	0,18	155	5,93E-06	9,66E-06
	11	76	0,17	203	9,12E-06	6,87E-06
	12	105	0,14	180	8,05E-06	9,03E-06
	13	69	0,17	222	4,77E-06	8,85E-06
	14	61	0,19	171	6,32E-06	8,40E-06
	15	111	0,14	118	4,25E-05	1,05E-05
	16	128	0,16	164	1,64E-05	1,18E-05
m_2	1	206	0,09	213	9,13E-06	8,99E-06
	2	132	0,17	264	8,37E-06	8,00E-06
	3	77	0,08	486	5,46E-05	1,04E-05
	4	55	0,09	395	1,68E-04	1,16E-05
	5	84	0,14	183	5,47E-06	7,45E-06
	6	60	0,10	323	8,64E-05	1,13E-05
	7	186	0,08	156	3,05E-06	9,26E-06
	8	68	0,18	168	8,12E-06	7,93E-06
	9	86	0,16	172	7,40E-06	7,24E-06
	10	78	0,18	149	6,94E-06	9,24E-06
	11	85	0,16	180	5,88E-06	7,58E-06
	12	184	0,12	198	8,07E-06	8,90E-06
	13	77	0,16	216	4,44E-06	9,01E-06
	14	69	0,19	160	4,26E-06	8,85E-06
	15	108	0,14	112	4,36E-05	1,01E-05
	16	136	0,17	151	1,47E-05	1,20E-05
m_4	1	175	0,06	173	5,89E-06	9,78E-06
	2	145	0,11	225	7,15E-06	8,07E-06
	3	70	0,07	541	5,89E-05	1,08E-05
	4	55	0,09	414	1,73E-04	1,17E-05
	5	84	0,15	191	4,90E-06	7,48E-06
	6	58	0,10	305	9,49E-05	1,12E-05
	7	143	0,11	202	8,67E-06	8,07E-06
	8	64	0,19	183	9,83E-06	7,55E-06
	9	75	0,17	170	6,77E-06	7,19E-06
	10	84	0,17	166	6,64E-06	9,20E-06
	11	82	0,16	184	6,51E-06	7,37E-06
	12	60	0,21	168	1,61E-12	1,09E-05
	13	69	0,16	224	4,82E-06	8,69E-06
	14	65	0,19	170	4,99E-06	8,34E-06
	15	109	0,13	130	4,66E-05	1,00E-05
	16	134	0,16	170	1,76E-05	1,14E-05

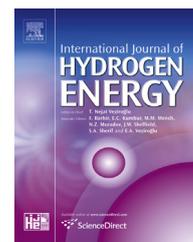
TABLE E.1: Tableau des paramètres

Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters

Cette annexe présente l'article publié dans "*International Journal of Hydrogen Energy*" concernant la construction d'un modèle multiphysique d'impédance. Elle vient en complément du Chapitre 2 où seulement une partie des équations du modèle est présentée.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters

S. Chevalier^{a,b}, D. Trichet^a, B. Auvity^{b,*}, J.C. Olivier^a, C. Josset^b,
M. Machmoum^a

^a IREENA, University of Nantes, Saint-Nazaire, France

^b Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (CNRS UMR 6607), Polytech Nantes, University of Nantes, Rue C. Pauc, BP 50609, 44 306 Nantes, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2012

Received in revised form

10 April 2013

Accepted 12 April 2013

Available online 27 May 2013

Keywords:

PEMFC modelling

EIS modelling

Flooding

Default detection

Fuel cell diagnostic

ABSTRACT

The present paper proposes a new 2D modelling of ac impedance spectra of polymer electrolyte fuel cells (PEMFC). The computational domain includes the Membrane Electrode Assembly, the Gas Diffusion Layers and the channels on both the anode and cathode sides. The model takes into account the main fuel cell phenomena, i.e. reactants, charges transport and transfer and electrochemical reactions. First, the partial differential equations are solved in the steady state regime, then in the frequency domain in order to obtain the cell dynamic behaviour at different potentials. Experimental PEMFC impedance spectra are satisfactory reproduced over a relative large potentials range using only one set of model parameters. Numerical analysis of the key model parameters linked to the cell flooding state has been done. It is concluded that at least two impedance spectra at low and high potential are needed in order to discriminate the nature and the location of the cell degradations (anode or cathode, electrode or GDL). Based on a least square criterion, the model inversion is presented and several cell flooding scenarios have been precisely identified.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

For many years now, fuel cells, and more especially Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells, have been considered very promising as a replacement, in the long run, for the conventional internal combustion engine in transport applications because of their high efficiency and low pollutant emissions [1]. Recent literature [2] has shown that it is possible to reach a 40% tank to wheel efficiency, that is already higher than the actual internal combustion engine. Nevertheless, the reliability and life time have still to be improved: some major performance degradations may occur after a thousand of operating hours, whereas the next Department of Energy

(DoE) targets, for transportation applications, are 5000 operating hours and less than 10% performance decay for commercialized fuel cell's in 2015.

The main solutions to enhance fuel cell performances are both to upgrade the design and to optimize the operating conditions in order to avoid premature wear. As it has been reviewed by Schmittinger et al. [3], water management is one of the biggest issue that may lead to the following degraded states:

- in case of low water content, the polymer membrane gets dry which increase the ohmic losses and may lead to the membrane perforation.

* Corresponding author. Tel.: +33 2 40 68 31 49; fax: +33 2 40 68 31 40.

E-mail address: bruno.auvity@univ-nantes.fr (B. Auvity).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.057>

Nomenclature			
<i>Parameters and variables</i>		S	dimensionless parameters sensitivity
c	molar concentration, mol m ⁻³	T	operating temperature, K
C _{DL}	double layer capacity, F m ⁻²	u	reactant velocities, m s ⁻¹
D	Fick diffusion coefficient, m ² s ⁻¹	Z	cell impedance, Ω
E	electrical potential, V	<i>Greek letters</i>	
E ^{ref}	theoretical open circuit voltage, V	α	charge transfer coefficient, –
F	Faraday constant, 96,485 C mol ⁻¹	ε	Gas Diffusion Layer (GDL) porosity, –
f	reduced Faraday's constant (F/(R·T)), V ⁻¹	Φ	impedance argument, rad
i _k	exchange current density, A m ⁻²	ρ	density, kg m ⁻³
I	electrical current, A	σ	electrical conductivity, S m ⁻¹
j	current density, A m ⁻²	ω	angular frequency, s ⁻¹
L _{cell}	fuel cell length, m	<i>Subscripts and superscripts</i>	
l _c	channel width, m	A	anode
M	molar mass, kg mol ⁻¹	C	cathode
p	operating pressure, Pa	h	hydrogen
Q _v	volumetric flow rate, L min ⁻¹	M	membrane
		o	oxygen

- in case of excessive liquid water, the catalyst layer floods which increase the electrodes degradation.
- when GDL and/or catalyst layers are flooded, fuel or oxidant starvations occur which increases the cell corrosion.

Thus, the diagnosis methods developed for fuel cells have to provide efficient tools to enhance the water management through the determination of optimal working conditions. During the fuel cell design process, some of them may also be used for a fine characterization of cell components contribution to the fuel cell performances. Several methods have been listed through literature like Electrochemical Impedance Spectroscopy (E.I.S.) [4], pressure drop measurements [5], current density mapping [6]. All these techniques allow to identify the fuel cell's state of health: any deviation from a reference state obtained with optimal water management can then be linked to a poor water management. The cell operating conditions may then judiciously be adapted to retrieve the reference state. It is important to note that degraded cell performance due to drying is much easier to detect than flooding; dried cell is mainly characterized by a low ionic conductivity of the membrane though water flooding may recover different aspects: gas channel clogging and/or GDL pore filling and/or catalyst layer flooding.

In this paper, the retained diagnosis method is E.I.S. because it provides a non-invasive diagnostic that may be run while the fuel cell is operating. Besides, the high quantity of informations provided by this technique allows to discriminate the contribution of each loss term on the cell performance. Therefore, E.I.S. is currently becoming a standard in research laboratories [4]. However, a cell model has to be used in order to extract quantitative results in terms of diagnostic and cell characterization. The most common model is the so-called Randles circuit model developed in 1947 and it is still used up to now. Some authors [7,8] have developed powerful diagnostic tools based on this approach; the various cell states of health (healthy, partially flooded or dried) have been correlated to ranges of values for a limited number of cell parameters. Moreover, the fast resolution of this kind of

model allow to perform an on-line diagnostic on a whole stack where each cell impedance can be measured and analysed. Nevertheless, the relative simplicity of this model hides a heavy experimental procedure: each model parameters have to be fitted over the entire range of envisaged operating points and in most cases, the healthy or degraded parameters values cannot be generalized because they are strongly linked to the cells and its operating conditions. Moreover, only a global view of the degradation on the cell is obtained from this method, although the cell degradations are in most cases localized in a specific part of the cell: anode/cathode GDL, anode/cathode electrodes, channels...

Hence, the identification of these local degradations requires a cell impedance modelling alternative to the Randles circuit model. Physical models based on partial differential equations developed by Springer et al. [9] and Eikerling et al. [10] at the end of the nineties are particularly well suited as they propose a local resolution of the cell dynamic behaviour. Similar works have also been published by Bautista et al. [11] in 2004 where a pseudo 2D model is presented, based on the flood agglomerate model. However, this physical models have never been used as a diagnostic tool due to high computational time. More recently, two others a.c. PEMFC models have been published by Hinaje et al. [12] and Kulikovskiy [13]. Hinaje et al. have studied only the cell behaviour at a unique very low frequency (1 mHz) to numerically detect a cell degradation through the GDL. Then, the pseudo 2D Kulikovskiy's model is mainly focused on the low frequency loop (below 0.1 Hz) measured by Scheinder et al. [14]. These later had linked this loop to the gas channel oscillations that it has been numerically proved by Kulikovskiy's model. Nevertheless, any experimental validation has been performed on this both modelling.

In the present work, a fully 2D numerical modelling of PEM fuel cell is proposed based on physical partial differential equations in order to compute the cell impedance over a large range of frequencies. The transport species and transport charge equations are written in steady state conditions, Section 2.1, as well as in periodic conditions, Section 2.2, and

resolved using a Finite Elements Method, Section 2.4. Contrary to the model based on the Randles approach, a limited number (7) of physical properties of the Membrane Electrode Assembly have to be adjusted to fit the calculated impedance to available experimental data of the literature over a large range of cell potential, Section 2.5. A discussion is provided Section 2.6 on the relation between a cell performance degradation due to water flooding or drying and the variation of four physical parameters of the model i.e. anode and cathode exchange currents, anode and cathode GDL (Gas Diffusion Layer) porosity. As the model is intended to be used as a diagnostic tool, the evaluation of the model outputs sensitivity to the parameters changes has to be performed. The sensitivity of the model is assessed in Section 3 where sensitivity maps are drawn for these four parameters. Finally, degraded cell impedances are numerically produced and a classical inverse method is employed to identify the degraded parameters, Section 4.

2. Numerical model

2.1. Steady state modelling

The model is based on the classical PEM fuel cell structure. The retained geometry is two dimensional including the gas channels (for air and hydrogen), the Gas Diffusion Layer (GDL) and the membrane electrode assembly (MEA), see Fig. 1. The fuel cell behaviour is modelled using a set of partial derivatives equations. They are reported in Table 1 for the steady state field. The model is based on the fundamental fuel cell phenomena, i.e. species and charges transport/transfer along with the electrochemical reactions.

The considered species are the reacting air (oxygen + nitrogen), the fuel (hydrogen) and water in its vapour phase (fully humidified gases). Channel transport mechanisms have been modelled as Rao et al. [15], i.e. gases are transported by diffusion as well as by advection. The gas flows are considered as laminar and pressure drops are neglected. Thus the species molar concentrations are obtained with Equation (2) and the gases velocities with the continuity Equation (3). Through the GDL, Fick's law has been used instead of the Stefan Maxwell equations. It has been shown [4] that Fick's law can be used when appropriate gas diffusion coefficients are adopted. To take into account the porous structure of the GDL, an effective diffusion coefficient has been obtained from Bruggeman's law i.e. $D^{eff} = D \cdot \varepsilon^{1.5}$, with ε the GDL porosity.

Two different kind of charges can be found in the PEMFC, i.e. electronic charges through the GDL and ionic charges through the membrane. The transfer of both charges is modelled with Ohm's law (Equations (4) and (5) respectively). In the present approach, the membrane conductivity has been taken constant. Although many authors [16,17] have shown it is a function of the membrane water content, this choice is justified by the following arguments:

- the interaction between ionic transport and membrane water content is still not well understood. Several authors have proposed different relations between the gases relative humidity and membrane conductivity [18] and no scientific consensus has been found up to now.
- the model has been developed in order to identify a cell state of health and the membrane conductivity is a key parameter. However the influence of membrane conductivity on the cell impedance is sensible only at very high frequency modifying the sole real part of the impedance. Thus, it has been judged more appropriate to keep the membrane conductivity constant and fit the value with experimental data. A deviation from a healthy state due to membrane drying is quite easily detectable through a shift in the value of the real part of the impedance.

Finally, electrochemical reactions have been modelled through plane catalyst layers. Eikerling et al. [19] have shown that this assumption remains valid as long as the ionic conductivity stays high and the oxygen is well transported through the catalyst layers. Consequently, the present model stays predictive with a well humidified ionomer and if the oxygen diffusion losses through the electrodes can be neglected compared to these of the GDL. Thus, the oxygen reduction will be modelled thanks to the Tafel law's (eq. (6)) and the hydrogen oxidation thanks to the Butler–Volmer equation (eq. (7)). The anodic charges transfer coefficients may be considered equals to the HOR [20], so the Butler–Volmer's law has been reduced to its hyperbolic form.

2.2. Periodic modelling

The steady state model is transposed in the frequency domain using the Laplace transform. A new set of equations is obtained reproducing the cell dynamic behaviour, see Table 2. The variables of the Equations (1)–(7) are decomposed into a real and imaginary part: $\phi(x, y, t) = \phi(x, y) + \delta\phi(x, y, \omega) \cdot e^{i\omega t}$. The dynamic field $\delta\phi(x, y, \omega)$ is then extracted after subtracting the

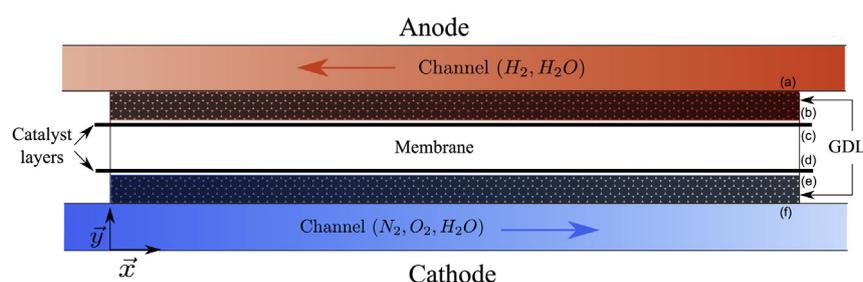


Fig. 1 – Scheme of a PEM fuel cell.

Table 1 – Equations of the steady state model. The subscript k is linked either to the anode or cathode domain.

Description	General form of equations
Species transport (GDL)	$\nabla \cdot (-D_k \cdot \varepsilon^{1.5} \nabla c_k) = 0$ (1)
Species transport (Channels)	$\nabla \cdot (-D_k \nabla c_k) + \nabla (u_k \cdot c_k) = 0$ (2)
Continuity (Channels)	$\nabla \cdot (u_k \cdot \rho_k) = -\frac{D_k \cdot M_k}{l_c} \frac{\partial c_k}{\partial y} \Big _{y=b,e}$ (3)
Electronic transport (GDL)	$\nabla \cdot (-\sigma_G \nabla E_k) = 0$ (4)
Ionic transport (Membrane)	$\nabla \cdot (-\sigma_M \nabla E_M) = 0$ (5)
Anodic Butler–Volmer's law	$j_a(x) = 2 \cdot i_a \frac{C_h}{C_h^{ref}} \sinh[\alpha_a \cdot f \cdot (E_A - E_M)]$ (6)
Cathodic Tafel's law	$j_c(x) = i_c \frac{C_o}{C_o^{ref}} \exp[\alpha_c \cdot f \cdot (E^{ref} + E_M - E_C)]$ (7)

permanent terms $\phi(x, y)$. The second order harmonics are also neglected.

Due to the non-linear relations that exist between the different variables (concentrations, velocities and potentials field), the periodic field depends on the static field as it can be seen through the Equations (10), (11), (14) and (15). Species and electrical dynamic capacities appear specially through

Equations (9–11) and (14,15). In the electrodes, they are due to the double capacity layer between the ionomer of the membrane and the carbon fibres of the GDL. But charge storage are neglected in the GDL and the membrane.

From this model, either the local or the global cell impedance can be extracted at different angular frequencies. The cell impedance has been computed from the local dynamic current densities $\delta j_{a,c}(x)$, knowing the cell operating voltage E_{cell} and over a frequency range from 1 kHz to 10 mHz. The global impedance is then computed by integrating the local current densities over the whole channel length, boundary (f) on Fig. 1.

$$Z(\omega, E_{cell}) = -\frac{1}{L_{cell}} \int_0^{L_{cell}} \frac{\delta E_{cell}}{\delta j(y, \omega)} \cdot dy \quad (8)$$

2.3. Boundary conditions

The cell potential is imposed between the boundaries (a) and (f) on Fig. 1. The anode potential is taken as the reference voltage, i.e. 0 V. The current densities are then computed from the electrochemical reactions, Equations (6) and (7) for the steady state model and Equations (14) and (15) for the periodic model. Then, the charges continuity between the GDL and the membrane are ensured through the boundaries (b) and (c) at the anode, i.e.:

$$\sigma_A \frac{\partial E_A}{\partial x} \Big|_b = -\sigma_M \frac{\partial E_M}{\partial x} \Big|_c \quad (16)$$

The same conditions are applied at the cathode through the boundaries (d) and (e). Concerning the species transport, the following properties are imposed: the inlet velocity is computed from the volumetric flow rate, the total pressure p ,

Table 2 – Equations of the periodic state model. The subscript k is linked either to the anode or cathode domain.

Description	General form of equations
Species transport (GDL)	$i \cdot \omega \cdot \delta c_k + \nabla \cdot (-D_k \cdot \varepsilon^{1.5} \nabla \delta c_k) = 0$ (9)
Species transport (Channels)	$i \cdot \omega \cdot \delta c_k + \nabla \cdot (-D_k \nabla \delta c_k) + \nabla (u_k \cdot \delta c_k + \delta u_k \cdot c_k) = 0$ (10)
Mass conservation (Channels)	$i \cdot \omega \cdot \delta \rho_k + \nabla \cdot (u_k \cdot \delta \rho_k + \delta u_k \cdot \rho_k) = -\frac{D_k \cdot M_k}{l_c} \frac{\partial \delta c_k}{\partial y} \Big _{y=b,e}$ (11)
Electronic transport (GDL)	$\nabla \cdot (-\sigma_G \nabla \delta E_k) = 0$ (12)
Ionic transport (Membrane)	$\nabla \cdot (-\sigma_M \nabla \delta E_M) = 0$ (13)
Anodic Butler–Volmer's law	$\delta j_a(x) = \frac{2 \cdot i_a}{C_h^{ref}} \{C_h \cdot \alpha_a \cdot f \cdot (\delta E_A - \delta E_M) \cdot \cosh[\alpha_a \cdot f \cdot (E_A - E_M)] + \delta c_h \cdot \sinh[\alpha_a \cdot f \cdot (E_A - E_M)]\} + i \cdot C_{DL} \omega \cdot (\delta E_A - \delta E_M)$ (14)
Cathodic Tafel's law	$\delta j_c(x) = \frac{i_c}{C_o^{ref}} \exp[\alpha_c \cdot f \cdot (E^{ref} + E_M - E_C)] \cdot \{C_o \cdot \alpha_c \cdot f \cdot (\delta E_M - \delta E_C) + \delta c_o\} + i \cdot C_{DL} \omega (\delta E_M - \delta E_C)$ (15)

the temperature T and the reactants relative humidity. Channel outlets are considered as open boundaries.

For the periodic resolution the cell potential has been replaced by a perturbed δE_{cell} potential taken equal to 10% of the cell voltage. The dynamic inlet velocities are set to zero for each gases because they are not time dependant, thus their frequency transformed are null.

2.4. Numerical resolution

The previous equations have been solved with the finite elements method using the software COMSOL[®]. Mesh convergence has been judged satisfactory with 11,000 squares elements in the computational domain (100 mm length by 2.689 mm width, see below). The impedance computation is solved in two steps: first the static field (knowing the cell's potential), then the periodic field around this steady state. Then a parametric sweep on the frequency is done. Thus, the direct model resolution needs two serial calculations and a parametric sweep to obtain the complete cell impedance for different frequencies and one potential.

2.5. Model validation

Experimental data reported in Ciureanu et al. [21] have been used to validate the model. Their experimental conditions are in the validity domain of our model, they have run their cells under high humidified conditions (low temperature, low pressure and water saturated reactants, see Table 3). Thus, constant membrane conductivity and plane electrodes can be rightly assumed. In addition, several cell's impedance measurements plotted in Nyquist and Bode plot are presented in Ref. [21] for the same operating conditions (cell temperature, reactant stoichiometry, inlet gas relative humidity, inlet gas temperature) but for different operating voltages. The values of the design parameters and the operating conditions shown

in Table 3 are obtained from Ref. [21]. The physical properties like GDL porosities, GDL conductivity, the reversible potential, etc., have been taken from the literature. Finally only seven parameters have been adjusted to fit the model results on the experimental data: the membrane conductivity, the exchanges currents, the charge transfer coefficients and the gas diffusion coefficients for both anode and cathode, and the double layer capacity.

As can be seen on Fig. 2, the model presents a good agreement with the experimental data, especially at high potential. At low operating voltage, although a model's deviation from experimental data can be noticed, the fuel cell behaviour has been correctly caught by the model: the mass diffusion loop grows as the cell voltage decreases. The models is clearly able to reproduce the experimental cell behaviour: the mass diffusion loop starts growing from 0.84 [V] to become larger than the kinetic loop at lower voltages. The main deviation from experimental data may be attributed to the rather simple electrochemical reactions taken into account in the model i.e. the Tafel's law with plane electrodes. At high current density (or low cell potential), catalyst layers cannot be considered as a homogeneous material because of gas diffusion limitations which may be considered with a thick electrodes model, as proposed by A. A. Kulikovskiy [13]. Moreover, at these low voltages, liquid water has a significant impact on cell's performances and this has not be taken into account in the model. Nevertheless, as it is also presented on Bode plot (Fig. 3) the model stay predictive over the whole frequencies range.

2.6. Relations between cell degradations and the model parameters changes

As it is reported in Section 2.1, the present model does not directly take into account the liquid water presence in the cell as only water vapour is modelled. However, liquid water flooding may be simulated using the present model through the appropriate modifications of the physical properties of the MEA (Table 3), namely the GDL porosities and the catalyst exchange currents. A healthy cell is depicted on Fig. 4(b) and this cell state of health is simulated with the model using the nominal values of the MEA physical properties.

Drying state (a) is the easiest degradation to detect. The global membrane conductivity is estimated from high frequency excitation, i.e. 2 kHz. If its value decreases from the reference state, 0.45 [S/cm] in the present base case, it can be concluded that the cell is drying. Hinaje et al. [22] have already used this method to determine the humidification state of their cell.

As reported in recent literature [17,23,24], liquid water produced in the cathode catalyst layer, can either stay in the electrodes and overlap the catalyst sites which alters the electrochemical reactions. This situation is called catalyst flooding (c) on Fig. 4. In this case, the electrode active area decreases which is reproduced in the model decreasing the exchange currents, i_a and i_c . Or the produced liquid water may diffuse through the GDL and fill its pores blocking the reactant transport up to the catalyst layer. This situation is referred as GDL flooding (d) on Fig. 4. In this case, the GDL effective porosity on the anode and/or the cathode side, ϵ_a and/or ϵ_c ,

Table 3 – Model parameters.

Description	Value
<i>Design parameters</i>	
Cell's length L_{cell} (m)	0.1
Channel's width l_c (m)	$1 \cdot 10^{-3}$
GDL thickness l_g (m)	$300 \cdot 10^{-6}$
Membrane's thickness l_m (m)	$89 \cdot 10^{-6}$
<i>Physical properties</i>	
Membrane conductivity σ_M (S/m)	0.45
Anodic exchange current i_a (A m^{-2})	80
Cathodic exchange current i_c (A m^{-2})	$6.8 \cdot 10^{-2}$
Anodic charge transfer coefficient α_a	1
Cathodic charge transfer coefficient α_c	0.583
GDL porosity ϵ (–)	0.43
Double layer capacity C_{DL} (F/m^2)	240
<i>Operating conditions</i>	
Temperature T (K)	313
Absolute pressure p (bar)	1
Hydrogen flow rate Q_h (L/min)	0.16
Air flow rate Q_o (L/min)	0.4
Hydrogen relative humidity (%)	100
Air relative humidity (%)	100

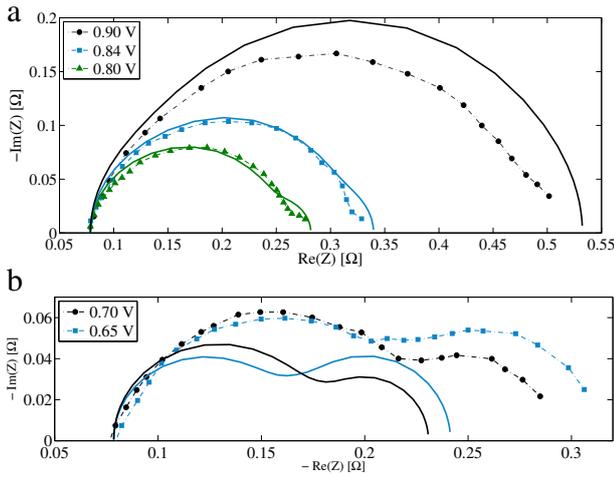


Fig. 2 – Confrontation of the calculated complex cell impedance (solid line) with the impedance measurements reported in Ref. [21] (dash-dot line) represented in the Nyquist diagram. (a) shows the complex impedance for high value of the cell voltage while on (b) impedances obtained at low voltage are plotted.

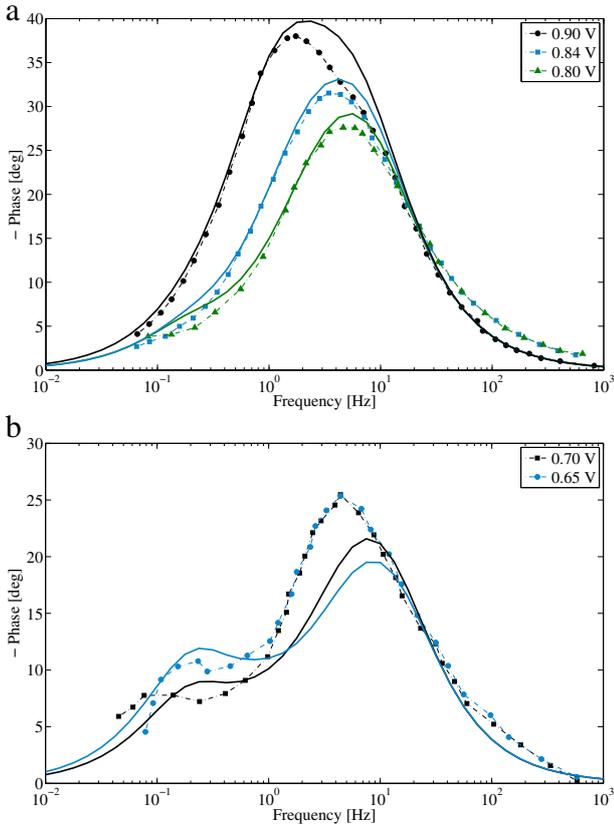


Fig. 3 – Confrontation of the calculated complex cell impedance (solid line) with the impedance measurements reported in Ref. [21] (dash-dot line) represented in the Bode diagram. (a) shows the complex impedance for high value of the cell voltage while on (b) impedances obtained at low voltage are plotted.

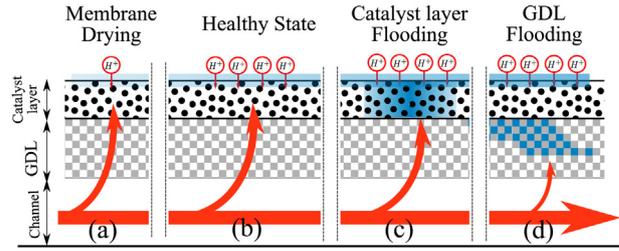


Fig. 4 – Scheme of different cell states of health. From a reference state (healthy state), PEMFC performance may be degraded by either a drying state or flooding states. These latter may occur in the GDL (GDL flooding) as well as in the electrodes (catalyst flooding).

decreases. Finally, this both case of flooding may occur as well as at cathode and anode side.

If liquid water invades the gas channels without being removed, the channels get clogged. This case will not be considered for the moment with the present model.

3. Assessment of the model sensitivity to parameters changes

Before using the PEMFC impedance model presented in the Section 2 to detect degraded cell parameters, the assessment of the model sensitivity to parameter changes has to be done. Indeed, the model outputs has to be sensitive enough to the variations of the parameters i_a , i_c , ε_a and ε_c to envisage to use the model to detect cell flooding and discriminate a flooding scenario among the fourth presented above: catalyst flooding on the anode or cathode side, GDL flooding on the anode or cathode side. To conduct this sensitivity study, several model outputs may be considered i.e. the real/imaginary part, the phase or the module of the complex cell impedance. Preliminary tests have shown that the cell impedance phase, $\Phi(\omega, E_{cell})$, presents a good sensitivity to changes of the considered cell parameters. As shown in Equation (8), the complex cell impedance is a function of the cell voltage and the frequency, so the phase. A sensitivity coefficient denoted S based on the relative variation of the phase to the variation of a parameter β has been built and is written as follows:

$$S_\beta = \nabla_\beta \Phi(\omega, E_{cell}) \cdot \frac{\beta}{\bar{\Phi}(E_{cell})} \quad (17)$$

where β is equal to i_a , i_c , ε_a or ε_c . The ratio $\beta/\bar{\Phi}(E_{cell})$ has been added in order to obtain a dimensionless sensitivity. $\bar{\Phi}(E_{cell})$ is defined as the mean phase over the frequency range for the operating voltage E_{cell} .

Another quantity of interest in a sensitivity study is the correlation coefficient between two sensitivity coefficients established on two distinct parameters. It is written as follows:

$$R(S_{\beta_1}, S_{\beta_2}) = \frac{\text{cov}(S_{\beta_1}, S_{\beta_2})}{\sigma_{S_{\beta_1}} \cdot \sigma_{S_{\beta_2}}} \quad (18)$$

where $\text{cov}(S_{\beta_1}, S_{\beta_2})$ is the covariance matrix of the parameters sensibilities S_{β_1} and S_{β_2} and $\sigma_{S_{\beta_{1,2}}}$ their standard deviation.

Fig. 5 presents the sensitivity maps for the four parameters ε_a , ε_c , i_a , i_c i.e. the evolution of the sensitivity coefficients in function of the cell potential and the frequency. When comparing the magnitudes of the sensitivity coefficients for the four parameters, the sensitivity coefficient to the anode GDL porosity, ε_a , is seen to be at least one order of magnitude lower than that for the other three parameters: hydrogen transport through the GDL is not a limiting process, thus anode GDL porosity variations have no significant impact on the global cell impedance. A change in this parameter will then not be detectable. This means also that, for the considered cell with the physical parameters shown in Table 3, the anode GDL is not sensitive to flooding (relatively to the other cell elements).

As far as the cathode GDL porosity sensitivity is concerned, a region of high sensibility is revealed for the lowest frequencies in the range of about 0.5 V. A change in the cathode GDL porosity induces a significant change in the impedance phase. The oxygen transport being the most limiting process at low voltage, it is then not surprising that cathode GDL porosity is a sensible parameter at low frequencies. This implies that if the detection of cathode GDL porosity is to be done, it has to be undertaken in this frequency range for this cell potential.

For the anode exchange current, two regions of high sensibility are observable: at relatively high potential (about 0.9 V) for intermediate values of frequency and at very low potential (0.4 V) for high frequency. For the cathode exchange current, a region of highest sensibility is revealed for high cell potential (0.9 V) in the low frequency range.

This first overview of parameters sensitivities suggests that three of the considered parameters can be identified independently from each others. The cathode GDL porosity at rather low voltage (0.5 V) and the exchange currents at high

potential (0.9 V). Therefore, two cell potentials seem to be of interest: high (around 0.9 V) and low potential (around 0.5 V). However, the exchange currents sensitivity maps are quite similar even on high voltage, see Fig. 5. Although these characterize two distinct cell areas (respectively anode and cathode electrode), if their own signature are recorded at the same frequencies, it won't be able to identify them separately. Thus, in order to check if this three parameters are not correlated to each others at this two cell potentials, the correlation matrix are computed:

$$R_{0.9} = \begin{pmatrix} \varepsilon_c & i_a & i_c \\ \varepsilon_c & 1 & 0.15 & 0.84 \\ i_a & & 1 & 0.05 \\ i_c & & & 1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

$$R_{0.5} = \begin{pmatrix} \varepsilon_c & i_a & i_c \\ \varepsilon_c & 1 & 0.19 & 0.28 \\ i_a & & 1 & 0.99 \\ i_c & & & 1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

The exchange currents i_a and i_c are uncorrelated at 0.9 V, the correlation coefficient being close to zero. i_a and ε_c are also poorly correlated. However ε_c and i_c are highly correlated but, at this cell potential, the cell is insensitive to ε_c so that the detection of i_c is not to be perturbed by ε_c .

At 0.5 V, the cell potential where the sensitivity on ε_c is the highest, both the correlations between ε_c and the other two parameters are weak, so that the detection of ε_c is not to be perturbed.

To conclude, in order to identify a variation of the three physical parameters, ε_c , i_a and i_c , the cell impedance phases are needed both at low and high potential. This result is in agreement with the findings of Springer et al. [9] where they show that different cell potentials are needed to fit the parameters of a predictive cell model, and so an accurate cell

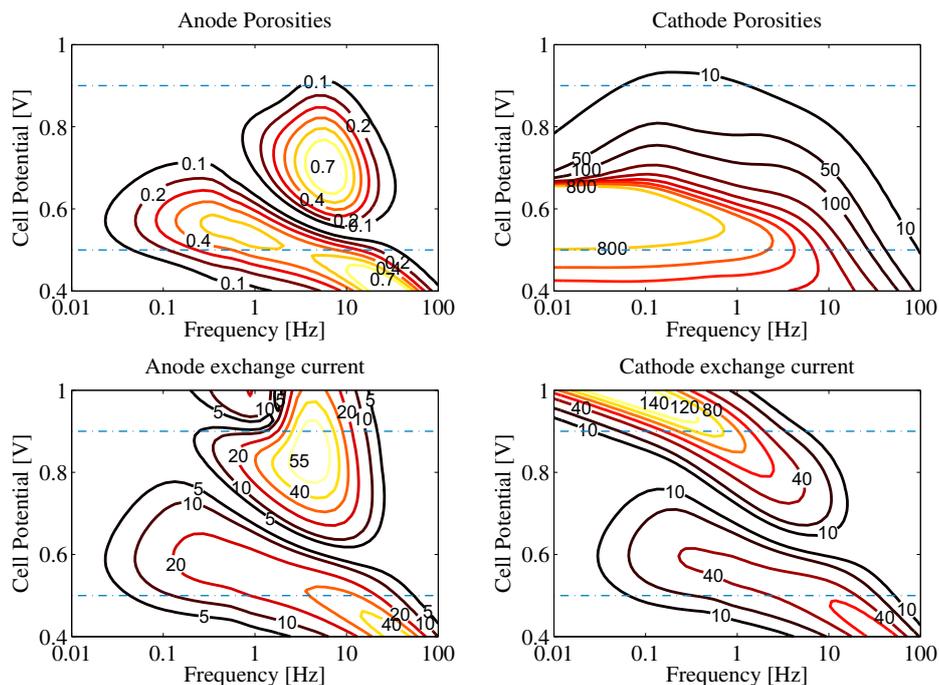


Fig. 5 – Sensitivity maps for the four parameters ε_a , ε_c , i_a , i_c : contour lines of the sensitivity coefficient S are plotted.

diagnostic tool. However, this result was based on a dynamic cathode model only. The present study generalizes this result for an entire cell model (both anode and cathode) and it is shown that only two cell potentials are sufficient for the identification procedure.

4. Identification of fuel cell degradations

The Section 3 has shown that the model sensitivity to the three parameters ε_c , i_a and i_c , is high enough to undertake the identification of cell defaults. In order to prove the feasibility of cell default identification based on impedance spectra, two degraded cell impedance signatures are generated modifying only one cell parameter for each. An inversion method is implemented and used to retrieve the modified cell parameter.

Fig. 6 presents the impedance spectra in Nyquist plot (6.a) and in Bode plot (6.b) of the reference cell for two cell potentials as well as the impedance spectra for the cell with a degraded catalyst layer at the anode (the exchange current at the anode is set to 20 A m^{-2} instead of 80 A m^{-2} for the reference case) and the impedance spectra with a degraded

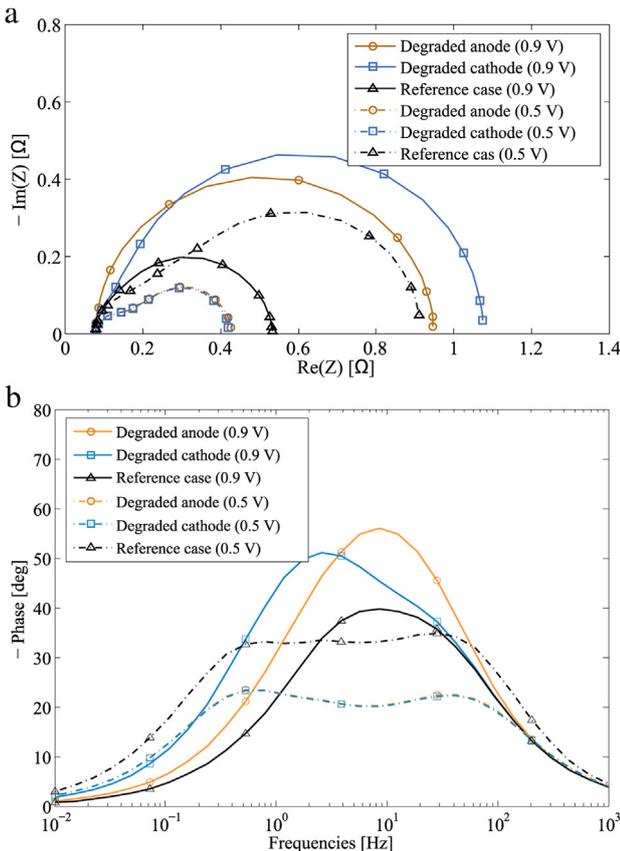


Fig. 6 – Degraded fuel cell signatures at 0.9 V (solid lines) and 0.5 V (dot lines). They have been obtained from degraded anode ($i_a = 10 \text{ A m}^2$) and degraded cathode ($i_c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A m}^2$) exchange currents. The healthy signatures are obtained from the base case value indicated in Table 3. (a) is the complex impedance in Nyquist plot whereas (b) shows the fuel cell phases versus frequencies.

catalyst layer at the cathode (the exchange current at the cathode is set to $2 \cdot 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$ instead of $6.8 \cdot 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$ for the reference case). These degradations may be seen as a homogeneous flooding or an alteration of the catalyst layers either on the anode side or the cathode side.

For the reference case, the impedance spectrum at high potential exhibits a semi-circle representative of the kinetic loop. At lower potential, the impedance spectrum is the superposition of two arcs, the smallest at high frequency being the kinetic loop that has decreased in size compared to high potential, and the biggest at low frequency being the diffusion loop representative of limited mass diffusion in the GDL, known as Warburg impedance.

At high potential in both the degraded cases, the impedance spectrum has increased in size compared to the reference case. The impedance spectra in the degraded cases looks similar. They are dominated by activation losses and then, as the exchange currents have been reduced, these activation losses are bigger and then the kinetic loop has increased.

At low potential, the degraded impedance spectra has decreased in size compared to the reference case. In this range of potential, Fig. 5 shows that the cell impedance is weakly sensitive to current exchange variation. Therefore, we might expect no change on the cell impedance. However, the produced current has decreased and then, the mass diffusion effects are less pronounced. Consequently the impedance gets smaller.

A classical inverse method (gradient algorithm [25]) has been implemented with a less square criterion Λ over the whole frequency range and the both voltages. The criterion Λ is written below:

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_n \sum_k (\Phi(\omega^k, E_{\text{cell}}^n) - \Phi_m(\omega^k, E_{\text{cell}}^n))^2 \quad (21)$$

where $\Phi(\omega^k, E_{\text{cell}}^n)$ is the cell impedance argument computed by the model and $\Phi_m(\omega^k, E_{\text{cell}}^n)$ the degraded impedance argument (generally measured but in our case numerically obtained). Ten frequencies logarithmically shared between 100 and 0.1 Hz have been used to performed the inversion.

For each degraded case, where only one degradation is introduced through one parameter, the identification procedure has been run on the electrodes exchanges currents (i_c and i_a) and also on the cathode GDL porosities ε_c . The algorithm (the model inversion) identifies which parameters, among the three, has been degraded using only cell global impedance. The results obtained are summarized in Table 4. The first line gives the degraded value and the other lines the values identified when the criterion Λ reaches 10^{-4} . In all cases, it leads to

Table 4 – Results of identification of cell's degradations for different kind of default. The relative deviation from the reference parameters value is indicated in brackets.

Degraded parameters	$i_a = 20 \text{ A m}^{-2}$	$i_c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$	$\varepsilon_c = 0.25$
$i_a [\text{A m}^{-2}]$	22.5 (−70%)	80 (0%)	80 (0%)
$i_c [\text{A m}^{-2}]$	$6.66 \cdot 10^{-2}$ (−2%)	$2.05 \cdot 10^{-2}$ (−70%)	$6.8 \cdot 10^{-2}$ (0%)
$\varepsilon_c [-]$	0.43 (0%)	0.43 (0%)	0.25 (−42%)

the right identification: the parameters with the highest deviation from its reference value, indicated in brackets, are identified as the degraded parameters.

Thus, the model associated with the identification procedure based on the criterion Λ has been able to discriminate the right degraded electrode, either anode or cathode. Moreover, it has been shown that it is also possible to identify defaults among the GDL and the electrode, particularly on the cathode side.

5. Conclusion

A model based on 2D partial differential equations has been proposed to study the dynamic behaviour of an entire fuel cell (anode, membrane and cathode). The fundamentals fuel cell phenomena, i.e. species transport, charges transport and electrochemical reactions are solved both in the static and in the frequency domain to obtain the so-called fuel cell impedance spectra. The confrontation of the model results with available experimental data of the literature has shown that this approach was able to reproduce the cell dynamic response over a relative large potentials range. Thus, the model proposed here is a relevant tool to characterize the cell state of health, and contrary to static modelling (like polarization curve) more informations concerning the material properties, the electrochemical reactions, transport mechanisms, etc. are retrieved from this dynamic resolution. The present model can be used to characterize and identify intrinsic fuel cell properties more accurately.

Although the water impact on fuel cell properties have not been directly taken into account in the physical equations, the relations between the cell state of health and the model parameters have been exhibited. Then, by using the model as a diagnostic tool, the parameters deviation from their reference value has been successfully quantified to characterize the precise cell flooding. The following general conclusions can be highlighted:

- at least two cell impedances at low and high potentials are needed to fully characterize a PEM fuel cell and then, to detect a parameter deviation from its reference value. The two specific cell potentials identified in the present study are only valid for the considered cell (our set of parameters). In general, they have to be identified from a sensitivity study.
- An anode flooding can be discriminate from a cathode flooding.
- GDL and electrode flooding can also be identified, particularly at the cathode side.

Up to now, the present study is the first to propose the development of a diagnostic tool based on an entire cell physical model. Although this model is not able to perform an on-line diagnostic, it has been shown that it is well suited to accurately identify cell degradations.

In the next future, our work will be focused on the intensive utilization of the present diagnostic method on an experimental single cell and/or a stack under different degraded conditions. Furthermore, the impact of several

degradations occurring at the same time, i.e. GDL and electrode degradations, will be also investigated.

Acknowledgements

This work has been undertaken in the framework of the project PERLE 2 funded by the Pays de la Loire region and monitored by Dr. C. Castelain and Prof. T. Brousse.

REFERENCES

- [1] Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* 2011;88:981–1007.
- [2] Wasselynck G, Auvity B, Olivier J-C, Trichet D, Josset C, Maindru P. Design and testing of a fuel cell powertrain with energy constraints. *Energy* 2012;38:414–24.
- [3] Schmittinger W, Vahidi A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 2008;180:1–14.
- [4] Yuan X, Wang H, Colinsun J, Zhang J. AC impedance characteristics of a 2kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:4365–80.
- [5] Barbir F, Gorgun H, Wang X. Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 2005;141:96–101.
- [6] Schulze M, Gülzow E, Schönbauer S, Knöri T, Reissner R. Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention prediagnostic in fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* 2007;173:19–27.
- [7] Fouquet N, Doulet C, Nouillant C, Dauphin-Tanguy G, Ould-Bouamama B. Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via a.c. impedance measurements. *Journal of Power Sources* 2006;159:905–13.
- [8] Rodat S, Sailler S, Druart F, Thivel P-X, Bultel Y, Ozil P. EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack. *Journal of Applied Electrochemistry* 2009;40:911–20.
- [9] Springer TE, Zawodzinski TA, Wilson MS, Gottesfeld S. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society* 1996;143:587.
- [10] Eikerling M, Kornyshev A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999;475:107–23.
- [11] Bautista M, Bultel Y, Ozil P. Polymer electrolyte membrane fuel cell d.c. and a.c. solutions. *Trans IChemE, Part A* 2004;82:907–17.
- [12] Hinaje M, Nguyen D, Bonnet C, Lapicque F, Raël S, Davat B. 2D modeling of a defective PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36:10884–90.
- [13] Kulikovskiy AA. A model for local impedance of the cathode side of PEM fuel cell with segmented electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 2012;159:F294–300.
- [14] Schneider I a, Freunberger S a, Kramer D, Wokaun A, Scherer GG. Oscillations in gas channels. Part I. The forgotten player in impedance spectroscopy in PEFCs. *Journal of The Electrochemical Society* 2007;154:B383.
- [15] Rao RM, Bhattacharyya D, Rengaswamy R, Choudhury S. A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 2007;173:375–93.

- [16] Zawodzinski T a, Derouin C, Radzinski S, Sherman RJ, Smith T, Springer TE, et al. Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes. *Journal of the Electrochemical Society* 1993;140:1041.
- [17] Weber AZ, Newman J. Transport in polymer–electrolyte membranes I. Physical model. *Journal of the Electrochemical Society* 2003;150:A1008.
- [18] Jiao K, Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science* 2011;37:221–91.
- [19] Eikerling M, Kornyshev A. Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998;453:89–106.
- [20] Barbir F. *PEM fuel cells: theory and practice*, A. Elsevier; 2005.
- [21] Ciureanu M, Roberge R. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes. *Journal of Physical Chemistry B* 2001;105:3531–9.
- [22] Hinaje M, Sadli I, Martin J, Thounthong P, Rae S, Davat B. Online humidification diagnosis of a PEMFC using a static DC – DC converter. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:2718–23.
- [23] Bazylak A. Liquid water visualization in PEM fuel cells: a review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:3845–57.
- [24] Lee D, Bae J. Visualization of flooding in a single cell and stacks by using a newly-designed transparent PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37:422–35.
- [25] Woodbury KA. *Inverse engineering handbook*. CRC Press; 2003.

Table des figures

1	Schéma de l'installation de la centrale de production MYRTE située en Corse.	1
2	Modèles de véhicules équipés d'une pile à combustible alimentant un moteur électrique.	2
1.1	Schéma d'une pile à combustible type PEM.	8
1.2	Image MEB de deux types de GDL différentes, issues de Bazylac et al. [8]. (a) Fibres de carbone tissée (Avcarb 1071) et (b) Fibres de carbone type papier Avcarb p50). Les barres blanches indiquent une longueur de 500 nm.	9
1.3	(a) Image MEB d'une AME Nafion, platine et carbone. (b) Zoom sur un site catalytique.	10
1.4	Formule chimique d'une membrane en polymère perfluoré.	10
1.5	Photo d'un stack MES-SA de 500 W.	11
1.6	Constituant d'une PàC type PEM. Technologie MES-SA.	12
1.7	Exemple de dégradations entraînant un défaut de durabilité ou de fiabilité des PEMFC.	14
1.8	Schéma des interaction de l'eau avec les différents phénomènes électrochimiques à la cathode.	16
1.9	(a) Distribution de températures au sein d'un stack PEMFC, résultat issu de [47]. (b) Propagation d'une dégradation au sein de plusieurs cellules, résultat issu de [48]. Chacune des tranches représente le potentiel dans l'AME d'une cellule.	18
1.10	Schéma des différentes étapes nécessaires au contrôle et à l'optimisation des performances des PàC. Figure issue du FCLAB, Belfort.	19
1.11	(a) Détection de l'eau dans les canaux d'une plaque terminales par méthode RMN. (b) Mesures des densités de courants.	20
1.12	Exemples de mesures d'impédance reportées dans la littérature.	25
1.13	(a) Exemple de circuit électrique équivalent, issu de [68]. (b) Spectre d'impédance présentant une pente à 45° aux hautes fréquences dans le plan de Nyquist [83]. (c) Le Transmissio line equivalent circuit [83].	27
1.14	Résultats numériques de Kulikovsky [91].	29
2.1	Étapes de l'opération d'oxydation de l'hydrogène en présence d'un catalyseur : le platine.	35
2.2	Illustration de l'évolution des surtensions anodique et cathodique	37
2.3	Schéma de la formation d'une capacité double couche	39
2.4	Caractéristique courant/tension d'une cellule de pile à combustible.	43
2.5	Principe de la mesure par spectroscopie d'impédance	44
2.6	Circuit de Randles représentant le comportement dynamique d'une pile à combustible.	46
2.7	Comparaison de l'impédance de stack mesurée et du modèle de Randles. Spectre et Phase.	49
2.8	Impédance de stack dans le plan de Nyquist	50
2.9	Evolution des paramètres de Randles en fonction de la stœchiométrie en air.	50
2.10	Schéma de la géométrie 2D utilisée pour la modélisation multiphysique 2D sous COMSOL®	52
2.11	Coupe 1D de la géométrie présentée Figure 2.10, l'orientation des axes a été conservée. Les deux points séparant chaque domaine symbolisent les électrodes planes.	54
2.12	Schéma du transport d'espèces à l'anode.	55
2.13	Impédances globales de la pile calculées à partir du modèle éléments finis COMSOL®	58

2.14 Comparaison des résultats d'impédance dans les diagrammes de Bode -(c) et (d)- et de Nyquist -(a) et (b)-. Ils sont obtenus pour cinq potentiels différents.	59
2.15 Champ de vitesse adimensionnel u/u^{in} dans des conditions de faibles stœchiométries.	60
2.16 Contour de sensibilité des quatre paramètres étudiés en fonction du potentiel de pile et de la fréquence.	61
2.17 Géométrie du modèle pseudo 2D. Chacune des mailles n est une tranche de la cellule où sont résolus les transferts électrochimiques 1D, cf. Annexe D.	65
2.18 Géométrie 1D adimensionnelle dans l'électrode.	66
2.19 Méthodologie générale employée dans le calcul de l'impédance.	70
2.20 Comparaison des résultats entre une solution analytique et le modèle numérique.	71
2.21 Distributions de surtension et de concentration dans le cœur de pile.	73
2.22 Cartographie de densité de courant (a) et de concentration (b).	73
2.23 Analyse des résultats fréquentiels.	74
3.1 Photographie du banc de mesures MEDISIS.	79
3.2 Schéma du fonctionnement du banc MEDISIS.	80
3.3 Photographie du stack MES-SA	83
3.4 Disposition des cellules dans le stack. Les flux des réactifs indiqués sont ceux dans le manifold d'alimentation du stack.	84
3.5 Disposition des thermocouples au sein du stack.	85
3.6 Caractérisation des pertes de charges du stack avec quatre conditions d'air différentes.	86
3.7 Résultats de caractérisation des pertes de charges mesurées aux bornes du stack suite à un engorgement des canaux.	87
3.8 Schéma du protocole expérimental suivi pour les mesures de caractérisation du stack.	89
3.9 Évolutions du courant, de la tension et de la température du stack au cours du temps	90
3.10 Cartographie de température au sein du stack pour trois courants différents. L'échelle de couleur représente la température en °C.	91
3.11 Courbes de polarisation obtenues avec les conditions opératoires du Tableau 3.2.	92
3.12 Spectre d'impédance issus des mesures n°1 en montée et descente.	93
3.13 Impédance de chacune des cellules dans le stack pour les courants de 10 et 30 A.	93
3.14 Résultats des mesures profilométriques d'une plaque bipolaire	95
3.15 Géométrie équivalente 3D d'une pile sans les dents de la plaque bipolaire.	96
3.16 Exemple d'une fonction présentant des minima locaux dans le plan de ses paramètres.	97
3.17 Résultats d'optimisation multispectre. Un seul jeu de paramètre permet le calcul des trois points de fonctionnement.	101
3.18 Évolution des sensibilités en fonction du potentiel. Pour chacun des points, celle-ci est issue de la moyenne sur l'ensemble des fréquences.	102
3.19 Résultats d'optimisation monospectre. Un jeu de paramètre par point de fonctionnement a été identifié.	104
3.20 Comparaison entre les mesures et le modèle dans le diagramme de Bode. Chacun des points correspond aux fréquences sur lesquelles l'optimisation a été effectuée.	105
4.1 Comparaison des résultats numériques avec les mesures d'impédance du stack pour cinq courants.	109

4.2	Résultats de l'identification des valeurs des paramètres.	110
4.3	Évolution des différentes fréquences caractéristiques, elles sont calculées à partir des valeurs moyennes des paramètres présentées Figure 4.2.	111
4.4	Schéma de la distribution de surtension dans l'électrode et la membrane.	112
4.5	Représentation des densités de courant en fonction de différents nombres d'électrode NE	114
4.6	Synthèse des pertes de potentiel en fonction du domaine, de la position des cellules et pour plusieurs courants.	117
4.7	Courbes de polarisation de trois cellules obtenues à partir de cinq degrés d'humidité différents.	120
4.8	Impédances des cellules 2, 8 et 15 pour cinq courants différents et cinq degrés d'humidité de l'air.	121
4.9	Évolution de la tension moyenne des cellules en fonction du degré d'humidité relative de l'air.	122
4.10	Impact de l'humidité relative de l'air sur les performances.	123
4.11	Comparaisons des pertes de potentiel en montée et en descente.	125
4.12	Schéma du phénomène d'oscillation de la concentration en air dans le long d'un canal d'une cellule.	127
4.13	Résultats de mesures du courant, de la pression et de la tension stack au cours du temps.	129
4.14	Spectres d'impédance des seize cellules du stack.	130
4.15	Comparaison entre le modèle et les mesures pour deux stœchiométrie.	131
4.16	Distribution de densité de courant pour deux stœchiométries.	132
4.17	(a) Impédances segmentées le long du canal. (b) Distribution du module de concentration le long du canal en fonction de la fréquence.	134
4.18	Comparaison des spectres d'impédance globaux de la cellule 8 entre deux calculs différents.	134
4.19	Histogrammes des pertes de potentiel cellule par cellule	135
4.20	Évolution des tensions de quatre cellules du stack en fonction du temps.	137
4.21	Effet de l'augmentation de la résistance hydraulique sur les débits d'un circuit d'alimentation en parallèle.	137
4.22	Tension et courant du stack en fonction du temps.	141
4.23	Comparaison des impédances calculées par le modèle aux mesures du stack.	142
4.24	Étapes du processus de diagnostic de PàC par spectroscopie d'impédance.	145
A.1	Géométrie d'un canal. Les annotations correspondent aux conditions aux limites, en bleu celles relatives aux équation de Navier Stokes et en vert celles relatives à la diffusion de l'oxygène.	151
A.2	Comparaison des résultats entre la concentration calculée par le modèle simplifié A.2 et le modèle complet A.1	153
B.1	courbe de convergence de l'algorithme, associée aux résultats de la Figure 2.7(a)	156
C.1	Géométrie du modèle 1D	157
D.1	Schéma de l'électrode discrétisée. L'épaisseur de la tranche 1D est définie par la discrétisation de canal de pas $\Delta\xi_c$	163

E.1	Histogrammes de performances des trois mesures (a) m_1 , (b) m_2 et (c) m_4 . Ils sont calculés à partir du Tableau E.1	167
-----	---	-----

Liste des tableaux

1.1 Synthèse des caractéristiques des trois principales technologies de PàC.	7
1.2 Description des différents mécanismes de dégradation schématisés sur la Figure 1.8.	16
1.3 Liste des principales techniques de mesures des densités de courants dédiées aux PàC.	23
2.1 Gammes de valeurs des paramètres électrochimiques à l'anode et la cathode.	38
2.2 Valeurs des conductivités électriques en S/m pour les différents constituants d'une PEMFC	40
2.3 Gamme des tailles de pore mesurées, résultats issus de la littérature pour les GDL et la couche catalytique.	41
2.4 Paramètres de Randles identifiés sur un stack 16 cellules	48
2.5 Synthèse des avantages et inconvénients concernant les modèles électriques	51
2.6 Dimensions de la géométrie 2D, basées sur les indications de Ciureanu et al. [68].	53
2.7 Paramètres de référence utilisés dans la modélisation 2D.	57
2.8 Gradients de potentiel (V/m) moyennés sur chacun des domaines (ils sont égaux dans les deux GDL car leur conductivité est identique).	59
2.9 Résultats de l'identification des paramètres. Les chiffres entre parenthèses indiquent la variation par rapport à l'état de référence.	63
2.10 Paramètres utilisés pour la validation analytique.	71
2.11 Résultats de l'étude de maillage. L'erreur est calculée par rapport à l'impédance du cas 50/100 sur 40 fréquences.	72
2.12 Paramètres utilisés pour la présentation des résultats numériques, Figures 2.21, 2.22(a) et 2.22(b).	74
3.1 Gamme de performances de la station de conditionnement des lignes de gaz.	80
3.2 Conditions opératoires de référence.	89
3.3 Paramètres caractéristiques de la géométrie de plaque bipolaire. Calculés à partir des résultats profilométriques.	95
3.4 Valeurs des paramètres identifiés à l'issue de l'optimisation multispectre.	100
3.5 Comparaison entre la valeur des courants mesurés et ceux obtenus par le modèle après optimisation des paramètres.	100
3.6 Choix des paramètres identifiés en fonction des zones de fonctionnement.	103
3.7 Comparaison entre la valeur des courants mesurés et ceux obtenus par le modèle après optimisation des paramètres (procédure monospectre).	104
3.8 Valeurs des paramètres identifiés pour une seule cellule (n°8) à l'aide d'une optimisation monospectre.	105
4.1 Conditions opératoires des mesures de sensibilité de l'humidité relative de l'air sur les performances.	119
4.2 Conditions opératoires.	128
4.3 Paramètres identifiés sur les mesures m_0	132
4.4 Valeurs des stœchiométries en air calculées par l'outil de diagnostic pour les cellules 1 à 14.	138

4.5	Conditions opératoires de la mesure Figure 4.22.	141
4.6	Comparaison entre les valeurs de paramètres obtenues avec une anode ouverte puis bouchée à 5 et 40 A.	143
A.1	Paramètres utilisés les calculs des figures A.2(a) et A.2(b)	152
E.1	Tableau des paramètres	168

Bibliographie

- [1] **C. Darras, M. Muselli, P. Poggi, C. Voyant, J.-C. Hogue and F. Montignac.** *PV output power fluctuations smoothing : The MYRTE platform experience.* International Journal of Hydrogen Energy 37, 14015 (2012).
- [2] **Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho and X. C. Adroher.** *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells : Technology, applications, and needs on fundamental research.* Applied Energy 88, 981 (2011).
- [3] **G. Wasselynck, B. Auvity, J.-C. Olivier, D. Trichet, C. Josset and P. Maindru.** *Design and testing of a fuel cell powertrain with energy constraints.* Energy 38, 414 (2012).
- [4] **EG&G Technical Services.** *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition).* November (U.S. Department of Energy).
- [5] **V. Mehta and J. S. Cooper.** *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing.* Journal of Power Sources 114, 32 (2003).
- [6] **F. a. de Bruijn, V. a. T. Dam and G. J. M. Janssen.** *Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components.* Fuel Cells 8, 3 (2008).
- [7] **Z. Fishman, J. Hinebaugh and a. Bazylak.** *Microscale Tomography Investigations of Heterogeneous Porosity Distributions of PEMFC GDLs.* Journal of The Electrochemical Society 157, B1643 (2010).
- [8] **A. Bazylak.** *Liquid water visualization in PEM fuel cells : A review.* International Journal of Hydrogen Energy 34, 3845 (2009).
- [9] **D. Malevich, E. Halliop, B. a. Peppley, J. G. Pharoah and K. Karan.** *Investigation of Charge-Transfer and Mass-Transport Resistances in PEMFCs with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Journal of The Electrochemical Society 156, B216 (2009).
- [10] **A. Z. Weber.** *Improved modeling and understanding of diffusion-media wettability on polymer-electrolyte-fuel-cell performance.* Journal of Power Sources 195, 5292 (2010).
- [11] **A. Z. Weber and J. Newman.** *Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model.* Journal of The Electrochemical Society 150, A1008 (2003).
- [12] **T. Suzuki, S. Tsushima and S. Hirai.** *Effects of Nafion® ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method.* International Journal of Hydrogen Energy 36, 12361 (2011).
- [13] **A. Thomas.** *Transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes.* Thèse de doctorat, Lorraine (2012).
- [14] **W. Schmittinger and A. Vahidi.** *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells.* Journal of Power Sources 180, 1 (2008).
- [15] **A. LAMIBRAC.** *Etude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt.* Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2013).

- [16] **C. Lamy, D. J. Jones, C. Coutanceau, P. Brault, S. Martemianov and Y. Bultel.** *Do not forget the electrochemical characteristics of the membrane electrode assembly when designing a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack.* *Electrochimica Acta* 56, 10406 (2011).
- [17] **S. Baranton, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Roux and P. Capron.** *Alternative cathodes based on iron phthalocyanine catalysts for mini- or micro-DMFC working at room temperature.* *Electrochimica Acta* 51, 517 (2005).
- [18] **P. Brault, S. Roualdès, A. Caillard, A.-L. Thomann, J. Mathias, J. Durand, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Charles and R. Boswell.** *Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas : a short review.* *The European Physical Journal - Applied Physics* 34, 151 (2006).
- [19] **I. Gatto, F. Urbani, G. Giacoppo, O. Barbera and E. Passalacqua.** *Influence of the bolt torque on PEFC performance with different gasket materials.* *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 13043 (2011).
- [20] **M. Miller and a. Bazylak.** *A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing.* *Journal of Power Sources* 196, 601 (2011).
- [21] **K. Jiao and X. Li.** *Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells.* *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 221 (2011).
- [22] **D. Lee and J. Bae.** *Visualization of flooding in a single cell and stacks by using a newly-designed transparent PEMFC.* *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 422 (2012).
- [23] **T. Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M. Zedda and C. Agert.** *An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks.* *Journal of Power Sources* 180, 742 (2008).
- [24] **S. Cleghorn, D. Mayfield, D. Moore, J. Moore, G. Rusch, T. Sherman, N. Sisofo and U. Beuscher.** *A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation.* *Journal of Power Sources* 158, 446 (2006).
- [25] **N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy and B. Ould-Bouamama.** *Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements.* *Journal of Power Sources* 159, 905 (2006).
- [26] **C. Kunsch, P. F. Puleston, M. A. Mayosky and J. J. Moré.** *Characterization and experimental results in PEM fuel cell electrical behaviour.* *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 5876 (2010).
- [27] **X. Yuan, J. Sun, H. Wang and J. Zhang.** *AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack Part II : Individual cell impedance.* *Journal of Power Sources* 161, 929 (2006).
- [28] **X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Xu, P. Ming and B. Yi.** *AC impedance characteristics of a 2kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes.* *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 4358 (2007).
- [29] **T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld.** *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model.* *Journal of The Electrochemical Society* 138, 2334 (1991).
- [30] **D. Bernardi and M. Verbrugge.** *Mathematical model of gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte membrane fuel cell.* *AIChE Journal* 37, 1151/1163 (1991).
- [31] **N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, a. Hernandez and a. Aslanides.** *A review on PEM voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization.* *Journal of Power Sources* 183, 260 (2008).

- [32] **N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso and D. Hissel.** *A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues : Causes, consequences and diagnostic for mitigation.* Journal of Power Sources 194, 130 (2009).
- [33] **T. a. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, T. Smith, T. E. Springer and S. Gottesfeld.** *Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes.* Journal of The Electrochemical Society 140, 1041 (1993).
- [34] **T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, V. Judith and S. Gottesfeld.** *A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes.* Journal of The Electrochemical Society 140, 1981 (1993).
- [35] **A. Z. Weber and J. Newman.** *Transport in Polymer-Electrolyte Membranes II. Mathematical Model.* Journal of The Electrochemical Society 151, A311 (2004).
- [36] **A. Z. Weber and J. Newman.** *Transport in Polymer-Electrolyte Membranes III. Model Validation* pp. 326–339 (2004).
- [37] **T. Colinart.** *Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2008).
- [38] **M. Eikerling.** *Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells.* Journal of The Electrochemical Society 153, E58 (2006).
- [39] **N. Siegel, M. Ellis, D. Nelson and M. von Spakovsky.** *A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport.* Journal of Power Sources 128, 173 (2004).
- [40] **R. M. Rao, D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy and S. Choudhury.** *A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode.* Journal of Power Sources 173, 375 (2007).
- [41] **J. G. Pharoah, K. Karan and W. Sun.** *On effective transport coefficients in PEM fuel cell electrodes : Anisotropy of the porous transport layers.* Journal of Power Sources 161, 214 (2006).
- [42] **S. Litster, D. Sinton and N. Djilali.** *Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers.* Journal of Power Sources 154, 95 (2006).
- [43] **O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot and N. Mayer.** *Two-phase flow and evaporation in model fibrous media.* Journal of Power Sources 178, 258 (2008).
- [44] **Z. Liu, Z. Mao and C. Wang.** *A two dimensional partial flooding model for PEMFC.* Journal of Power Sources 158, 1229 (2006).
- [45] **F. Barbir, H. Gorgun and X. Wang.** *Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells.* Journal of Power Sources 141, 96 (2005).
- [46] **Y. Ding, R. Anderson, L. Zhang, X. Bi and D. P. Wilkinson.** *Simulations of two-phase flow distribution in communicating parallel channels for a PEM fuel cell.* International Journal of Multiphase Flow 52, 35 (2013).
- [47] **F. Gao, S. Member, B. Blunier, A. Miraoui, S. Member and A. E. Moudni.** *A Multiphysic Dynamic 1-D Model of a Stack for Real-Time Simulation.* Control 57, 1853 (2010).
- [48] **M. Le Ny, O. Chadebec, G. Cauffet, J. M. Dedulle and Y. Bultel.** *A Three Dimensional Electrical Model of PEMFC Stack.* Fuel Cells 12, 225 (2012).

- [49] **P. Rodatz, F. Büchi, C. Onder and L. Guzzella.** *Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions.* Journal of Power Sources 128, 208 (2004).
- [50] **J. Wu, X. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. Martin and J. Zhang.** *Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part I Electrochemical techniques.* International Journal of Hydrogen Energy 33, 1735 (2008).
- [51] **J. Wu, X. Ziyuan, H. Wang, M. Blanco, J. Martin and J. Zhang.** *Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part II Physical/chemical methods.* International Journal of Hydrogen Energy 33, 1747 (2008).
- [52] **J. Gagliardo, J. Owejan, T. Trabold and T. Tighe.** *Neutron radiography characterization of an operating proton exchange membrane fuel cell with localized current distribution measurements.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 605, 115 (2009).
- [53] **J. Bedet, P. Mutzenhardt, D. Canet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyne and D. Stemmelen.** *Étude du comportement de l'eau dans une pile à combustible à membrane échangeuse d'ions (PEMFC) ; : étude par {RMN} et {IRM}.* Comptes Rendus Chimie 11, 465 (2008).
- [54] **K. Tüber, D. Pócza and C. Hebling.** *Visualization of water buildup in the cathode of a transparent {PEM} fuel cell.* Journal of Power Sources 124, 403 (2003).
- [55] **J. Chen and B. Zhou.** *Diagnosis of PEM fuel cell stack dynamic behaviors.* Journal of Power Sources 177, 83 (2008).
- [56] **S. A. Freunberger, M. Reum, J. Evertz, A. Wokaun and F. N. Büchi.** *Measuring the Current Distribution in PEFCs with Sub-Millimeter Resolution PART I.* Journal of The Electrochemical Society 153, A2158 (2006).
- [57] **D. Candusso, B. Bador and E. Rulli.** *Determination of current density distribution in proton exchange membrane fuel cells.* The European Physical Journal - Applied Physics 74, 67 (2004).
- [58] **J. Stumper, S. Campbell, D. Wilkinson, M. Johnson and M. Davis.** *Methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells.* Electrochimica Acta 43, 3773 (1998).
- [59] **M. Noponen.** *Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC.* Journal of Power Sources 106, 304 (2002).
- [60] **M. M. Mench, C. Y. Wang and M. Ishikawa.** *In Situ Current Distribution Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells.* Journal of The Electrochemical Society 150, A1052 (2003).
- [61] **C. Wieser, A. Helmbold and E. Gulzow.** *A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells.* Journal of Applied Electrochemistry pp. 803–807 (2000).
- [62] **M. Schulze, E. Gülzow, S. Schönbauer, T. Knöri and R. Reissner.** *Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks.* Journal of Power Sources 173, 19 (2007).
- [63] **M. Geske, M. Heuer, G. Heideck and Z. A. Styczynski.** *Current Density Distribution Mapping in PEM Fuel Cells as An Instrument for Operational Measurements.* Energies 3, 770 (2010).
- [64] **K. Hauer, R. Potthast, T. Wuster and D. Stolten.** *Magnetotomography a new method for analysing fuel cell performance and quality.* Journal of Power Sources 143, 67 (2005).

- [65] **N. Wagner.** *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a . c . impedance spectroscopy* pp. 859–863 (2002).
- [66] **X. Yuan, H. Wang, J. Colinsun and J. Zhang.** *AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis. A review.* International Journal of Hydrogen Energy 32, 4365 (2007).
- [67] **J.-M. Le Canut, R. M. Abouatallah and D. a. Harrington.** *Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Journal of The Electrochemical Society 153, A857 (2006).
- [68] **M. Ciureanu and R. Roberge.** *Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells . Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes.* Journal of Physical Chemistry B 105, 3531 (2001).
- [69] **W. Mérida, D. Harrington, J. Le Canut and G. McLean.** *Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy.* Journal of Power Sources 161, 264 (2006).
- [70] **X. Yuan, J. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang and D. P. Wilkinson.** *AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack Part I : Stack impedance.* Journal of Power Sources 161, 920 (2006).
- [71] **S. M. Rezaei Niya and M. Hoorfar.** *Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review.* Journal of Power Sources 240, 281 (2013).
- [72] **I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun and G. G. Scherer.** *Oscillations in Gas Channels. Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs.* Journal of The Electrochemical Society 154, B383 (2007).
- [73] **I. a. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun and G. G. Scherer.** *Oscillations in Gas Channels. II. Unraveling the Characteristics of the Low Frequency Loop in Air-Fed PEFC Impedance Spectra.* Journal of The Electrochemical Society 154, B770 (2007).
- [74] **N. Zamel, A. Bhattarai and D. Gerteisen.** *Effect of local perturbation on electrochemical impedance spectroscopy of PEM fuel cells – Understanding the characteristics.* In *FDFC 2013* (Karlsruhe, 2013), pp. 1–5.
- [75] **O. Raillière.** *Modélisation et caractérisation de piles à combustible et électrolyseur type PEM.* Thèse de doctorat, Toulouse (2011).
- [76] **V. Phlippoteau.** *Outils et Méthodes pour le diagnostic d'un état de santé d'une pile à combustible.* Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [77] **Fontès Guillaume.** *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques.* Thèse de doctorat (2005).
- [78] **S. Rodat, S. Sailler, F. Druart, P.-X. Thivel, Y. Bultel and P. Ozil.** *EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack.* Journal of Applied Electrochemistry 40, 911 (2009).
- [79] **I. Sadli.** *Modelisation par impedance d une pile a combustible pem pour utilisation en électronique de puissance.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2006).
- [80] **G. Fontes and C. Turpin.** *Bond Graph model of a PEM fuel cell.* Journal of Power Sources 156, 100 (2006).

- [81] **M. Boilot.** *Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM.* Thèse de doctorat (2005).
- [82] **J. E. B. Randles.** *Kinetics of rapid electrode reactions.* Discuss. Faraday Soc. 1, 11 (1947).
- [83] **J. S. Yi and T.-w. Song.** *Performance Characterization of PEM Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy : I. Model-Based Analysis.* Journal of the Electrochemical Society 160, F141 (2012).
- [84] **M. Eikerling and A. Kornyshev.** *Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells.* Journal of Electroanalytical Chemistry 475, 107 (1999).
- [85] **N. Y. Steiner, D. Candusso, D. Hissel and P. Moçoteguy.** *Model-based diagnosis for proton exchange membrane fuel cells.* Mathematics and Computers in Simulation 81, 158 (2010).
- [86] **T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson and S. Gottesfeld.** *Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy.* Journal of The Electrochemical Society 143, 587 (1996).
- [87] **Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil and R. Durand.** *Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes : diffusion , ohmic drop effects and multistep reactions* 527 (2002).
- [88] **J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond and E. Siebert.** *Modelling of dc and ac responses of a planar mixed conducting oxygen electrode.* Solid State Ionics 176, 235 (2005).
- [89] **M. Bautista, Y. Bultel and P. Ozil.** *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell d.c. and a.c. Solutions.* Trans. IChemE, Part A 82, 907 (2004).
- [90] **J. Mainka.** *Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations.* Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy 1 (2011).
- [91] **A. A. Kulikovskiy.** *A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes.* Journal of the Electrochemical Society 159, F294 (2012).
- [92] **G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas and S. Didierjean.** *A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel : On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve.* Electrochimica Acta 83, 13 (2012).
- [93] **Y. Bultel, J. Deseure and M. Le Ny.** *Fuel Cell Physical Modelling : A Diagnosis Tool.* In *FDFC 2013* (Karlsruhe, 2013), volume 145.
- [94] **M. Le Ny.** *Diagnostic non invasif de piles à combustible par mesure du champ magnétique proche.* Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2012).
- [95] **S. Chupin, T. Colinart, S. Didierjean, Y. Dubé, K. Agbossou, G. Maranzana and O. Lottin.** *Numerical investigation of the impact of gas and cooling flow configurations on current and water distributions in a polymer membrane fuel cell through a pseudo-two-dimensional diphasic model.* Journal of Power Sources 195, 5213 (2010).
- [96] **M. Boudella.** *La pile à combustible* (Dunod, 2007).
- [97] **C. H. Hamann, H. Andrew and W. Vielstich.** *Electrochemistry* (Wiley-VCH, 2007).
- [98] **S. Litster and G. McLean.** *PEM fuel cell electrodes.* Journal of Power Sources 130, 61 (2004).
- [99] **L. Blomen and M. Mugerwa.** *Fuel cell systems* (1993), plenum pre edition.

- [100] **J. Ramousse**. *Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*. Thèse de doctorat, Lorraine (2005).
- [101] **F. Barbir**. *PEM Fuel Cells : Theory and Practice* (A, Elsevier, 2005).
- [102] **S. a. Vilekar and R. Datta**. *The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources* 195, 2241 (2010).
- [103] **J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean and D. Maillet**. *Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell*. *Journal of Power Sources* 145, 416 (2005).
- [104] **O. Herrera, D. Wilkinson and W. Mérida**. *Anode and cathode overpotentials and temperature profiles in a PEMFC*. *Journal of Power Sources* 198, 132 (2012).
- [105] **T. E. Springer and I. D. Raistrick**. *Electrical Impedance of a Pore Wall for the Flooded- Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes* 136, 1594 (1989).
- [106] **R. Krishna and J. A. Wesselingh**. *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. *Chemical Engineering Science* 52, 861 (1997).
- [107] **E. Kumbur, K. Sharp and M. Mench**. *Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel*. *Journal of Power Sources* 161, 333 (2006).
- [108] **V. Mulone and K. Karan**. *Analysis of capillary flow driven model for water transport in PEFC cathode catalyst layer : Consideration of mixed wettability and pore size distribution*. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 558 (2013).
- [109] **A.-J. Kadjo, P. Brault, A. Caillard, C. Coutanceau, J.-P. Garnier and S. Martemianov**. *Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation*. *Journal of Power Sources* 172, 613 (2007).
- [110] **A. Kazim, H. T. Liu and P. Forges**. *Modelling of performance of PEM fuel cells with conventional and interdigitated flow fields*. *Journal of Applied Electrochemistry* pp. 1409–1416 (1999).
- [111] **G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas and S. Didierjean**. *A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel : On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve*. *Electrochimica Acta* 83, 13 (2012).
- [112] **M. Eikerling and A. Kornyshev**. *Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 453, 89 (1998).
- [113] **S. Chevalier, D. Trichet, B. Auvity, J.-c. Olivier, C. Josset and M. Machmoum**. *Multiphysics DC and AC models of a PEMFC for the detection of degraded cell parameters*. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 11609 (2013).
- [114] **D. Gerteisen, W. Mérida, T. Kurz, P. Lupotto, M. Schwager and C. Hebling**. *Spatially Resolved Voltage, Current and Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements*. *Fuel Cells* 11, 339 (2011).
- [115] **S. Chupin**. *Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2009).
- [116] **M. Zeidan**. *Etude expérimentale et modélisation d'une micropile à combustible à respiration*. Thèse de doctorat, Toulouse (2011).

- [117] **M. Hinaje, I. Sadli, J. Martin, P. Thounthong, S. Rae and B. Davat.** *Online humidification diagnosis of a PEMFC using a static DC – DC converter.* International Journal of Hydrogen Energy 34, 2718 (2009).
- [118] *fuel cell technologies - part 7-1 : single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell (pefc).* Rapport technique, International Electrotechnical Commission (2010).
- [119] **J.-M. Le Canut, R. Latham, W. Mérida and D. a. Harrington.** *Impedance study of membrane dehydration and compression in proton exchange membrane fuel cells.* Journal of Power Sources 192, 457 (2009).
- [120] **S. Cruz-Manzo, R. Chen and P. Rama.** *Study of current distribution and oxygen diffusion in the fuel cell cathode catalyst layer through electrochemical impedance spectroscopy.* International Journal of Hydrogen Energy 38, 1702 (2013).
- [121] **R. Eberhart and J. Kennedy.** *A new optimizer using particle swarm theory.* In *MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science* (Ieee, 1995), pp. 39–43.
- [122] **G. Berthiau and P. Siarry.** *Etat de l'art des méthodes d'"optimisation globale".* RAIRO Operations Research 35, 329 (2001).
- [123] **C. Lagarias, Jeffrey, A. Reeds, James, H. Wright, Margaret and E. Wright, Paul.** *Convergence properties of the nelder–mead simplex method in low dimensions.* SIAM Journal on Optimization 9, 112 (1998).
- [124] **K. A. Woodbury.** *Inverse Engineering Handbook* (CRC PRESS, 2003).
- [125] **C. Min, Y. He, X. Liu, B. Yin, W. Jiang and W. Tao.** *Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation.* Journal of Power Sources 160, 374 (2006).
- [126] **D. Gerteisen, N. Zamel, C. Sadeler, F. Geiger, V. Ludwig and C. Hebling.** *Effect of operating conditions on current density distribution and high frequency resistance in a segmented PEM fuel cell.* International Journal of Hydrogen Energy 37, 7736 (2012).
- [127] **T. Abe, H. Shima, K. Watanabe and Y. Ito.** *Study of PEFCs by AC Impedance, Current Interrupt, and Dew Point Measurements.* Journal of The Electrochemical Society 151, A101 (2004).
- [128] **T. J. Freire and E. R. Gonzalez.** *Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells.* Journal of Electroanalytical Chemistry 503, 57 (2001).
- [129] **H. Yu and C. Ziegler.** *Transient Behavior of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell under Dry Operation.* Journal of The Electrochemical Society 153, A570 (2006).
- [130] **J. Hou.** *A study on polarization hysteresis in PEM fuel cells by galvanostatic step sweep.* International Journal of Hydrogen Energy 36, 7199 (2011).
- [131] **F. Buaud, D. Lelandais and B. Auvity.** *Evidence of a non-dimensional parameter controlling the flooding of PEMFC stack.* International Journal of Hydrogen Energy 33, 2765 (2008).
- [132] **Y. Yoon.** *Current distribution in a single cell of PEMFC.* Journal of Power Sources 118, 193 (2003).

Thèse de Doctorat

Stéphane CHEVALIER

**Modélisation multiphysique de l'impédance des piles à combustible PEM.
Application au diagnostic de stack par spectroscopie.**

**Multiphysics modelling of PEM fuel cell impedance applied to stack diagnosis
by E.I.S..**

Résumé

L'un des verrous au développement industriel des piles à combustible PEM reste la fiabilité de leurs performances dans le temps. La réponse à cette problématique passe par la mise en place de méthodes de diagnostic performantes telle que la spectroscopie d'impédance.

Les travaux reportés dans cette thèse présentent le développement d'un outil de diagnostic. Une station de test de 2,4kW est mise en place afin de permettre des mesures par E.I.S. sous différentes conditions opératoires. Un stack de 400 W, composé de 16 cellules, est instrumenté. Les réponses fréquentielles de chacune des cellules sont analysées par une modélisation pseudo 2D originale, basée sur les équations physiques du transport et du transfert de charges et d'espèces. Les calculs réalisés sont validés expérimentalement, et des paramètres physiques caractérisant le fonctionnement de la pile sont déduits. Ils sont utilisés pour déterminer (i) l'état de santé de chacune des cellules du stack et (ii) la contribution de différents phénomènes aux pertes de potentiels mesurées.

Basé sur cet outil de diagnostic, il est possible de détecter une sous-alimentation en air de certaines cellules avant la chute critique des performances. L'apparition d'hétérogénéités de fonctionnement entre les différentes cellules du stack est observée et quantifiée. Enfin, la cohabitation de conditions de noyage et d'assèchement au sein du stack a pu être mise en évidence.

Mots clés

Pile à combustible PEM, Stack, Modélisations multiphysiques, Mesures par spectroscopie d'impédance, Diagnostic.

Abstract

The PEM fuel cell commercial industrialization is still hampered due to some reliability issues. Their performances are mainly affected by a poor water management. Hence, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is used to characterise the PEMFC state-of-health and to prevent these degradations.

In the present work, a diagnostic tool has been developed. A PEMFC test station, up to 2,4 kW, has been designed to run EIS experiments under controlled operating conditions (pressure, reactants mass flow rate, temperature and hygrometry). A 400 W electrical output stack (16 cells) is used where every cell is monitored. Cell impedance measurements are analysed thanks to an original pseudo 2D modelling based on fundamental fuel cell equations describing charges and species transport, electrochemical reactions. The computed cell frequency response is fitted on impedance measurement and intrinsic physical fuel cell parameters are identified. These parameters are then used to determine the stack state-of-health cell by cell and to discriminate the contribution of each phenomenon on cell degradations.

The developed diagnostic tool is able to detect oxygen starvation due to cell flooding before it gets critical. Moreover, it has been shown that stack flooding conditions lead to cell heterogeneities where cell flooding and drying may appear at the same time through the stack.

Key Words

PEM Fuel Cell, Stack, Multiphysic modelling, Diagnostic, Electrochemical impedance spectroscopy (E.I.S.) measurements.